

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ТЕПЛОФИЗИКИ ИМ. С.С. КУТАТЕЛАДЗЕ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИТ СО РАН)

На правах рукописи

БОЙКО ЕВГЕНИЙ ВИКТОРОВИЧ

**ТЕРМОАКУСТИКА ГРАФЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ  
И ВЛИЯНИЕ ГРАФЕНОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ТЕПЛООТДАЧУ**

1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Смовж Дмитрий Владимирович

Новосибирск – 2025

# Оглавление

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                                               | 4  |
| ГЛАВА 1. ОБЗОР НАУЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....                                                                      | 10 |
| 1.1 Защитные свойства графена .....                                                                          | 10 |
| 1.2 Нагревательные элементы на основе графена .....                                                          | 12 |
| 1.3 Термоакустика .....                                                                                      | 13 |
| 1.3.1 Металлические плёнки и нанопроволоки .....                                                             | 16 |
| 1.3.2 Полимеры .....                                                                                         | 17 |
| 1.3.3 Углеродные нанотрубки .....                                                                            | 18 |
| 1.3.4 Графен.....                                                                                            | 21 |
| 1.4 Модели термоакустики .....                                                                               | 27 |
| 1.5 Заключение к Главе 1 .....                                                                               | 32 |
| ГЛАВА 2. СИНТЕЗ ГРАФЕНА И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОБРАЗЦОВ .....                                                      | 34 |
| 2.1 Синтез графена на плоских подложках .....                                                                | 34 |
| 2.2 Синтез графена на массивных образцах .....                                                               | 35 |
| 2.3 Характеризация образцов .....                                                                            | 35 |
| 2.4 Создание композитов .....                                                                                | 38 |
| 2.4.1 Композиты графен – полимер .....                                                                       | 38 |
| 2.4.2 Композиты графен – стекло .....                                                                        | 39 |
| 2.5 Заключение к Главе 2 .....                                                                               | 40 |
| ГЛАВА 3. ЛУЧИСТО-КОНВЕКТИВНАЯ ТЕПЛООТДАЧА С ПОВЕРХНОСТИ<br>МЕДНОГО ЦИЛИНДРА В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ .....         | 41 |
| 3.1 Постановка эксперимента .....                                                                            | 42 |
| 3.2 Энергетический баланс и степень черноты поверхности медных<br>цилиндров с различным типом покрытия ..... | 44 |

|                                                                                       |                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3                                                                                   | Заключение к Главе 3 .....                                                                                                                                    | 56 |
| ГЛАВА 4. ТЕОРИЯ ТЕРМОАКУСТИКИ И ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ В ГРАФЕНОВОМ ПОКРЫТИИ..... |                                                                                                                                                               |    |
|                                                                                       |                                                                                                                                                               | 57 |
| 4.1                                                                                   | Явление термоакустики и способы возбуждения термоакустических преобразователей .....                                                                          | 57 |
| 4.2                                                                                   | Модель Дашевского .....                                                                                                                                       | 59 |
| 4.3                                                                                   | Эффективность термоакустического преобразователя .....                                                                                                        | 66 |
| 4.4                                                                                   | Температурное распределение в кристаллах графена .....                                                                                                        | 67 |
| 4.5                                                                                   | Заключение к Главе 4 .....                                                                                                                                    | 70 |
| ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОАКУСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА .....              |                                                                                                                                                               |    |
|                                                                                       |                                                                                                                                                               | 71 |
| 5.1                                                                                   | Оценка вклада механических колебаний термоакустического преобразователя в интенсивность формируемого звукового поля с помощью атомно-силовой микроскопии..... | 72 |
| 5.2                                                                                   | Исследование влияния неравномерного прогрева кристаллов графена на генерируемое звуковое поле .....                                                           | 77 |
| 5.3                                                                                   | Теоретический предел интенсивности звука для полимер-графеновых термофонов.....                                                                               | 82 |
| 5.4                                                                                   | Заключение к Главе 5 .....                                                                                                                                    | 84 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....                                                                      |                                                                                                                                                               | 86 |
| БЛАГОДАРНОСТИ.....                                                                    |                                                                                                                                                               | 88 |
| СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СОКРАЩЕНИЙ И СИМВОЛОВ .....                              |                                                                                                                                                               | 89 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....                                                               |                                                                                                                                                               | 93 |

## Введение

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. Еще одними преимуществами графена являются его газонепроницаемость, а также высокая устойчивость к агрессивным средам. За счет этого графен может использоваться как в качестве самостоятельного устойчивого к различным атмосферам нагревателя, 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 [1]). 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. В работе [2] показано, что при протекании электрического тока через поликристаллическую плёнку графена возникает неравномерное 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 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: 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 объектов. 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 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.

В соответствии с поставленными целями необходимо было решить следующие **задачи**:

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**

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

Используя теоретическую модель [3], 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 низкой степени черноты поверхности металлических объектов благодаря графеновым покрытиям позволяет снижать энергетические потери при лучистом теплообмене, что имеет значение для разработки энергоэффективных технологий. Результаты исследования термоакустического эффекта в графеновых композитах демонстрируют их 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.

### **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.

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 теме работы. Описаны защитные свойства графена, использование его в качестве нагревательных элементов, 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 выращивания графенового покрытия, а также методы характеристики образцов. Для синтеза графена использовался метод химического осаждения из газовой фазы. Рост графена происходил на медной каталитической подложке в атмосфере метана при температуре 1075 °С. Анализ структуры слоёв производился с помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния света. Кристаллографическая структура медной подложки определялась с помощью метода дифракции отраженных электронов (EBSD). Также описан разработанный способ переноса графенового покрытия на полимерные и стеклянные подложки.

В **третьей главе** представлены результаты исследований лучисто-конвективной теплоотдачи в окружающую среду от медных цилиндров с чистой поверхностью и поверхностью, покрытой поликристаллической графеновой плёнкой.

В **четвертой главе** представлен анализ теоретических моделей термоакустического эффекта. Описаны особенности генерации термоакустического излучения, термоакустическая модель Дашевского и проведен расчёт КПД термоакустического преобразователя с учетом особенностей распределения температуры и градиентов температуры в кристаллах графена.



В **пятой главе** представлены экспериментальные результаты о механических колебаниях поверхности термоакустических преобразователей, оценен вклад в общую интенсивность формируемого звука, проведена апробация термоакустической модели и описаны результаты расчета звукового поля вблизи поверхности графенового покрытия с учетом неравномерности полей температуры.

В **заключении** подведены итоги диссертационной работы и приведены основные результаты.

По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ: 5 статей в рецензируемых журналах, 10 статей в сборниках материалов конференций. По результатам работы получены 4 патента.

# Глава 1. Обзор научной литературы

## 1.1 Защитные свойства графена

Графен, представляющий собой двухмерный атомарный слой атомов углерода, обладает рядом исключительных свойств, в том числе высокой химической стойкостью и механической прочностью, что делает его перспективным материалом для использования в качестве защитного покрытия. Защитные покрытия на основе графена показали свою эффективность в предотвращении коррозии и увеличении долговечности металлических поверхностей. Исследования показывают, что однослойное или многослойное покрытие из графена может значительно улучшить устойчивость металлов к коррозии, снижая её скорость до двух порядков [4]. Графен используется как антикоррозионное покрытие благодаря своей непроницаемости для газов и жидкостей [5]. Он образует барьер для агрессивных сред, предотвращая контакт кислорода и воды с поверхностью металлов, что значительно замедляет процессы окисления. В частности, графеновые покрытия, полученные методом химического осаждения из газовой фазы, продемонстрировали высокую эффективность в защите металлов, таких как медь и никель, от коррозии [6]. Авторы работы [6] продемонстрировали способность графеновых покрытий, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, защищать поверхности меди и медно-никелевых сплавов от окисления в различных условиях (в воздухе при заданной температуре или в перекиси водорода). В целом, исследования показали, что графеновые покрытия действуют как барьеры от диффузии ионов, при этом данные покрытия являются инертными к химической активности агрессивных растворов. На основе изображений, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии, не было замечено видимых изменений на покрытой поверхности после воздействия агрессивной среды; окисление наблюдалось только на границах зерен или кромках: при использовании поликристаллического графенового покрытия молекулы кислорода могут диффундировать к поверхности металла через границы между кристаллами графена или другие места, где наблюдается повышенная концентрация дефектов, однако бездефектный монокристалл графена непроницаем для газов. Измерения потенциодинамической поляризации, проведенные Сингхом Раманом, показали, что нанесение графеновых слоев на медную подложку уменьшило скорость коррозии на два порядка, тем самым снизив окисление меди [7].

Другие исследователи [8] изучали влияние механического переноса графеновых слоев, выращенных методом CVD, на антикоррозионные свойства. Графеновые слои были перенесены с медной подложки на никелевую поверхность. Результаты показали, что один

слой графена незначительно снижал скорость коррозии. Это объяснялось многочисленными дефектами, возникшими в процессе переноса графенового слоя. Однако наличие двух или больше слоев графена значительно улучшало защитные свойства.

В работе [4] авторы провели исследование, чтобы выяснить, насколько долговечной является защита от коррозии, которую обеспечивают графеновые покрытия. В данном эксперименте графен был выращен на меди с использованием метода химического осаждения из газовой фазы, и, с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света, было установлено, что покрытие состоит из нескольких слоев графена. Для оценки коррозионной защиты использовались методы потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии. Эксперимент с потенциодинамической поляризацией многослойного графенового покрытия и чистой меди после 1 часа погружения в раствор NaCl показал, что плотность анодного и катодного тока у меди с графеновым покрытием была почти в пять раз ниже, чем у чистой меди. Это свидетельствует о том, что многослойное графеновое покрытие значительно снижает скорость растворения меди. Коррозионный потенциал  $E_{\text{corr}}$  для меди с графеновым покрытием был на 30 мВ выше, чем у чистой меди. Поскольку  $E_{\text{corr}}$  является показателем устойчивости к коррозии, его положительный сдвиг говорит о высокой защитной способности графенового покрытия. Хотя снижение плотности анодного и катодного токов в этом исследовании было менее значительным чем в работе Сингха Рамана и др. [7] полученные данные подтверждают потенциал графена как антикоррозионного покрытия. Несмотря на то, что в этом исследовании графен показал меньшую стойкость к коррозии по сравнению с предыдущими работами [7], основным результатом является исключительная долговечность защиты от коррозии. В работе [4] были представлены результаты электрохимической импедансной спектроскопии для сравнения коррозионной стойкости графеновых и чистых образцов меди в растворе NaCl. Защита меди не изменилась даже после 386 часов воздействия агрессивного раствора. Это является первым свидетельством того, что длительное воздействие хлоридной среды не привело к значительной деградации защитных свойств графенового покрытия.

В исследовании Шривера [9] было показано, что в долгосрочной перспективе графеновое покрытие на меди демонстрирует худшую стойкость к окислению и коррозии по сравнению с чистой медью. Однако в его исследовании также отмечено наличие большого количества дефектов в покрытии. На участках, где покрытие оставалось неповрежденным, оно продолжало эффективно защищать медь от коррозии на протяжении длительного времени.

## 1.2 Нагревательные элементы на основе графена

Помимо защитных свойств, графен, благодаря своей высокой теплопроводности и малой теплоёмкости, считается многообещающим материалом для гибких электронагревателей.

Гибкие электронагреватели вызывают все больший интерес благодаря широкому спектру применений в носимой электронике, включая одежду с подогревом и гибкие нагреватели для медицинских устройств [10]. Традиционные электронагревательные материалы, такие как сплавы на основе феррохрома (FeCr) или оксида индия-олова, обладают рядом недостатков: они жесткие и имеют низкий КПД нагрева [11]. Оксид индия-олова (ITO) широко используется в коммерческих продуктах благодаря высокой прозрачности и проводимости. Однако ограниченные запасы индия и, как следствие, его дорогое производство, а также хрупкость — всё это ограничивает его широкое применение [12] при создании гибких устройств. По этой причине исследуется множество альтернативных материалов, способных заменить ITO [12]. Среди них перспективным вариантом являются металлические наноструктуры [13]. Нагреватели на их основе имеют низкое удельное сопротивление, что позволяет им работать при низких напряжениях. Однако у нагревателей на основе металлических нанопроволок также есть недостатки: низкое напряжение пробоя, высокое контактное сопротивление между нанопроволоками, также плохая адгезия к пластиковым подложкам и слабая устойчивость к агрессивным средам — всё это накладывает ряд ограничений при использовании металлических нанопроволок в коммерческих устройствах [14 – 20].

Ряд исследований подчеркивает потенциал использования графена в этой области. Например, в работе [21] показано, что гибкая нанокомпозитная бумага на основе графена может быть использована для создания высокоэффективных и гибких джоулевых нагревателей. Представленное в работе устройство имело размеры 4x4 см и толщину 200 мкм; температура поверхности достигала более 80 °C при мощности 78 Вт (напряжение составляло 7 В), что указывает на большой потенциал в области термотерапии и персонального терморегулирования. Представленная авторами технология может обеспечить относительно простой способ изготовления микроструктурированных композитов для различных электронных устройств. В другом исследовании рассмотрены печатные чернила на основе графена, которые отлично подходят для гибкой электроники [22]. Также в работе [23] обсуждается создание высокопроизводительных гибких нагревателей на основе графена с частицами серебра, которые могут быть интегрированы в носимые устройства. При смешивании серебряных частиц с графеном омическое сопротивление слоя снижается с 481.1 Ом кв<sup>-1</sup> до 158.7 Ом кв<sup>-1</sup>. Описанное устройство при

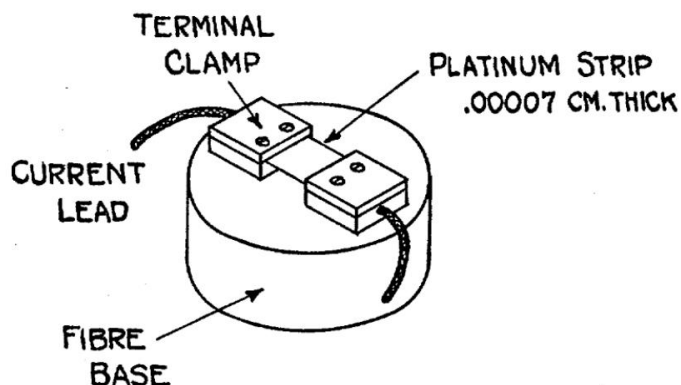
приложенном напряжении 18 В нагревается до 220 °С в течение 5 с. Это подтверждает перспективность графена для разработки гибких электронагревателей. Более того, благодаря экстремально малой теплоёмкости и химической стойкости к окислению графен является идеальным кандидатом в области термоакустических преобразователей — нагревательных устройств, способных нагреваться и остывать с высокой частотой (характерные частоты работы подобных устройств лежат в диапазоне от 0.5 кГц — 1 МГц).

### 1.3 Термоакустика

Термоакустический эффект, или явление преобразования тепла в звук, был открыт более 150 лет назад, и, пожалуй, каждый человек не единожды сталкивался с различными формами данного явления. Одними из наиболее знакомых примеров являются раскаты грома во время удара молнии или треск при электрическом разряде. Резкое повышение температуры окружающего воздуха в этих двух явлениях приводит к возникновению скачка давления, что в конце концов приводит к возникновению звуковой волны. Однако нам не обязательно иметь дело с электрическими разрядами, чтобы иметь возможность исследовать эффект термоакустики. Впервые подобный эффект был замечен мастерами-стеклодувами: иногда трубка, один из концов которой был запаян и раскалён, генерировала звук. Впоследствии данный эффект был изучен и описан в 1850 году немецким учёным Карлом Сондхауссом [24], после чего такие трубки стали называть трубками Сондхаусса. Принцип работы трубки заключается в следующем: на первом этапе воздух попадает в горячую зону трубки, происходит его нагрев и, соответственно, локально возрастает давление. За счёт высокого давления воздух перемещается в холодную зону, находящуюся у открытого конца трубки. По мере отдачи тепла воздух выходит за её пределы, на короткое время сжимая атмосферу, что в конечном итоге и формирует акустическую волну. После этого вследствие воздействия атмосферного давления, воздух заходит обратно в трубку и процесс начинается заново.

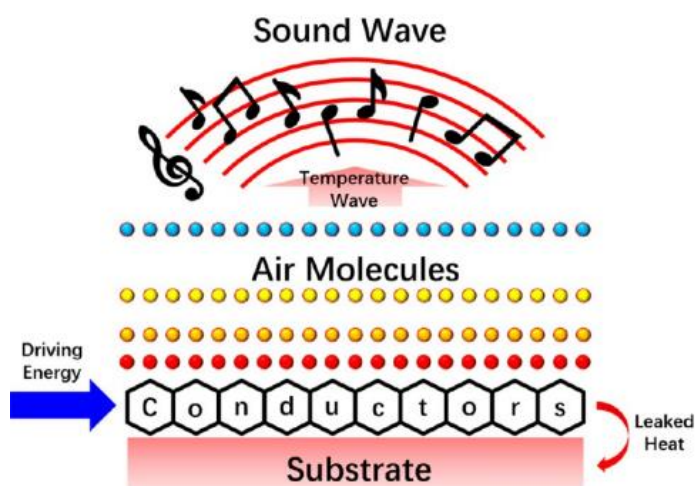
Также, в одних из самых первых опытах по генерации звука с помощью тепла использовалась раскалённая металлическая сетка, помещенная в стеклянную трубку, открытую с обеих сторон, в отличие от трубки Сондхаусса [25]. Воздух вблизи сетки нагревался, формируя конвективный поток, сетка охлаждалась, поток воздуха ослабевал, сетка вновь нагревалась и процесс повторялся снова. Подобная автоколебательная система может производить довольно громкий звук, из-за чего Петрус Леонардус Рийке, голландский учёный, открывший в 1859 году подобный способ использования тепла для генерации звука, неоднократно получал жалобы на шум от сотрудников соседних лабораторий Лейденского университета.

В дальнейшем термоакустический эффект был обнаружен при нагреве тонких металлических нитей и плёнок. Прототипом современных термоакустических преобразователей можно считать «термофон», созданный в 1917 году Х.Д. Арнольдом и И.Б. Крэндаллом [26], работавшим в исследовательской лаборатории American Telephone and Telegraph Co. и Western Electric Company, Inc., позже ставшей Лабораторией Белла, и заметившим, что подача переменного электрического тока через тонкую проводящую плёнку может производить звуки, а сама плёнка действовать как динамик — **рисунок 1.1**.



**Рисунок 1.1** — Платиновый термоакустический преобразователь Арнольда и Крэндалла [26]

Пропуская через 700 нм плёнку платины переменный электрический ток, прилегающий слой воздуха периодически нагревается и расширяется, формируя звуковую волну — **рисунок 1.2**.



**Рисунок 1.2** — Принцип работы термоакустического преобразователя [27]

Также Арнольдом и Крэндаллом была произведена попытка сформировать теорию, описывающую термоакустический эффект, в рамках которой был введён коэффициент  $\gamma$ , численно равный произведению толщины плёнки на её удельную теплоёмкость и отражающий эффективность термоакустического преобразователя: чем ниже данный коэффициент, тем выше КПД устройства. Впоследствии, в 1922 году, работа Арнольда и Крэндалла получила дальнейшее развитие в экспериментах Эдварда К. Венте [28], который

исследовал явление термоакустики в металлических плёнках с различной геометрией и в разных газовых средах.

Термоакустические преобразователи, обладая в то время низкой мощностью и довольно узким диапазоном звучания, не смогли привлечь к себе большое внимание и уступили место механическим, пьезоэлектрическим, а также электростатическим динамикам. Однако в 1999 году, с выходом в свет публикации «Термически индуцированное ультразвуковое излучение из пористого кремния» [29] в журнале Nature, интерес к термоакустическим системам вновь начал набирать обороты. Группа японских учёных в данной работе, провели исследование процесса генерации ультразвукового излучения при теплообмене с воздушной средой пористого кремния, покрытого тонким слоем (30 нм) алюминия. Изготовленный ими прототип термоакустического преобразователя позволял получать акустическое давление в 0.1 Па (74 дБ, расстояние – 3.5 см) при потребляемой мощности 1 Вт/см<sup>2</sup> и демонстрировал равномерную амплитудно-частотную характеристику вплоть до 100 кГц.

С развитием материаловедения, а также теоретических моделей, термоакустические преобразователи претерпели значительные улучшения. Одним из значимых моментов в истории их развития является применение и исследование углеродных нанотрубок в качестве токопроводящего покрытия, что было представлено в 2008 году китайскими учёными в работе [30]. Уровень звукового давления, полученный с помощью их устройства, достигал 100 дБ на расстоянии – 5 см и мощности 0.3 Вт/см<sup>2</sup>, толщина плёнки из углеродных нанотрубок составляла 50 нм. Однако помимо высокой громкости, данный термоакустический преобразователь отличался от всех своих предшественников тем, что был прозрачным, гибким и способным выдерживать небольшие растяжения. Помимо достижения примечательных технических характеристик, авторами была усовершенствована теория Арнольда и Крэндалла: был введен характеристический коэффициент HCPUA (heat capacity per unit area – удельная теплоёмкость на единицу площади) или  $c_s$ , играющий важную роль при проектировании термоакустических преобразователей. Сам коэффициент вычисляется следующим образом:

$$c_s = d \cdot \rho \cdot c, \quad (1.1)$$

где  $d$  – толщина токопроводящего слоя,  $\rho$  – плотность вещества,  $c$  – удельная теплоёмкость материала токопроводящего слоя.

Уровень звукового давления обратно пропорционален данному коэффициенту, и, таким образом, чем толще покрытие, тем хуже эффективность устройства. Именно по этой причине платиновая плёнка, использованная в работе Арнольда и Крэндалла, толщиной в 700 нм была недостаточно хороша для генерации звука. Чем выше данный коэффициент,

тем меньше тепла поступает в прилегающий воздушный слой и тем ниже уровень звукового давления. В то же время, с уменьшением толщины возрастает электрическое сопротивление материала токопроводящего слоя, что, в свою очередь, напрямую влияет на выделяемую тепловую энергию, и, следовательно, на интенсивность звука. По этой причине термоакустические эксперименты с тончайшими платиновыми нитями, проводившиеся за несколько десятилетий до опытов Арнольда и Крэндалла, показывали посредственные результаты [31]. Возможность изготовления на основе углеродных нанотрубок тонкоплёночных термоакустических преобразователей любой формы с последующим размещением на любых поверхностях ещё сильнее подстегнула исследователей со всего мира двигаться в этом направлении. Количество исследований увеличивалось и поэтому в настоящее время в качестве источников термоакустического излучения используются самые различные материалы: начиная от медных [32], алюминиевых [33], серебряных [34], золотых нанопроволок [35] и заканчивая вольфрамовыми плёнками [36], углеродными нанотрубками, графеновыми материалами — восстановленным оксидом графена, аэрогелем на основе графена, CVD графеном и даже полимерными подложками – поли(3,4-этилендиокситиофен):поли(стиролсульфонат) [37]. Рассмотрим некоторые из этих примеров.

### **1.3.1 Металлические плёнки и нанопроволоки**

Тонкие плёнки металлов были одними из первых материалов, использованных в работах по исследованию термоакустического эффекта. Из-за своей характерной толщины порядка нескольких сотен нанометров, данные плёнки обладают сравнительно большой теплоёмкостью и поэтому в большей степени запасают энергию тепла, нежели быстро отдают её в окружающую среду. Это приводит к тому, что термофоны на основе металлических плёнок демонстрируют посредственные результаты касательно генерируемого уровня звукового давления. В связи с этим, потенциал металлических плёнок в рамках термоакустики исследовался мало. Однако, с развитием технологий и упрощения изготовления, тонкие плёнки металла начали получать больше внимания со стороны исследователей.

В работе [38] были теоретически и экспериментально исследованы термоакустические свойства плёнок титана и оксида индия-олова толщиной в несколько нанометров. Данные материалы обладали более низкой удельной теплоёмкостью на единицу площади (коэффициент HCPUA, введённый Арнольдом и Крэндаллом, характеризующий эффективность термофонов) и более высоким омическим сопротивлением в сравнении с золотыми и алюминиевыми плёнками, что делало их более



предпочтительным выбором при изготовлении термоакустических преобразователей. В своих исследованиях, авторы подробно остановились на исследовании взаимосвязи между коэффициентом НСРUA, удельным электрическим сопротивлением, расстоянием плёнки от микрофона, входной электрической мощностью и акустическими характеристиками.

Был проведен теоретический анализ термоакустического эффекта, а полученные результаты апробированы на практике с использованием нанопроволок из серебра, меди и золота на стеклянной и полиимидной подложках [39 – 42]. Если сравнивать характеристики серебряных и золотых нанопроволок, то первые отличаются немного большим электрическим сопротивлением, что потенциально свидетельствует о более высокой эффективности термоакустического преобразования в сравнении с золотыми плёнками. Экспериментально авторы показали, что небольшое различие в их электрическом сопротивлении не оказывает сколь-нибудь существенного влияния на генерацию звука. Также было исследовано влияние формы излучающей поверхности из полиимидной подложки. При изгибе полиимидной подложки с нанопроволоками из серебра образцы выдавали такой же уровень звукового давления при частотах ниже 1.5 кГц. При более высоких частотах наблюдалось небольшое различие в результатах вследствие конструктивной и деструктивной интерференции звука [41]. При сравнении всех образцов друг с другом, нанопроволоки из меди, обладая теми же характеристиками в низкочастотной области генерации звука при низкой входной мощности [32], были самыми дешёвыми в изготовлении [43].

Весьма интересным с точки зрения использования термоакустического преобразователя в неблагоприятных условиях является самовосстанавливающийся композит на основе нанопроволок серебра и полимерной матрицы из полиуретановых и полимочевинных соединений, представленный в работе [44]. Авторами было показано, что изготовленные ими самовосстанавливающиеся термоакустические преобразователи генерировали звуковое давление 61 дБ на частоте 10 кГц. Авторами было отмечено, что композит способен восстанавливаться при температуре в 95°C и 80% относительной влажности воздуха уже спустя 5 минут после повреждения.

### 1.3.2 Полимеры

Термоакустические приложения полимерных плёнок без углеродных и/или металлических включений в научной литературе почти не представлены. В основном описываются различные композиты на основе полимеров. Тем не менее хотелось бы отметить работу [37], в которой термоакустический эффект обусловлен периодическим нагревом токопроводящего слоя из полимера поли(3,4-

этилендиокситиофен):поли(стиролсульфокислота) (ПЭДОТ:ПСС). ПЭДОТ:ПСС обладает высокой проводимостью, хорошей прозрачностью в видимом диапазоне и превосходной стабильностью в условиях окружающей среды. Более того, этот полимер может быть легко получен из водных дисперсий с использованием метода спин-коутинга. Авторы данной работы изготовили органический термоакустический преобразователь из данного полимера и исследовали его акустические свойства. Было показано, что в диапазоне от 10 до 45 кГц преобразователь обладал равномерной амплитудно-частотной характеристикой. Тем не менее, уровень звукового давления, полученный с помощью данной органической плёнки уступает аналогичным преобразователям на основе углеродных нанотрубок и графена.

### 1.3.3 Углеродные нанотрубки

Одним из первых упоминаний использования углеродных нанотрубок для генерации термоакустического излучения является работа китайских учёных [30], вышедшая в 2008 году. В исследовании была усовершенствована теория Арнольда и Крэндалла путём учета процессов теплообмена между подложкой и слоём из нанотрубок. Авторы показали, что генерируемый уровень звукового давления линейно зависит от частоты протекающего электрического тока, а также продемонстрировали, что с ростом числа слоёв нанотрубок увеличивается коэффициент НСРUA и, следовательно, снижается генерируемый уровень звукового давления. В последующей работе этими же авторами было исследовано влияние различных газовых сред на термоакустический эффект. Эффект исследовался в аргоне (Ar), гелии (He) и воздухе — **таблица 1.1**.

**Таблица 1.1** — Теплоемкость, теплопроводность и плотность газообразных сред, исследованных в работе [45] при 26.85°C и 1 атм.

| Газовая среда | $c_p \left[ \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$ | $\lambda \left[ \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}} \right]$ | $\rho \left[ \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right]$ |
|---------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Аргон (Ar)    | 0.52034                                                          | 0.0178                                                             | 1.6225                                             |
| Воздух        | 1.00643                                                          | 0.0262                                                             | 1.1764                                             |
| Гелий (He)    | 5.1931                                                           | 0.156                                                              | 0.1624                                             |

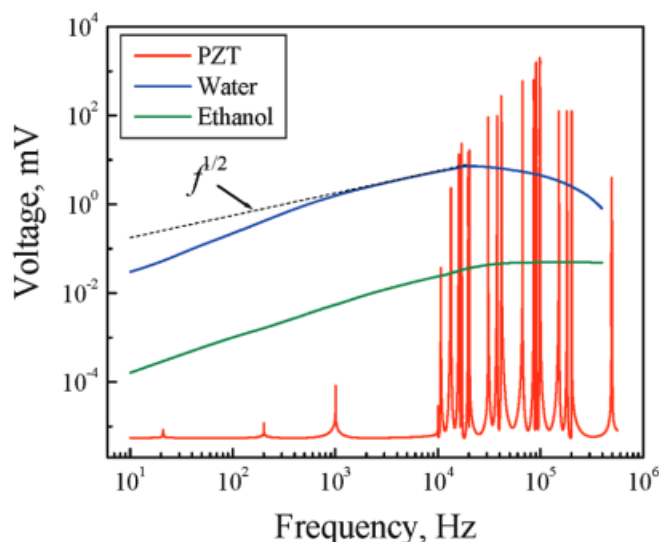
Лучших результатов авторам удалось добиться в среде аргона, так как он обладает наиболее низкой теплоёмкостью и наивысшей плотностью среди исследованных газовых сред. На втором месте шла воздушная среда и, наконец, худшие результаты термоакустического излучения были получены в гелии [46].

После усовершенствования теории Арнольда и Крэндалла в работе Сяо, начали появляться исследования, направленные на усовершенствование эффективности термофонов на основе УНТ. Так, например, в работе Козлова [47] было показано, что

электротермоакустика (когда возбуждение идёт с помощью пропускания электрического сигнала через токопроводящее покрытие) более эффективно, если сравнивать с фотоакустикой (возбуждение производится при помощи облучения плёнки из нанотрубок электромагнитными волнами в видимом и микроволновом диапазонах). Обнаружено, что плотный “лес” из многостенных УНТ работает хуже в сравнении с обычной плёнкой из многостенных УНТ, что связано с меньшей эффективной площадью контакта между окружающей средой и углеродным покрытием [47], что приводит к снижению скорости теплообмена и, следовательно, к снижению эффективности термофона. В работе [48] было обнаружено, что сеть из многостенных УНТ проявляет себя лучше плёнок из многостенных УНТ, что связано со включением воздуха в сеть, что приводит к значительному ускорению отдачи тепла в окружающую среду и, следовательно, к более резким скачкам её температуры. Позднее, в 2013 году теория Сяо была расширена для звукового излучения для области дифракции Френеля [45].

Исследования термоакустики с использованием УНТ продолжались и в 2013 году в свет вышла работа китайских учёных [49], продемонстрировавших возможность создания наушников-термофонов путем нанесения многостенных УНТ на текстурированную кремниевую подложку. Изменяя глубину канавок между волокнами УНТ и кремниевой подложкой, они изменяли величину воздушных зазоров, тем самым приводя к более быстрому охлаждению плёнки и более резким скачкам температуры, что благоприятно сказывалось на эффективности термоакустического преобразователя. Авторы изготовили термоакустические наушники с возможностью подключения через USB кабель и подачи напряжения смещения для нивелирования эффекта удвоенной частоты генерации звука.

Помимо исследования термофонов в газовых средах были проведены также исследования в средах жидких. Так, в 2010 году вышла работа Алиева [50], посвященная исследованию термоакустики в дистиллированной воде, этаноле и метаноле. Результаты в воде оказались лучше, чем в этаноле и метаноле, что объясняется, по словам авторов, образованием вокруг нанотрубок воздушных оболочек, вследствие их гидрофобной природы. Такие воздушные структуры были устойчивы в широком диапазоне температур ( $20^{\circ}\text{C}$  –  $80^{\circ}\text{C}$ ) и приводили к повышению эффективности термоакустического преобразования. В то же время, смачивая поверхность УНТ метанолом или этанолом, наблюдалось снижение генерируемого уровня звукового давления на два порядка. Даже добавка 0.1% метанола к воде приводила к резкому ухудшению звуковых характеристик преобразователя на порядок — **рисунок 1.3**.



**Рисунок 1.3** — Спектр генерируемого звука в жидких средах, нормированный на единицу мощности и единицу площади образца. Красная линия — пьезокерамический преобразователь в воде, синяя и зеленая линии — УНТ в воде и этаноле, соответственно [50]

После исследования термоакустического эффекта в жидких средах, группа Алиева опубликовала исследование термофона в различных газовых средах [51]. Было исследовано влияние теплофизических свойств газов (и их зависимость от давления) на интенсивность генерируемого звука. Наилучшие результаты были получены в среде Ксенона (Xe), обладавшим наименьшей удельной теплоёмкостью среди исследованных газов — **таблица 1.2**. При низких давлениях плотность газа настолько мала, что все молекулы напрямую уносят тепло от горячей поверхности посредством одиночных столкновений с этой поверхностью. Длина свободного пробега молекул при таких давлениях становится сравнимой с расстоянием до холодных стенок и, таким образом, теплообмен между нагретой поверхностью УНТ и молекулами газа пропорционален частоте столкновений молекул на горячей поверхности, другими словами, пропорционален статическому давлению среды и молярной теплоемкости газа. В таком режиме наблюдалась линейная зависимость между уровнем звукового давления и давлением среды. Однако при высоких давлениях уровень звукового давления практически не зависел от статического давления среды, а зависел только лишь от параметров газа. В таком режиме молекулы газа достигают квазитеплого равновесия между собой и с нагретой поверхностью посредством многократных столкновений.

**Таблица 1.2** — удельные теплоёмкости  $c_p$  газовых сред из работы Алиева [51] при 25 °C и 1 атм., использованных при исследовании термоакустического эффекта.

| Газовая среда | $c_p \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$ |
|---------------|-----------------------------------------------------------------|
| Ксенон (Xe)   | 158.3                                                           |
| Аргон (Ar)    | 521.5                                                           |
| Фреон, R134A  | 851                                                             |

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Фторид серы (SF <sub>6</sub> ) | 664    |
| Азот (N <sub>2</sub> )         | 1041   |
| Воздух                         | 1006.3 |
| Гелий (He)                     | 5193   |

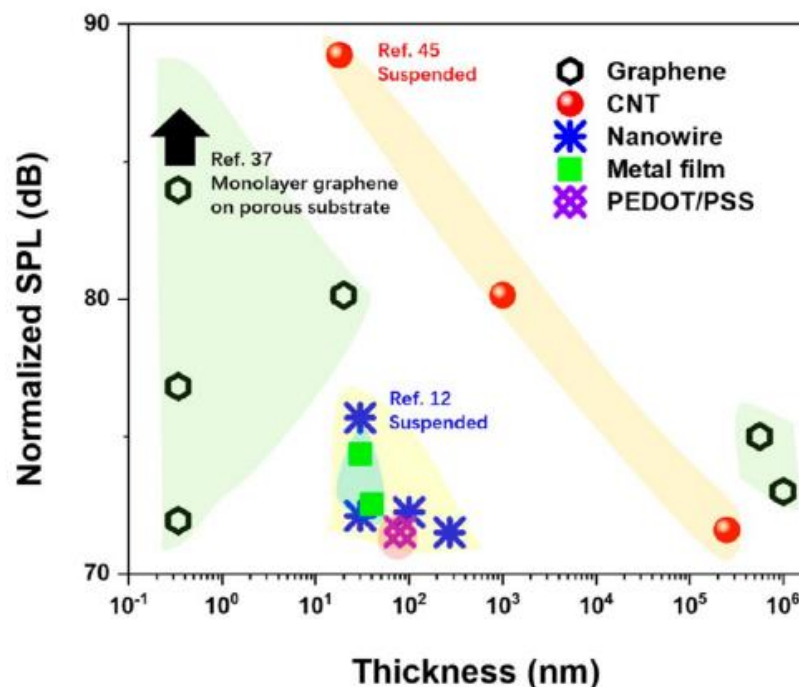
В последующих работах исследовательская группа Алиева изучила влияние площади поверхности плёнки из многостенных УНТ на генерируемый уровень звукового давления [52]. Экспериментальные результаты показали, что ни один из этих факторов не влияет на громкость звука, однако площадь покрытия определяет максимальную электрическую мощность, которую может выдержать плёнка. Несмотря на то, что мощность на единицу площади не меняется, увеличение общей площади покрытия приводит к увеличению общей мощности, что приводит к повышению уровня генерируемого звукового давления. Также было показано, что напряжение смещения помогает избавиться от эффекта удвоенной частоты [52, 53]. Вдобавок авторами было показано, что использование электрических импульсов, вместо плавно изменяющего сигнала улучшает эффективность термофона, однако при этом было необходимо предварительно обрабатывать сигнал, чтобы минимизировать искажения, вызванные импульсным возбуждением.

Наконец, группа Насибулина исследовала звуковые характеристики свободноповешенной плёнки из одностенных УНТ на воздухе [54]. Генерируемый звук был громче, в сравнении с многостенными УНТ из-за более низкого коэффициента НСРUA. Из-за небольшого размера исследованного образца, генерация звука на высоких частотах 32 кГц и выше являлась анизотропной, что может быть полезно в приложениях, требующих направленной генерации звука, например, в гидролокаторах, сонарах.

### 1.3.4 Графен

Графен является одним из тончайших материалов на Земле – его толщина составляет 0.34 нм. Обладая чрезвычайно высокой теплопроводностью в  $5 \cdot 10^3 \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$ , высокой степенью прозрачности в видимом диапазоне излучения (пропускает до 97.7 % [55]), а в ИК диапазоне длин волн от 1.5 до 5 мкм коэффициент поглощения составляет меньше 3%. А также графен являясь прочным (коэффициент Юнга составляет 1 ТПа) и гибким материалом, нашел множество различных применений в различных областях науки и техники, в том числе и при создании термоакустических преобразователей. Неудивительно, ведь если сравнить графен с другими материалами, как показано на **рисунке 1.4**, можно обнаружить, что,

будучи экстремально тонким материалом, графен обладает чрезвычайно низкой удельной теплоёмкостью на единицу площади –  $5.8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$ .

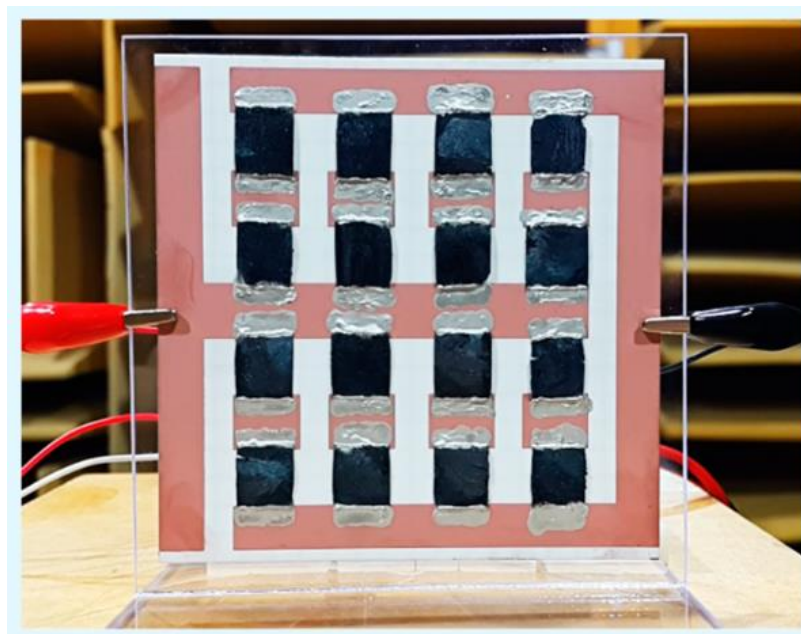


**Рисунок 1.4** — Сравнение различных материалов для генерации термоакустического излучения [27]

Таким образом графен является одним из лучших материалов для генерации термоакустического излучения. Однако у него есть существенный недостаток: графену необходима подложка, которая сохраняет его форму. В свою очередь теплообмен с подложкой приводит к значительному увеличению тепловых потерь. Наличие подложки существенно снижает эффективность термофона, поскольку существенная часть энергии уходит на повышение температуры подложки, а не на генерацию звука. В связи с этим одной из важнейших задач исследователей в данной области является снижение влияния подложки на термоакустические свойства графена. С этой целью в 2011 году группа китайских учёных представила работу, где были исследованы термоакустические свойства графена на бумажной подложке [56].

Позднее, в 2012 году, были представлены ещё работы на эту же тему, среди которых стоит отметить [57, 58]. В данных работах графен уже располагался на полимерных (полиэтилентерефталат, полидиметилсилоксан), стеклянных, пористых кремниевых подложках и на пористых пленках анодного оксида алюминия. Основной вывод из данных работ заключается в том, что подложки с более низкой тепловой инерцией продемонстрировали лучшие акустические характеристики. Термоакустические преобразователи, у которых подложки были с более высоким процентом пористости

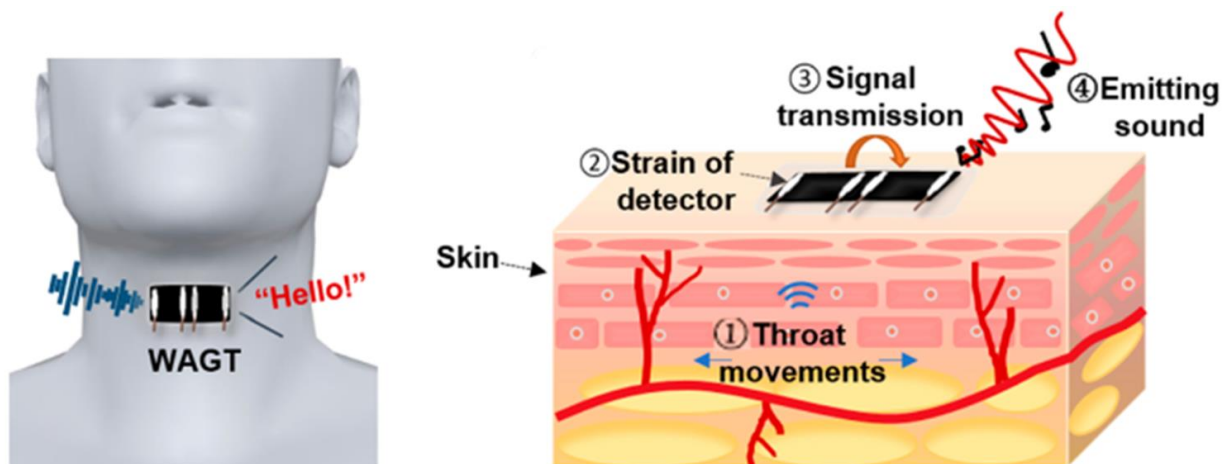
демонстрировали более высокую эффективность. Таким образом, генерация звука может быть улучшена за счет выбора подходящих подложек, а также путём изменения их морфологии. В 2015 году был показан способ создания пеноподобной графеновой структуры, что также было направлено на решение проблемы с влиянием подложки на эффективность термофонов [59]. Однако масштабирование метода создания подобных структур является трудной задачей. Годом позднее вышла работа [60], в которой авторами были сконструированы и исследованы термофоны на основе аэрогеля из восстановленного оксида графена (N-rGOA), легированного азотом — **рисунок 1.5**. Результаты экспериментов показали, что чем ниже плотность N-rGOA и выше его удельная площадь на единицу объема, тем более высокий уровень звукового давления можно получить. По заверениям авторов работы, массив из подобных преобразователей способен выдерживать входную мощность в 40 Вт, а электрическое сопротивления каждого отдельного преобразователя (следовательно, и уровень звукового давления при том же управляющем напряжении) можно с легкостью контролировать путём легирования гетероатомами.



**Рисунок 1.5** — Массив из 16 термоакустических преобразователей на основе аэрогеля из восстановленного оксида графена, легированного азотом [60]

Показательным примером прикладного использования термофонов на основе графена является работа [61], вышедшая в 2019 году. В данной работе было представлено устройство, предназначенное для помощи людям с поражёнными голосовыми связками. Само устройство представляло из себя наносимое на кожу тонкую плёнку из поливинилового спирта с нанесенным слоем графена. Данный композит совмещал в себе сразу две роли: обнаружение вибрации кожи и излучение звука. Обнаружить колебания кожи помогала высокая тензометрическая чувствительность графенового покрытия,

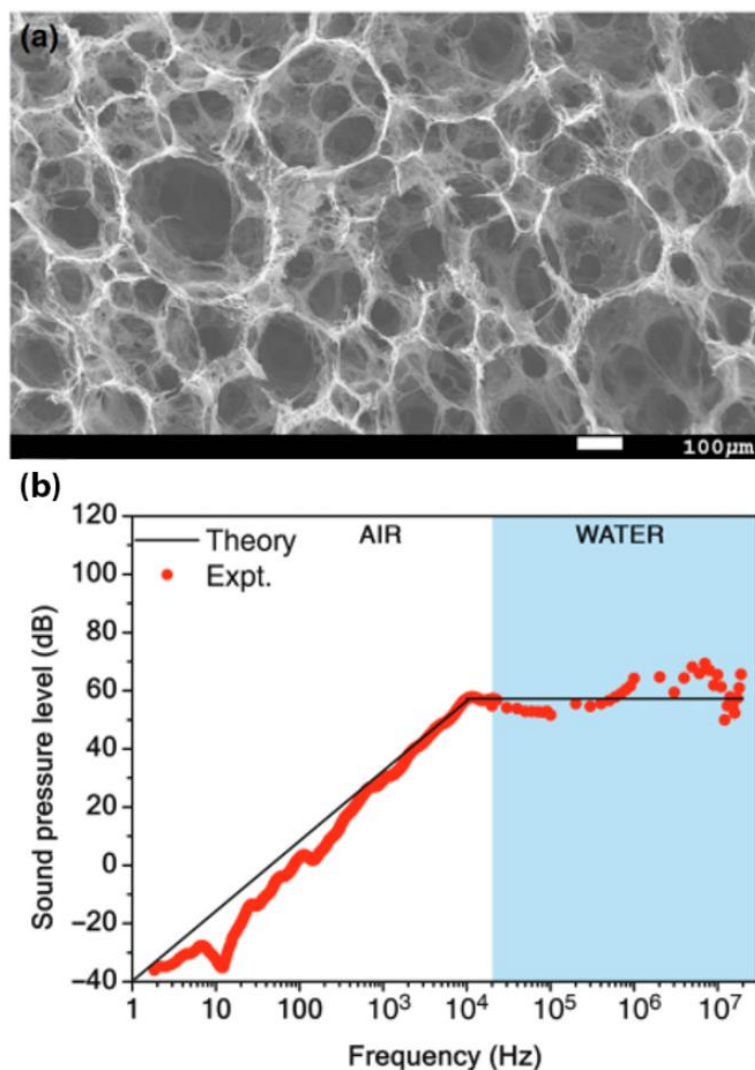
излучение звука обеспечивал термоакустический эффект. Таким образом, подобное «искусственное горло» работало в качестве усилителя голоса — **рисунок 1.6**.



**Рисунок 1.6** — Схематическое изображение «искусственного горла» на основе графена и принцип его работы [61]

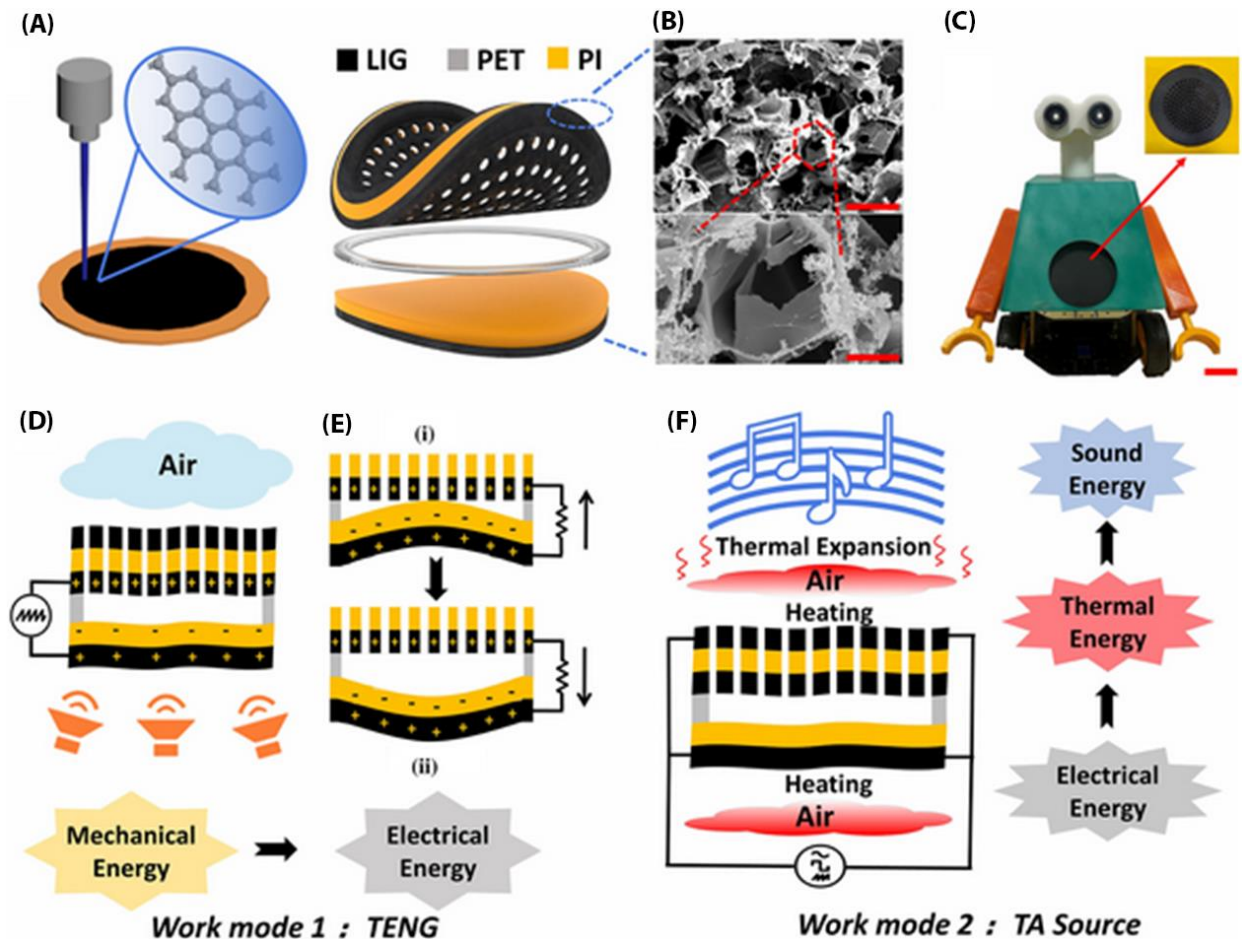
Одним из основных преимуществ термофонов перед традиционными мембранными или пьезоэлектрическими преобразователями является чрезвычайно широкий частотный диапазон. Отличной демонстрацией этого преимущества является вышедшая в 2020 году работа итальянских учёных [1], где на основе графенового аэрогеля ими был изготовлен и исследован термоакустический преобразователь, излучавший в широком частотном диапазоне звука — от инфразвука (1 Гц) до ультразвука (20 МГц) без гармонических искажений — **рисунок 1.7**.





**Рисунок 1.7** — а) Микрофотография графенового аэрогеля, сделанная сканирующей электронной микроскопией. б) Термоакустический эффект в графеновых аэрогелях. Частотная характеристика звукового давления для графенового аэрогеля (красные точки). Сплошная черная кривая представляет собой аналитическую модель ТА [1]

Универсальность графена отлично показана в работе [62], вышедшей в 2022 году, где китайские исследователи изготовили устройство, сочетающее в себе сразу две роли — термоакустического излучателя и микрофона — **рисунок 1.8**.



**Рисунок 1.8** — А) Процесс изготовления преобразователя двойного назначения — микрофон/динамик и структура покрытия. В) СЭМ LIG. Масштаб: 50 мкм (верхний) и 5 мкм (нижний). С) Робот «НАНО», оснащенный этим устройством. D) Принципиальная схема работы устройства в режиме микрофона. Е) Диаграмма распределения заряда при вибрации пленки. F) Принципиальная схема работы устройства в режиме источника термоакустического излучения ТА [62]

Данный преобразователь двойного назначения был использован вместе машинным обучением для распознавания и синтеза голоса — направлении, стремительно набирающем обороты в последнее время. Помимо этого, в данной работе была продемонстрирована высокая эксплуатационная долговечность изготовленного устройства: в течение 60 дней непрерывной работы на частотах 200 Гц, 1 кГц, 5 кГц и 10 кГц уровень звукового давления остался стабильным, ухудшений производительности замечено не было. Вдобавок к этому были проведены циклические тесты включения/отключения устройства. Как сообщают авторы исследования, даже после 1 000 000 циклов частотные характеристики не ухудшаются.

Термоакустические устройства на основе графена обладают широкими перспективами применения от области бытовой электроники до медицины. Тем не менее, несмотря на то, что исследования в этом ключе проводятся довольно продолжительное время, проблемы достижения теоретического предела эффективности термоакустических

преобразователей не решена до сих пор. Для того, чтобы понять, на какую максимальную эффективность графенового термофона можно рассчитывать в зависимости от используемых материалов подложки, необходимо рассмотреть существующие теоретические модели, описывающие термоакустический эффект.

#### 1.4 Модели термоакустики

На сегодняшний день существует целый ряд теоретических моделей, описывающих термоакустический эффект. Самая первая модель возникла в 1917 году, когда Арнольд и Крэндэлл провели исследования созданного ими термоакустического преобразователя на основе тонкой платиновой плёнки (700 нм). Основываясь на экспериментальных данных, они вывели формулу, предсказывающую итоговый уровень звукового давления  $p$  в зависимости от входной мощности:

$$p = \frac{\sqrt{a\rho}}{2\sqrt{\pi}T_{\infty}} \cdot \frac{1}{r} \cdot \bar{P}_J \frac{\sqrt{f}}{c_s}, \quad (1.2)$$

где  $c_s$  – удельная теплоёмкость на единицу площади для токопроводящей плёнки,  $f$  – частота электрического сигнала, проходящего через неё,  $\bar{P}_J$  – средняя электрическая мощность,  $r$  – расстояние от плёнки до микрофона, соответственно;  $a$ ,  $\rho$ ,  $T_{\infty}$  – температуропроводность, плотность и температура окружающей среды.

Удельная теплоёмкость на единицу площади  $c_s$  токопроводящей плёнки вычисляется по следующей формуле:

$$c_s = d \cdot \rho \cdot c, \quad (1.3)$$

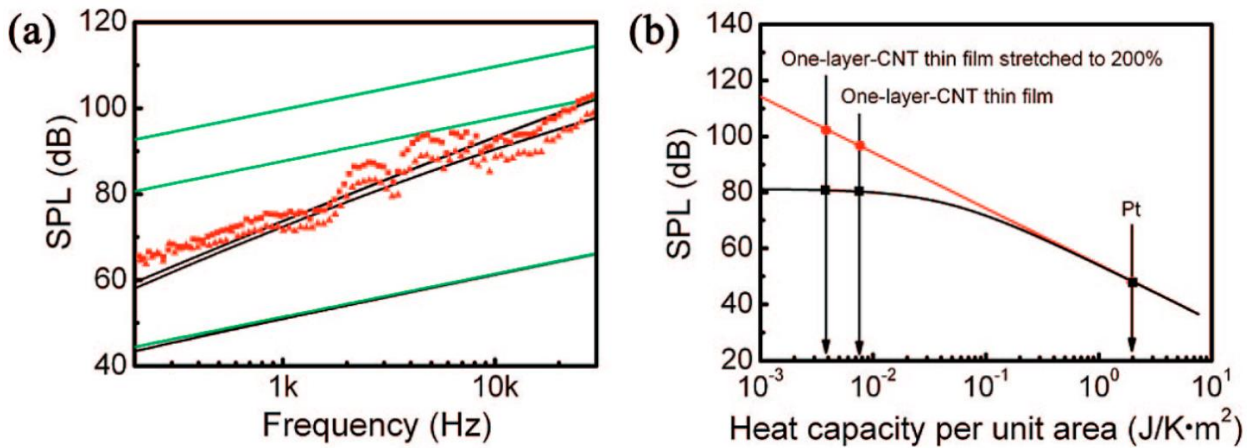
где  $d$  – толщина плёнки,  $\rho$  – её плотность,  $c$  – её удельная теплоёмкость.

Из выражения (1.2) видно, что уровень звукового давления увеличивается вместе с ростом частоты пропускаемого электрического сигнала и мощности. Согласно данной модели, для максимальной эффективности термоакустического преобразователя необходимо минимальное значение коэффициента  $c_s$ . Однако данная модель была модифицирована в 2008 году группой китайских учёных под руководством Сяо с выходом работы, посвященной исследованию акустических свойств плёнки из углеродных нанотрубок [30]. Потребность в изменении модели Арнольда и Крэндэлла возникла из-за расхождения теоретических результатов и экспериментальных данных в ходе изучения покрытий с различным количеством слоёв нанотрубок. Модифицированная формула приобрела следующий вид:

$$p = \frac{\sqrt{a\rho}}{2\sqrt{\pi}T_{\infty}} \cdot \frac{1}{r} \cdot \bar{P}_J \frac{\sqrt{f}}{c_s} \cdot \frac{\frac{f}{f_2}}{\sqrt{\left(1 + \sqrt{\frac{f}{f_1}}\right)^2 + \left(\frac{f}{f_2} + \sqrt{\frac{f}{f_1}}\right)^2}}, \quad (1.4)$$

где,  $f_1 = \frac{2\alpha h}{\pi\lambda^2}$ ,  $f_2 = \frac{h}{\pi c_s}$ ,  $\alpha$  — температуропроводность плёнки,  $h$  — коэффициент конвективной теплоотдачи;  $\lambda$  — теплопроводность окружающей среды,  $c_s$  — удельная теплоёмкость на единицу площади токопроводящей плёнки,  $f$  — частота электрического сигнала, проходящего через неё,  $\bar{P}_J$  — средняя электрическая мощность,  $r$  — расстояние от плёнки до микрофона, соответственно;  $a$ ,  $\rho$ ,  $T_{\infty}$  — температуропроводность, плотность и температура окружающей среды

Модифицированная модель принимает во внимание удельную теплоёмкость окружающей атмосферы и хорошо согласуется с экспериментальными данными, представленными в работе Сяо — **рисунок 1.9**.



**Рисунок 1.9** — (a) Теоретические и экспериментальные результаты уровня звукового давления в зависимости от частоты тонкопленочных источников звука. Экспериментальные данные представлены красными сплошными квадратами и треугольниками для однослойных и четырехслойных тонких пленок УНТ соответственно. Зеленые и черные линии — это уровень звукового давления, рассчитанный в соответствии с теорией Арнольда и Крэндалла и теорией Сяо соответственно для однослойных (вверху) и четырехслойных (в середине) термофонов УНТ и Pt толщиной 700 нм (внизу). Входная мощность составляет 4.5 Вт. (b) Зависимость уровня звукового давления (на частоте 10 кГц при подводимой мощности 1 Вт) от  $c_s$ , рассчитанная по теории Арнольда и Крэндалла и теории Сяо [30]

Черные линии на данном рисунке — теоретически рассчитанные, по теории Сяо, значения звукового давления для одного слоя УНТ (верхняя линия), четырех слоёв УНТ (центральная линия) и платиновой плёнки толщиной 700 нм (нижняя линия). Соответственно, зеленые линии — расчет по теории Арнольда и Крэндалла. Для платиновой плёнки обе теории дают одинаковые результаты, но для тонких плёнок УНТ теория Сяо лучше согласовывается с

экспериментом в сравнении с моделью Арнольда и Крэндалла — **рисунок 1.9а**. Зависимость уровня звукового давления от параметра НСРUA (при частоте 10 кГц и входной мощности 1 Вт) представлена на **рисунке 1.9б**. При больших значениях НСРUA, например, для платиновой плёнки толщиной 700 нм, обе модели дают одинаковые результаты, однако модель Сяо предсказывает выход звукового давления на плато при малых значениях НСРUA, каким соответствуют тонкие плёнки УНТ.

В 2010 году в работе [63] была предложена аналитическая модель, описывающая термоакустический эффект в подвешенном в воздухе массиве из нанопроволок. Наличие даже небольшого (несколько микрон) воздушного зазора между подложкой и нанопроволоками значительно повышает эффективность термоакустического преобразования. В данной модели уровень звукового давления рассчитывается следующим образом:

$$p(r_0) = \frac{\bar{P}_J f}{\sqrt{2} r_0 c_p T_\infty} \cdot \sqrt{1 - \delta e^{-k_T z} \frac{2k_T \sin(k_T z) + 2(k_T + \delta) \cos(k_T z) - \delta e^{-k_T z}}{k_T^2 + (k_T + \delta)^2}}, \quad (1.5)$$

где  $\bar{P}_J$  – средняя электрическая мощность,  $f$  – частота звука,  $r_0$  – расстояние до точки наблюдения,  $z$  – положение источника тепла над плоскостью XY,  $c_p$  – удельная теплоёмкость воздуха,  $T_0$  – температура окружающей среды,  $\delta = 2\omega c_s / \lambda$ ,  $k_T = \sqrt{\omega / D}$ ,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности воздуха,  $D$  – коэффициент диффузии для воздуха,  $\omega$  – циклическая частота электрического сигнала,  $c_s$  – удельная теплоёмкость на единицу площади подложки (коэффициент НСРUA).

Часть выражения с корнем относится к поправке, вносимой самой подложкой. Если устремить  $\delta$  к нулю, то формально это будет означать, что подложка стала идеальным теплоизолятором, при этом выражение примет следующий вид:

$$p(r_0, \delta = 0) = \frac{\bar{P}_J f}{\sqrt{2} r_0 c_p T_\infty}, \quad (1.6)$$

Данное выражение можно трактовать как теоретический предел уровня звукового давления, так как оно ограничивается лишь параметрами окружающей среды. Давление линейно зависит от частоты (в то время как в теории Арнольда и Крэндалла подобная зависимость имеет корневой вид).

В 2010-м была представлена ещё одна модель [64] термоакустики. Основываясь на данной модели, группа китайских учёных провела исследование влияния толщины токопроводящего слоя из графена на уровень звукового давления. С уменьшением количества слоёв уровень звукового давления плавно возрастал. Модель применима сразу

в низко- и высокочастотной областях звукового излучения. Для низких частот  $f < \alpha_{sub}/4\pi d_{sub}^2$ , модель имеет следующий вид

$$p = \frac{\gamma - 1}{\vartheta_{gas}} \cdot \frac{e_{gas}}{M e_{sub} + e_{gas}} \cdot q_0 e^{-i \frac{\omega x}{\vartheta_{gas}}}, \quad (1.7)$$

При высоких частотах  $f > \alpha_{sub}/4\pi d_{sub}^2$  уровень звукового давления определяется как:

$$p = \frac{\gamma - 1}{\vartheta_{gas}} \cdot \frac{e_{gas}}{e_{sub} + e_{gas}} \cdot q_0 e^{-i \frac{\omega x}{\vartheta_{gas}}}, \quad (1.8)$$

где  $f$  – частота,  $\alpha_{sub}$  и  $d_{sub}$  – температуропроводность и толщина подложки соответственно,  $r_0$  – расстояние от источника звука до точки наблюдения,  $\gamma$  – показатель адиабаты для окружающей атмосферы,  $\vartheta_{gas}$  – скорость звука в атмосфере,  $e_i = (k_i \rho_i c_{p,i})^{1/2}$  – коэффициент тепловой инерции газа, подложки или токопроводящей плёнки,  $q_0$  – удельная электрическая мощность,  $M$  – частотная поправка,  $\omega$  – циклическая частота электрического тока,  $x$  – координата вдоль оси  $Ox$ .

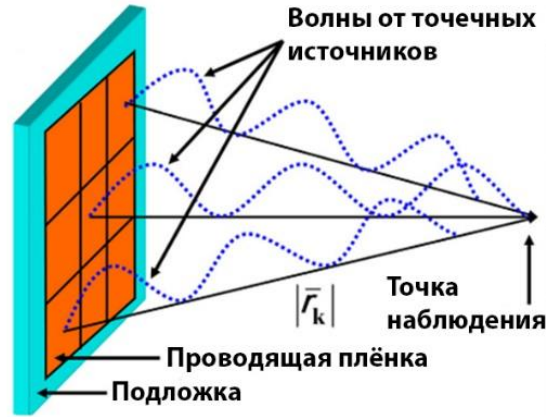
В 2013 году была представлена обобщенная аналитическая модель термоакустического эффекта [3]. Модель может быть использована для аналитического предсказания звукового давления, создаваемого в жидкостях или твердых телах и, в отличие от остальных моделей, данная модель включает в себя акустические эффекты ближнего поля и затухание звукового поля. Смысл данной модели заключается в следующем: входная энергия распределяется между окружающей атмосферой, токопроводящей плёнкой и подложкой пропорционально их теплоёмкостям. Согласно данной модели, уровень звукового давления, сгенерированный точечным источником, может быть вычислен следующим образом:

$$\Delta p(\bar{r}, f) = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\bar{P}_J}{\vartheta_{gas}^2} \cdot \frac{f}{|\bar{r}|} \cdot \frac{C_{air}}{C_{air} + C_{sub} + C_{film}} \cdot \exp(-\xi \cdot (|\bar{r}| - \frac{\vartheta_{gas}}{2f})), \quad (1.9)$$

где  $\bar{P}_J$  – входная мощность,  $f$  – частота электрического сигнала,  $\vartheta_{gas}$  – скорость звука в воздухе,  $C_{air}$ ,  $C_{sub}$ ,  $C_{film}$  – теплоёмкости воздуха, подложки и токопроводящей плёнки соответственно,  $\bar{r}$  – радиус-вектор от источника звука до точки наблюдения,  $\xi$  – коэффициент поглощения звука средой. Если бы подложка отсутствовала вовсе, уравнение приняло бы следующий вид:

$$\Delta p(\bar{r}, f) = \frac{3}{8\pi} \cdot \frac{\bar{P}_J}{\vartheta_{gas}^2} \cdot \frac{f}{|\bar{r}|} \cdot \frac{C_{air}}{2C_{air} + C_{film}} \cdot \exp\left(-\xi \times \left(|\bar{r}| - \frac{\vartheta_{gas}}{2f}\right)\right), \quad (1.10)$$

Если же токопроводящая плёнка имеет произвольную форму, то поверхность такой плёнки может быть разбита на  $N$  точечных источников — **рисунок 1.10**.



**Рисунок 1.10** — Схематическое представление токопроводящей плёнки в виде набора точечных источников

В итоге общая формула для вычисления уровня звукового давления, генерируемого плёнкой произвольной формы, может быть записана как:

$$\Delta p(r, f) = \left| \sum_{k=1}^n \Delta p_k(\bar{r}_k, f) \cdot e^{-i2\pi \frac{|\bar{r}_k| \cdot f}{c}} \right|, \quad (1.11)$$

где  $\Delta p_k(\bar{r}_k, f)$  — уровень звукового давления от  $k$ -го точечного источника, а  $\bar{r}_k$  — радиус-вектор от  $k$ -го точечного источника звука до точки наблюдения.

Ещё одна модель, описывающая термоакустический эффект, была представлена в 2013-м году с выходом работы [51]:

$$p = \frac{f \bar{P}_J}{2\sqrt{2} c_{p \text{ gas}} r T_\infty} H(f), \quad (1.12)$$

$$H(f) = (2\chi^2(f) + 2\chi(f) + 1)^{-\frac{1}{2}}, \quad (1.13)$$

$$\chi(f) = \frac{d \cdot \rho \cdot c_s}{l(f) \rho_{\text{gas}} c_{p \text{ gas}}}, \quad (1.14)$$

$$l(f) = \sqrt{\alpha_T \pi f}, \quad (1.15)$$

где  $\bar{P}_J$  — средняя электрическая мощность,  $c_{p \text{ gas}}$  — удельная теплоёмкость воздуха,  $T_\infty$  — температура окружающей атмосферы,  $d$  — толщина плёнки,  $\rho$  и  $c_s$  — плотность и удельной теплоёмкостью на единицу площади (НСРUA) плёнки,  $\alpha_{\text{gas}}$  — температуропроводность воздуха,  $\rho_{\text{gas}}$  — плотность воздуха. При  $\chi(f) = 0$ , можем получить выражение для максимально возможного уровня звукового давления:

$$p = \frac{f \bar{P}_J}{2\sqrt{2}c_{p\,gas}rT_\infty}, \quad (1.16)$$

Данное уравнение наглядно показывает важность параметров окружающей атмосферы при генерации термоакустического излучения: подбирая атмосферу с наименьшей теплоёмкостью, можно повысить эффективность термоакустического преобразователя. Однако данная модель перестаёт быть применимой при высоких частотах.

Существующие теоретические модели, хотя и способны давать качественные оценки звукового давления в зависимости от таких параметров, как входная мощность и частота возбуждения, демонстрируют количественные расхождения. Кроме того, ни одна из известных теоретических моделей не учитывает неравномерное распределение температурного поля в поликристаллическом графеновом покрытии. В работе [2] было показано, что температурный профиль внутри одного кристаллита графена описывается функцией гиперболического косинуса.

## 1.5 Заключение к Главе 1

Проведён анализ научной литературы, посвященной исследованию графена в качестве защитного покрытия, а также нагревательного элемента, в том числе высокочастотного нагревателя — термофона. Проведен краткий исторический обзор развития исследований в области термоакустики, а также рассмотрены основные теоретические модели, описывающие формирование термоакустических волн.

Графен может использоваться в качестве защитного покрытия металлов благодаря своей газонепроницаемости, предотвращая диффузию молекул газов к поверхности. Благодаря предотвращению процессов окисления становится возможным контроль степени черноты металла, что позволяет контролировать энергетические потери при лучистом теплообмене: чем ниже степень черноты поверхности, тем ниже радиационное излучение объекта. Подобные свойства графенового покрытия открывают перспективы его использования в промышленности, где требуется снижение энергетических потерь, связанных с излучением. Большинство приложений подразумевают использование поликристаллического графена в качестве функционализирующего покрытия металлов и полимеров. И хотя вопросы теплообмена в подобных системах играют чрезвычайно важную роль — на сегодняшний день они изучены слабо.

Графеновое покрытие обладает большим потенциалом для использования в прозрачных нагревательных элементах и термоакустических устройствах. В сравнении с традиционными источниками звука, графеновый термоакустический источник звука представляет собой достаточно инновационное решение с множеством преимуществ. В



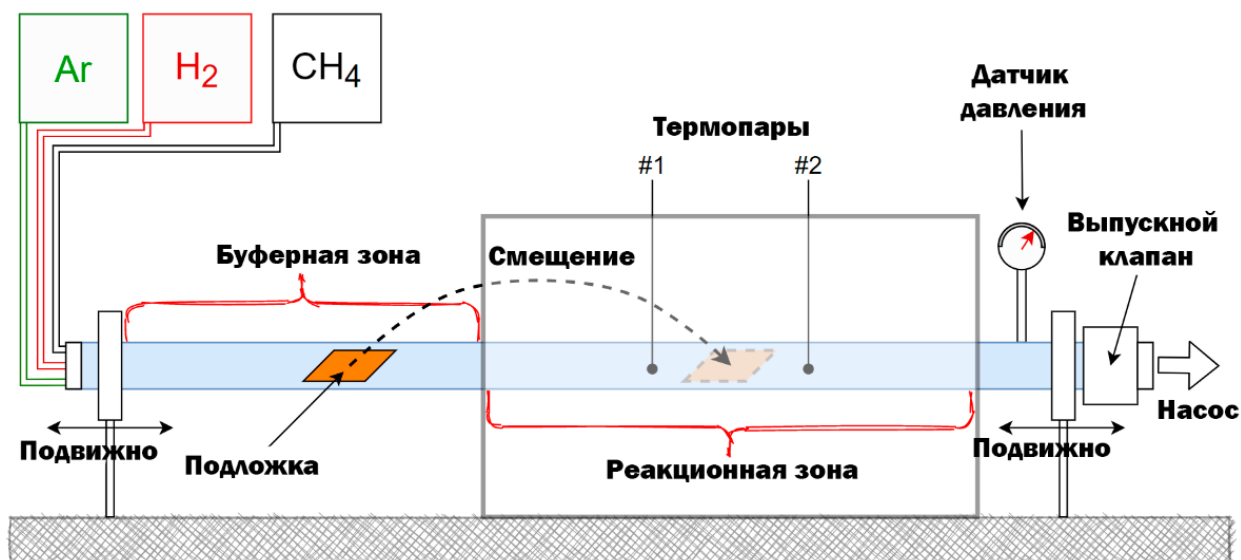
основе традиционных источников звука лежит процесс возбуждения звуковых волн путём механических колебаний составных частей. Зачастую эти компоненты, например, электромагнит и катушка в электродинамических громкоговорителях, занимают значительное пространство и существенно увеличивают общую массу громкоговорителя. Геометрия и масса колеблющейся мембраны, в свою очередь, может оказывать заметное влияние на амплитудно-частотные характеристики всего устройства, что может характеризоваться узким диапазоном работы, наличием резонансных частот, а также инерционности при генерации сверхкоротких звуковых импульсов.

Механизм функционирования термоакустического источника существенно отличается. Электрический сигнал периодически изменяет температуру рабочей поверхности, контактирующей со средой, например, воздухом, что, в свою очередь, приводит к колебаниям молекул воздуха и чередующимися процессами его нагрева и охлаждения. Благодаря отсутствию механически подвижных частей термоакустический источник звука характеризуется более равномерной амплитудно-частотной характеристикой и широким рабочим диапазоном, который может достигать значительных величин, вплоть до 1 МГц. Тем не менее 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 поликристаллического графена для описания термоакустического излучения.

Графен, благодаря своей сверхмалой толщине, химической стойкости, низкой теплоёмкости, прозрачности и гибкости, открывает перспективы для создания термоакустических источников звука более компактных размеров и меньшей массы, в сравнении с обычными источниками звука. Таким образом, термоакустические преобразователи на основе графена представляют собой перспективное решение для рынка громкоговорителей и других генераторов звука, расширяя возможности интеграции звука в современные технологии.

## Глава 2. Синтез графена и характеристика образцов

Графен был получен методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на медной подложке, выступавшей в роли катализатора, при температуре 1075°C и нормальном атмосферном давлении в термическом реакторе — **рисунок 2.1**.



**Рисунок 2.1** — Принципиальная схема термического реактора

Реактор состоит из печи, заключенной в термоизолированный корпус, и газовой камеры, представленной кварцевой трубкой длиной 1.5 м и диаметром 19 мм. Для контроля температуры в горячей зоне использовался терморегулятор с рабочим диапазоном от 10°C до 1100°C и точностью регулирования  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Края трубки оборудованы вакуумными соединениями с системой водяного охлаждения. Газовая смесь вводилась с одного конца реактора, а удаление продуктов реакции происходило через клапан на противоположной стороне. Поток и состав газов контролировались при помощи расходомеров и регуляторов.

### 2.1 Синтез графена на плоских подложках

Медная подложка представляла собой фрагмент медной фольги (размером 7 см × 2 см), марки M006 с чистотой 99.8% и толщиной в 25 мкм. Перед стадией синтеза производилась электролитно-плазменная полировка медной подложки в водном растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (3 об.%) +  $\text{NH}_3$  (6 об.%) при температуре 87 °C и напряжении 280 В. Для исключения влияния различного рода загрязнителей на весь процесс, выполнялась процедура очистки медной фольги, которая заключалась в её последовательной промывке в ацетоне, спирте и дистиллированной воде с использованием ультразвуковой бани.

После процедуры очистки, следовала стадия синтеза, которую можно разбить на следующие этапы:

- А) Нагрев медного образца в атмосфере  $\text{Ar} + \text{H}_2$  до  $1000^\circ\text{C}$ .
- Б) Отжиг медной фольги в атмосфере водорода ( $\text{H}_2$ ) при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 30 минут
- В) Синтез графена в смеси газов  $\text{Ar}$  (90 sccm) +  $\text{H}_2$  (20 sccm) +  $\text{CH}_4$  (0.2 sccm) в течение 10 минут при температуре  $1075^\circ\text{C}$ .
- Г) Охлаждение образца до комнатной температуры

Все этапы были выполнены при атмосферном давлении.

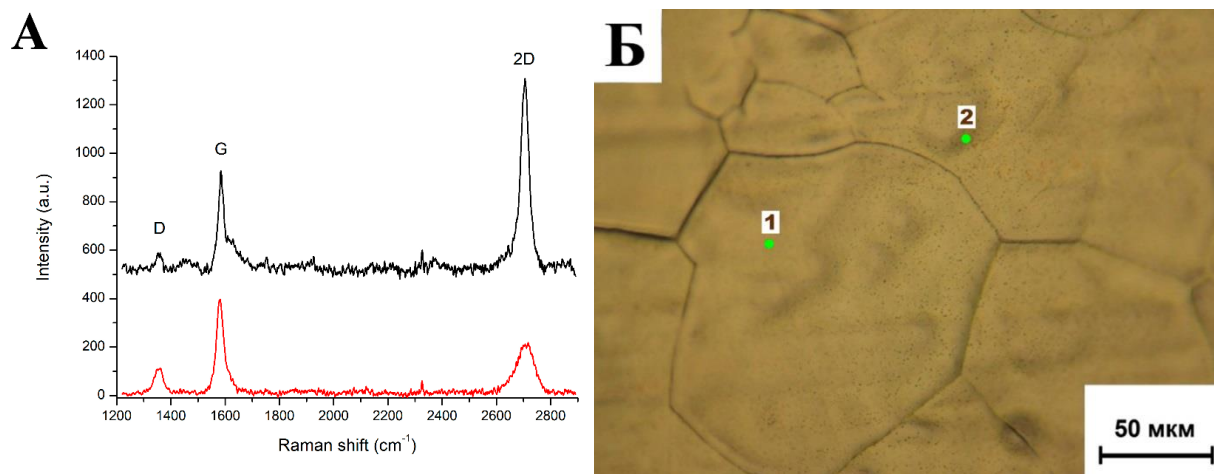
## 2.2 Синтез графена на массивных образцах

В качестве исследуемых объектов были использованы медные цилиндры с размерами  $L = 2.9 \text{ см}$ ,  $d = 1 \text{ см}$ . Поверхность всех медных цилиндров была предварительно механически отполирована, а затем отожжена в атмосфере водорода при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. Синтез графенового покрытия также осуществлялся методом химического осаждения из газовой фазы в газовой смеси  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$  в течение 5 минут при атмосферном давлении. После стадии синтеза образцы были охлаждены в течение 1 часа до комнатной температуры ( $20^\circ\text{C}$ ).

## 2.3 Характеризация образцов

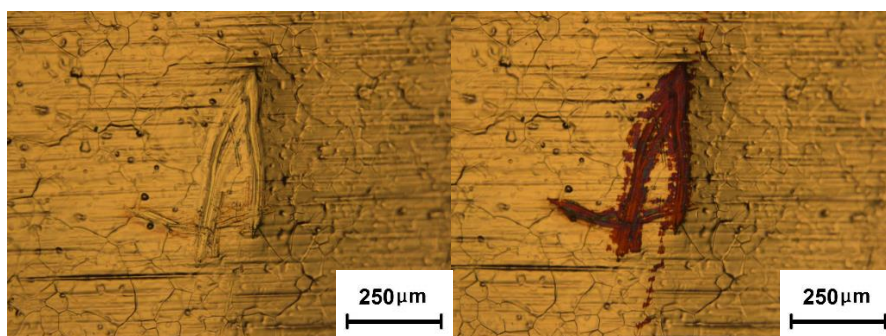
Медные образцы с графеновым покрытием исследовались методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре T64000 фирмы Horiba Jobin Yvon с длиной волны возбуждающего света  $514.5 \text{ нм}$ . Спектры снимались с различных участков поверхности в диапазоне  $1200\text{--}2900 \text{ см}^{-1}$ . На полученных спектрах наблюдались характерные для графитовых структур пики D, G и 2D. Для анализа данных вычитался фоновый сигнал (путём построения базовой линии), а пики D, G и 2D аппроксимировались распределением Лоренца. Определялись параметры пиков, такие как положение центра, интенсивность и ширина на полувысоте, которые затем сравнивались. Пик D ассоциируется с дефектами в графеновой структуре и по соотношению интенсивностей пиков D и G оценивалась степень дефектности. Количество слоёв графена оценивалось на основании ширины 2D пика и отношения его интенсивности к пику G. Для однослойного графена ширина 2D линии составляет около  $30 \text{ см}^{-1}$ , а для многослойного графена – более  $40 \text{ см}^{-1}$ . Все образцы после синтеза на меди характеризовались по ширине 2D линии и соотношению интенсивностей  $I_{2D}/I_G$ , где однослойный графен имел ширину около  $30 \text{ см}^{-1}$  и отношение  $I_{2D}/I_G > 1$ , а многослойный — ширину более  $40 \text{ см}^{-1}$  и отношение  $I_{2D}/I_G < 1$  [91].

В результате синтеза было получено два вида образцов – с однослойным графеновым покрытием и многослойным, что было подтверждено спектроскопией комбинационного рассеяния света — **рисунок 2.2А**.



**Рисунок 2.2** — А) Показательные спектры КРС однослойного и многослойного графенового покрытия, обозначенные черной и красной линиями соответственно Б) Оптическая микроскопия однослойного графенового покрытия на медной подложке

Все медные образцы были покрыты сплошным графеновым слоем, что подтверждено путем набора статистических данных спектроскопии КРС по всей поверхности образца. В качестве проверки наличия сплошного покрытия графена на поверхности меди непосредственно после стадии CVD синтеза был произведен термический отжиг образца на воздухе при 200 °С. Видимых отличий между отожжённой и неотожженной поверхностью меди, покрытой графеном, нет. Однако, если же убрать графеновый слой, например, путем нанесения царапины, как представлено на **рисунке 2.3**, поверхность меди окислится и примет другой цвет.

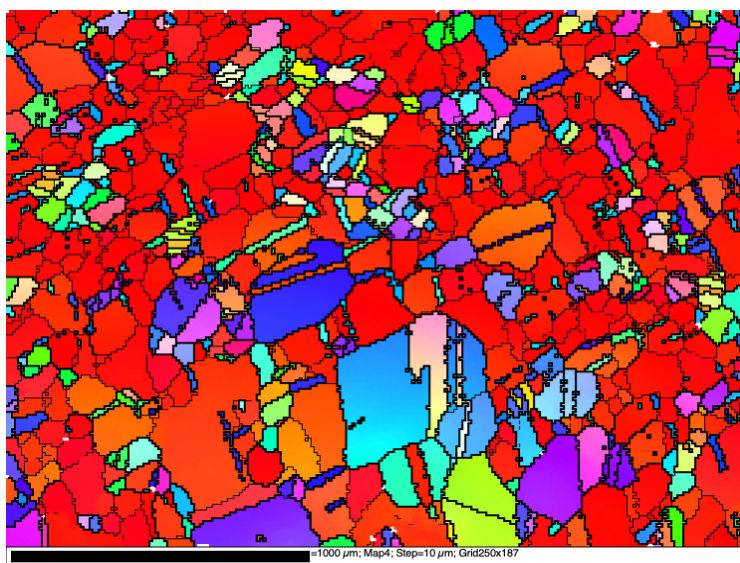


**Рисунок 2.3** — Пример отожжённого на воздухе образца: поверхность меди окислилась только лишь в месте царапины (в виде буквы «А»), остальная область, покрытая графеном, не изменилась

Данная методика характеризации графеновых покрытий становится возможной благодаря сочетанию термической и химической устойчивости графена при температурах до 350-

400°C на воздухе, а также благодаря его непроницаемости для газов. Принцип метода состоит в том, что термическая обработка в кислородсодержащей атмосфере ускоряет процесс окисления меди. При этом медь, защищенная слоем графена, остается неизменной, поскольку графеновое покрытие препятствует контакту меди с кислородом. Это усиливает визуальный контраст между оксидом меди и неокисленной медной поверхностью, что позволяет выявить под оптическим микроскопом участки, непокрытые графеном, после процесса окисления.

Кристаллографическая структура медной подложки анализировалась методом дифракции отражённых электронов (EBSD). Для получения репрезентативной статистики была построена карта кристаллографических ориентаций зёрен медной поверхности с пространственным разрешением 10 мкм, при этом максимальная площадь сканирования составила  $2.5 \times 1.9$  мм — **рисунок 2.4**. На основе этих данных был определена средняя протяженность зерна медной поверхности, которая составила около 200 мкм. Эти данные были использованы при теоретическом анализе термоакустического эффекта: влиянии неравномерного температурного распределения на создаваемое звуковое поле.



**Рисунок 2.4** — Карта кристаллографических ориентаций зёрен поверхности медной подложки после синтеза графена [89]

Омическое сопротивление композитов измерялось двухзондовым методом резистометрии и выражалось через параметр «удельное сопротивление на квадрат» или Ом/кв.. Этот показатель удобен тем, что сопротивление квадратного участка плёнки остаётся неизменным независимо от размера этого квадрата, если напряжение приложено к противоположным сторонам. Для плёнки прямоугольной формы сопротивление зависит только от соотношения её длины  $L$  (в направлении тока) к ширине  $W$  по формуле

$$R_{sq} = R \frac{W}{L}, \quad (2.1)$$

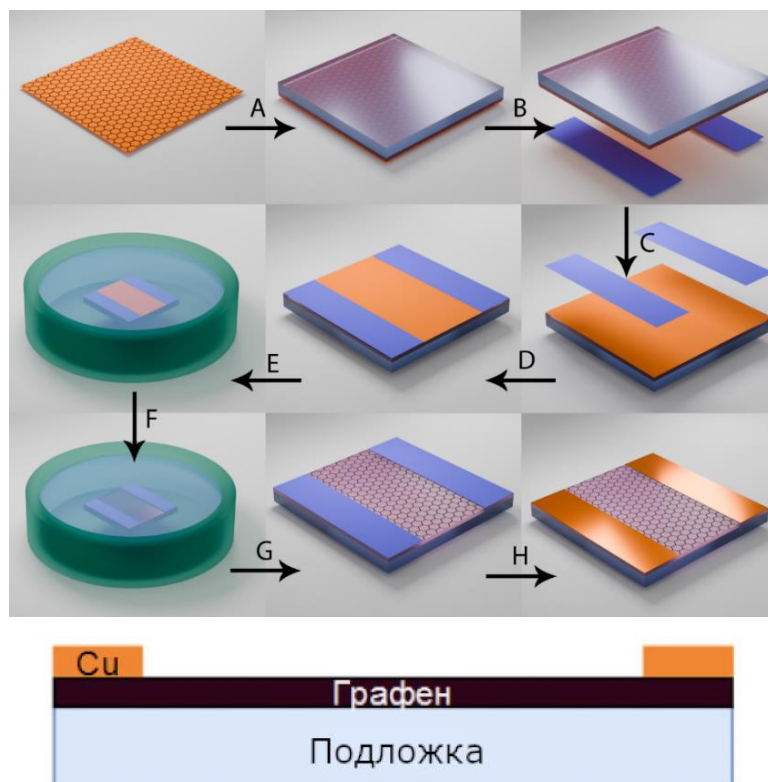
где  $R$  — измеренное электрическое сопротивление.

## 2.4 Создание композитов

В данной работе графеновая пленка была перенесена на подложки из полимеров (ПЭТ/ЭВА) и жаропрочного закаленного стекла. Полимерные подложки были выбраны для исследования перспективных гибких термоакустических преобразователей. Однако их ограниченная термостойкость стала значимой проблемой при изучении термоакустического эффекта, так как высокая температура является ключевым фактором для генерации звука высокой интенсивности в таких системах. Кроме того, при исследовании механических колебаний поверхности термоакустического преобразователя методами атомно-силовой микроскопии, решающее значение имел низкий коэффициент теплового расширения подложки. В этой связи, наряду с полимерными материалами, были использованы подложки из закаленного жаропрочного стекла M009 Robax толщиной 4 мм, с коэффициентом термического расширения  $0 \pm 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ .

### 2.4.1 Композиты графен – полимер

Перенос графена на полимерную подложку из PET/EVA осуществлялся с использованием метода термического прессования. Процесс изготовления образцов был выполнен по схеме, представленной на **рисунке 2.5**. Медная подложка с графеновым слоем спрессовывалась с полимерным слоем и подвергалась выдержке при температуре 190 °C в течение 10 минут. Согласно данным работы [65], такие условия минимизируют повреждение графеновых слоев, а качество полученных полимер-графеновых покрытий сравнимо с качеством, которое достигается при менее разрушительных методах переноса, таких как использование полимера ПММА. После этого на образец с графеном наносилась маска из ПВХ для защиты части медной подложки, которая была использована в качестве электрических контактов. Далее медная подложка стравливалась в 40% растворе азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ). Завершив процесс травления, композит графен-полимер промывали в дистиллированной воде и высушивали.



**Рисунок 2.5** — Изготовление композитов графен-полимер. А — нанесение полимерного слоя на медную подложку с графеновым покрытием, В, С, D — нанесение защитной маски, Е — погружение образца в 40% раствор азотной кислоты, F — травление медной подложки и последующая промывка образца дистиллированной водой, G — извлечение образца и его сушка, H — удаление защитной маски

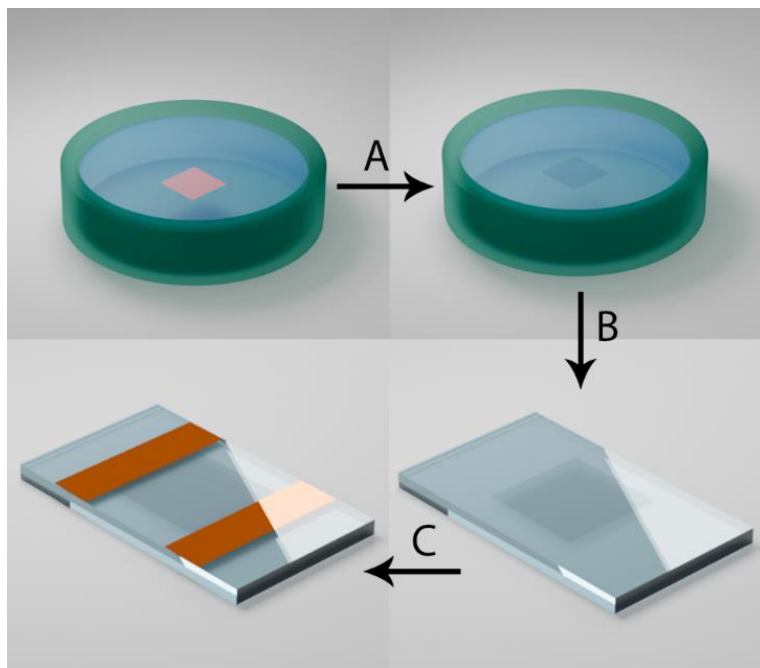
Всего было изготовлено пять образцов с активной излучающей поверхностью размером  $1.5 \times 1.5$  см. Электрическое сопротивление готовых образцов варьировалось в диапазоне от 1 до 2.5 кОм.

#### 2.4.2 Композиты графен – стекло

Процесс переноса графенового покрытия на стеклянную подложку был осуществлен с использованием химического травления медной фольги, на которой был синтезирован графен, в растворе персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  с концентрацией 0.044 г/моль. Медная подложка с графеном помещалась в раствор, где медь стравливалась в течении 24 часов. После этого графеновую пленку промывали, последовательно несколько раз откачивая и наполняя раствор дистиллированной водой. Заключительный этап переноса графена на подложку состоял в нанесении плавающего на поверхности воды графена на стеклянную подложку с последующей сушкой образца в потоке аргона.

После переноса графеновой пленки на подложку, на полученный композит были нанесены медные электроды — **рисунок 2.6**.





**Рисунок 2.6** — Изготовление композитов графен-стекло.

А — травление медной подложки и промывка графеновой пленки дистиллированной водой, В — нанесение графена на стеклянную подложку, С — напыление токопроводящих контактов методом магнетронного распыления

Электроды наносились методом магнетронного напыления. Для защиты основной части графенового покрытия во время напыления была подготовлена полимерная маска. Для улучшения адгезии меди к поверхности образца перед нанесением основного медного слоя толщиной 300 нм предварительно наносился тонкий адгезионный слой титана толщиной 1 нм. Были выбраны следующие параметры магнетронного распыления: давление рабочего газа — 0.35 Па; среднее расстояние между подложкой и магнетроном — 12 см; ток разряда — 0.1 А; отрицательное смещение — 622 В; частота импульсов — 10 кГц; длительность импульса — 5 мкс; частота вращения держателя подложки — 0.5 Гц.

## 2.5 Заключение к Главе 2

Разработаны режимы синтеза графенового покрытия на массивных медных образцах цилиндрической формы с характерным размером  $L = 2.9$  см,  $d = 1$  см. Показано, что образцы имеют сплошное многослойное покрытие графена

Изготовлены графеновые композиты: графен/полимер, графен/стекло. Отработаны методы переноса графеновых слоёв на полимерные и стеклянные подложки и нанесения медных контактов путем магнетронного напыления. Характерный размер покрытия графена составлял  $1.5 \times 1.5$  см, омическое сопротивление варьировалось в диапазоне 500 — 2500 Ом/кв.

Проведен анализ кристаллографической структуры медной каталитической подложки. Показано, что средний латеральный размер кристаллического зерна составил 200 мкм.



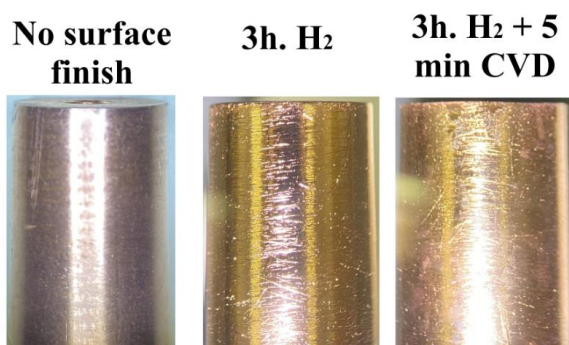
### **Глава 3. Лучисто-конвективная теплоотдача с поверхности медного цилиндра в окружающую среду**

Графен, одноатомный слой углерода с гексагональной решеткой, является одним из самых примечательных материалов современности, привлечшим внимание ученых благодаря своим уникальным свойствам. Среди его выдающихся характеристик можно отметить высокую механическую прочность [1, 2], отличную электрическую [3–5] и тепловую проводимость [6, 7], а также химическую стойкость [8, 9]. Эти свойства делают графен идеальным кандидатом при создании защитных покрытий, включая те, которые направлены на сохранение степени черноты металлов. Степень черноты является важным параметром, характеризующим способность материала поглощать и излучать тепловое излучение. В различных промышленных приложениях, например, в системах теплопередачи, где возникает вопрос о контроле теплового излучения, в том числе минимизации тепловых потерь, контроль степени черноты материалов играет ключевую роль. Металлы, используемые в этих приложениях, могут быть подвержены окислению при контакте с кислородом, что приводит к увеличению степени черноты и, следовательно, к более интенсивному излучению в инфракрасном диапазоне, увеличивая, таким образом, тепловые потери. Графеновые покрытия представляют собой перспективное решение для сохранения степени черноты металлов, предотвращая их окисление и деградацию. Исследования показали, что графеновые покрытия обладают выдающимися барьерными свойствами, которые могут значительно замедлить или полностью предотвратить процесс окисления металлов, таких как медь, алюминий и железо. Графеновое покрытие образует газонепроницаемый барьер, который препятствует диффузии кислорода к поверхности металла, сохраняя его оптические и тепловые свойства. (графен обладает высокой степенью прозрачности в видимом диапазоне излучения (пропускает до 97.7 %) [55], экспериментально с использованием метода ИК-Фурье микроскопии было определено, что в ИК диапазоне длин волн от 1.5 до 5 мкм коэффициент поглощения составляет меньше 3%. Так, в работах [10, 11] продемонстрировали, что графеновое покрытие на поверхности меди может эффективно предотвращать образование оксидных слоев при температурах выше 200 °С. В другом исследовании [12] было показано, что графеновые покрытия могут значительно повысить коррозионную стойкость железа и его сплавов, сохраняя их изначальные оптические характеристики. Эти результаты подтверждают, что графеновые покрытия могут быть эффективны для защиты различных металлов, используемых в условиях, где сохранение степени черноты имеет критическое значение. Кроме того, в работе [13] исследовали влияние графеновых покрытий на электрохимическую

стабильность меди и пришли к выводу, что графен значительно улучшает её эксплуатационные характеристики в агрессивных средах. Эти исследования подчеркивают потенциал графена в качестве универсального защитного покрытия для различных металлов, где контроль степени черноты имеет ключевое значение для их эффективного использования.

### 3.1 Постановка эксперимента

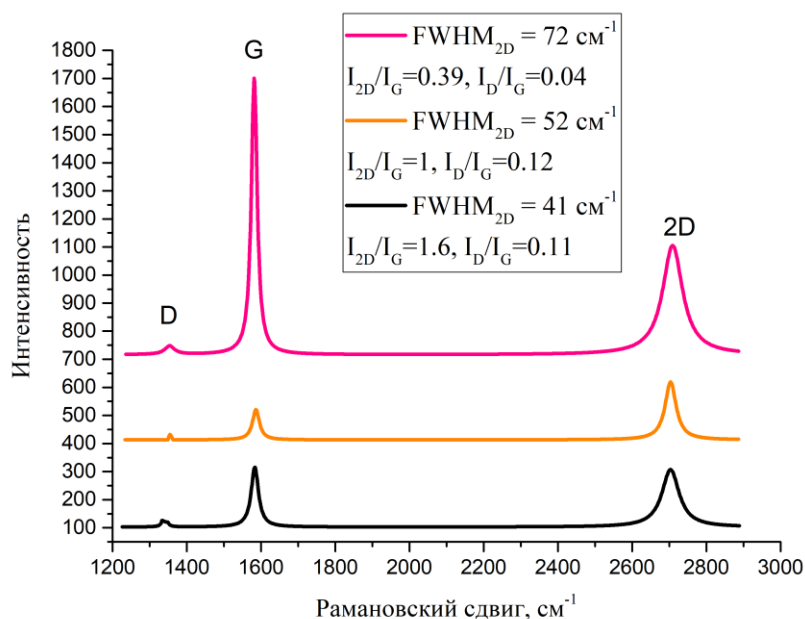
В качестве исследуемых объектов были использованы медные цилиндры (высота  $L = 2.9$  см, диаметр  $d = 1$  см) двух типов: с покрытием графена и без покрытия. Поверхность медных цилиндров была предварительно механически отполирована, а затем отожжена в атмосфере водорода при температуре  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3 часов. Синтез графенового покрытия осуществлялся методом химического осаждения из газовой фазы в смеси  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$  в течение 5 минут при атмосферном давлении. После стадии синтеза образцы были выдержаны в течение 1 часа до охлаждения до комнатной температуры ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) — **рисунок 3.1**.



**Рисунок 3.1** — Фотографии поверхности медного цилиндра (слева направо): исходная поверхность, поверхность после 3 часов отжига и поверхность после стадии синтеза

Поверхность одного из медных цилиндров была покрыта плотным слоем графена. Перед проведением экспериментов с образцом, покрытым слоем графена, была проведена аттестация качества покрытия с использованием спектроскопии КРС — **рисунок 3.2**. Аттестация полученного графенового покрытия была проведена при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света на КР-спектрометре T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon, с длиной волны возбуждающего излучения  $514.5$  нм. Анализ полученных данных спектроскопии КРС позволяет сделать вывод о том, что сформированное покрытие является многослойным, что подтверждается высоким отношением интенсивностей пиков G и 2D, а также характерной асимметрией 2D пика. Одной из ключевых задач в рамках данного эксперимента являлось получение равномерного сплошного покрытия для дальнейшего исследования его влияния на теплоотдачу в окружающую среду. Достигнутая однородность покрытия имеет важное значение, так как позволяет более точно оценить его вклад в изменение тепловых характеристик материала, что является критически важным для дальнейших исследований

теплопередачи в композитах, на основе графенового покрытия. Таким образом, результаты спектрального анализа дают основание заключить, что сформированное покрытие соответствует сплошному многослойному графену с высокой степенью однородности.



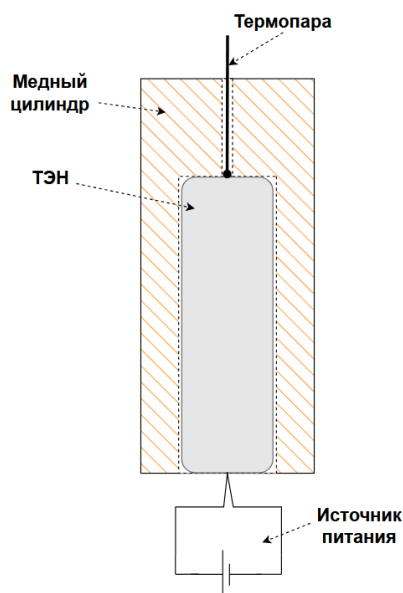
**Рисунок 3.2** — Спектры КРС для образцов с синтезированным графеновым покрытием

Так как медные цилиндры нагревались до высоких температур, то теплоотдача с их поверхности была радиационно-конвективной природы. Для оценок радиационных потоков тепла необходимо знать степень черноты излучающей поверхности. Для определения степени черноты использовались данные, полученные с помощью тепловизора FLIR X6530sc с разрешением матрицы  $640 \times 512$ , со спектральной чувствительностью в диапазоне  $1.5 — 5.1$  мкм, с точностью измерения  $0.003\text{K}$ . Полученные снимки проанализированы в программном пакете FLIR Altair.

Внутри цилиндра вдоль его оси была сделана полость, в которой размещался трубчатый электронагреватель (ТЭН) ( $L = 2$  см,  $d = 0.6$  см), схема эксперимента представлена на **рисунке 3.3**. Выделяемая тепловая мощность нагревателя варьировалась и составляла 2.3 Вт, 6.4 Вт, 9.2 Вт и 14.4 Вт. При проведении экспериментов медные цилиндры располагались вертикально. Измерения температуры проводились в двух точках — внутри медного цилиндра и на его поверхности.

Для анализа режима конвективного обтекания в условиях свободной конвекции был проведен эксперимент с использованием дымовой визуализации течения воздуха и с подсветкой плоским лазерным лучом. Эксперимент проводился в условиях минимизации внешних возмущений. Чтобы исключить влияние вынужденной конвекции и обеспечить

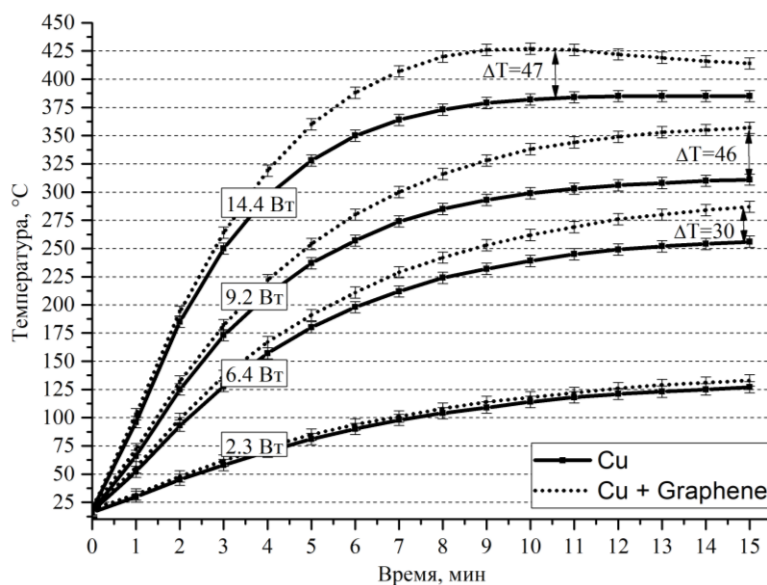
условия свободной конвекции, образец был помещен в прозрачную герметичную камеру, предварительно заполненную дымом.



**Рисунок 3.3** — Схема эксперимента: нагрев медного цилиндра осуществлялся при помощи трубчатого электронагревателя, расположенного во внутренней полости цилиндра

### 3.2 Энергетический баланс и степень черноты поверхности медных цилиндров с различным типом покрытия

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 3.4.



**Рисунок 3.4** — Зависимость температуры образца с течением времени от мощности для разных типов поверхности

На **рисунке 3.4** представлены зависимости от времени температуры, измеренной на внутренней стороне стенки медного цилиндра. Температура на внешней поверхности цилиндра рассчитывалась. Толщина стенок нагреваемых медных цилиндров составляет 2 мм. Для стенки цилиндрической формы удельный тепловой поток  $q$  через стенку будет иметь следующий вид:

$$q = \frac{\lambda}{r_{in} \ln \frac{r_{out}}{r_{in}}} (T_{in} - T_{out}) \quad (3.1)$$

где  $q$  – удельный тепловой поток,  $\lambda$  – 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:

$$T_{in} - T_{out} = q \frac{r_{in} \ln \frac{r_{out}}{r_{in}}}{\lambda} = \frac{\dot{Q}}{S_{бок}} \frac{r_{in} \ln \frac{r_{out}}{r_{in}}}{\lambda} = \frac{14.4}{91 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{3 \cdot 10^{-3} \cdot \ln \frac{5 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3}}}{391} = 0.06 \text{ K} \quad (3.2)$$

$\dot{Q}$  – общий тепловой поток от источника внутри цилиндра,  $S_{бок}$  – 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:

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{conv} + \dot{Q}_{cond} + \dot{Q}_{rad} \quad (3.3)$$

Для определения конвективного вклада воспользуемся следующим выражением:

$$\dot{Q}_{conv} = h S_{бок} (T_{out} - T_{\infty}) \quad (3.4)$$

где  $h$  – коэффициент конвективной теплоотдачи,  $S_{бок}$  – площадь боковой поверхности цилиндра,  $T_{out}$  – температура поверхности наружной стенки,  $T_{\infty}$  – температура окружающей среды.

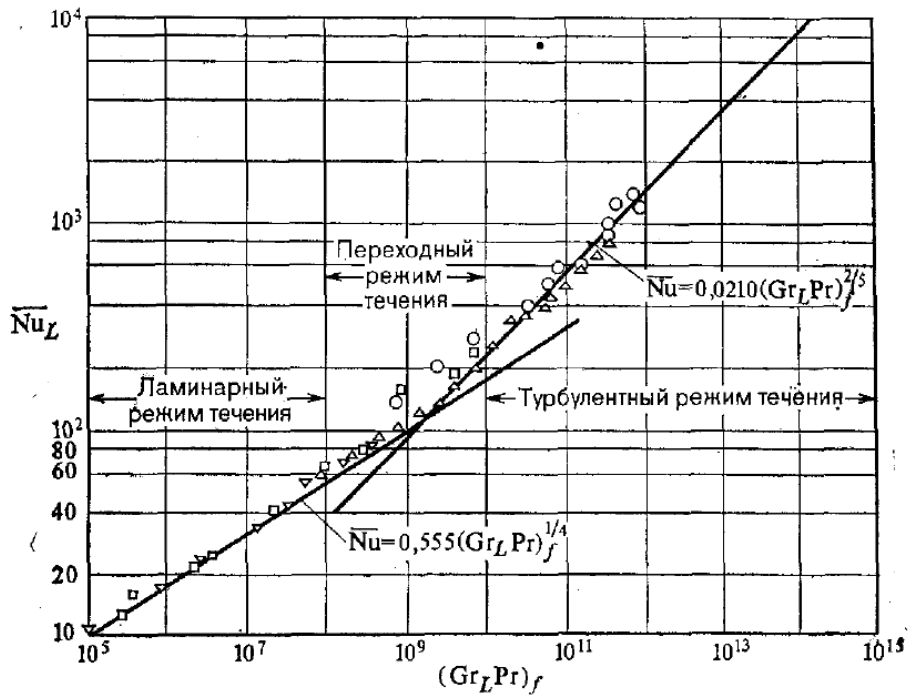
В данном случае известны все параметры, кроме коэффициента теплоотдачи. Для его определения оценим значение числа Нуссельта по эмпирической формуле зависимости от чисел Грасгофа и Прандтля  $Nu = f(Gr, Pr)$  для вертикальных цилиндров — **рисунок 3.5**:

$$Nu_f = b (Gr_f Pr_f)^n, \quad (3.5)$$

$$Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda}, \quad (3.6)$$

$$Gr_L = \frac{\beta g \rho^2 (T_{out} - T_{\infty}) L^3}{\mu^2}, \quad (3.7)$$

где  $c_p$  – теплоёмкость среды,  $\mu$  – динамическая вязкость,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $\beta$  – температурный коэффициент объёмного расширения газа,  $g$  – ускорение свободного падения,  $\rho$  – плотность газа,  $T_{out}$  – температура внешней поверхности цилиндра,  $T_{\infty}$  – температура среды,  $L$  – характерный линейный размер поверхности теплообмена,  $b$  – коэффициент пропорциональности,  $n$  – показатель степени. Индекс  $f$  указывает на то, что все физические свойства должны браться при  $T_f = (T_s + T_{\infty})/2$ .



**Рисунок 3.5** — Экспериментальные данные по теплообмену для вертикальных пластин и цилиндров в условиях свободной конвекции [66].  $\circ$  - вертикальный цилиндр;  $\square$  - вертикальная пластина;  $\Delta$  - пластина высотой 23 см;  $\nabla$  - пластина высотой 7.6 см

Коэффициент теплоотдачи можно определить согласно формуле:

$$h = \frac{Nu \cdot \lambda}{L} \quad (3.8)$$

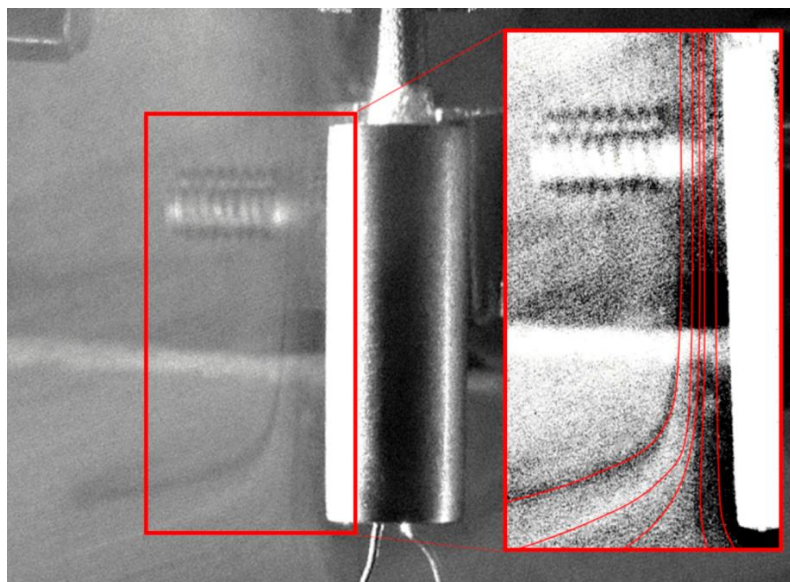
где  $L$  – характерный линейный размер поверхности теплообмена (высота цилиндра),  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности воздуха,  $Nu$  – число Нуссельта.

Для установившегося режима теплоотдачи по определенным значениям температуры и перепадов температуры и по данным на **рисунке 3.4** вычислены числа Прандтля, Грасгофа, Нуссельта, и коэффициент теплоотдачи  $h$  — **таблица 3.1**.

**Таблица 3.1** — 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  $T_{\infty}$  составляла  $10^{\circ}\text{C}$

| Тип цилиндра | Q, Вт | Температура, $^{\circ}\text{C}$ | Pr    | Gr     | Nu    | h, Вт/м <sup>2</sup> 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                   |

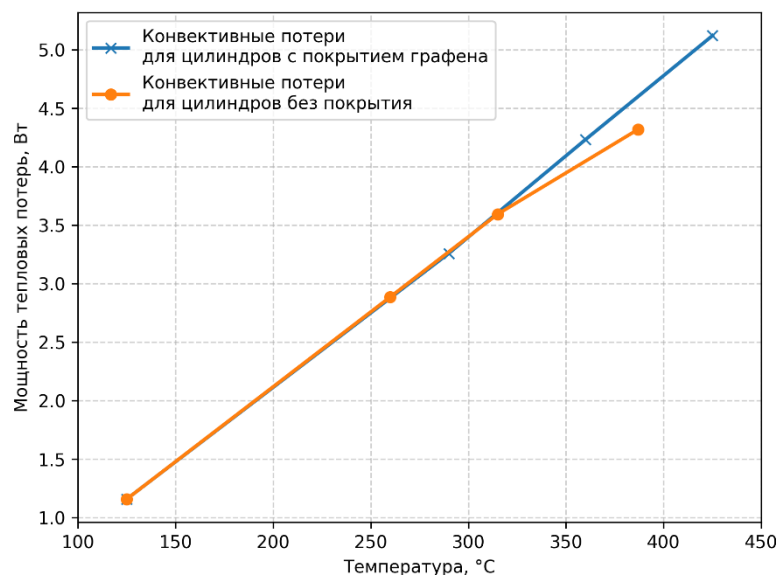
Согласно эмпирическим данным [65] для всего рабочего диапазона температур должен наблюдаться ламинарный режим конвективного течения. Это было подтверждено экспериментально путём проведения эксперимента с дымовой визуализацией пространственной формы течения — **рисунок 3.6**.



**Рисунок 3.6** — Снимок конвективного течения у поверхности разогретого цилиндра, покрытого графеном, при температуре поверхности  $425^{\circ}\text{C}$ . Красные линии, отмечающие траектории движения воздуха, демонстрируют плавные и непрерывные линии тока без признаков возмущений и вторичных вихрей

На представленном на рисунке 3.6 изображении наблюдается визуализация конвективного течения вблизи поверхности вертикального медного цилиндра, нагретого до 425 °С. 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 °С. 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 (3.4) — **рисунок 3.7**.



**Рисунок 3.7** — Зависимости мощности конвективных тепловых потерь от температуры цилиндров с графеновым покрытием и без покрытия

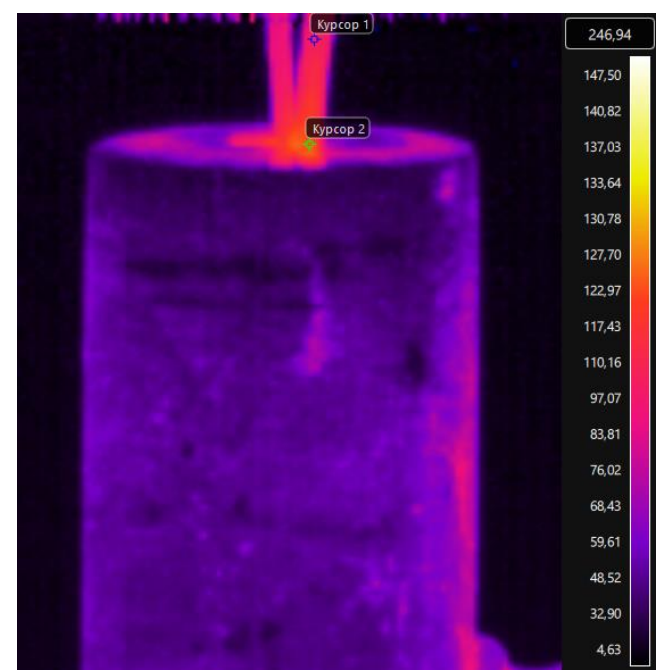
Из общего теплового баланса остаются неизвестными вклады излучения и теплопроводности. Для оценки энергетических потерь, связанных с теплопроводностью проводов термопары и нагревателя, воспользуемся следующим выражением:

$$\dot{Q}_{cond} = \lambda S_{сеч} \frac{\Delta T}{\Delta l} \quad (3.9)$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности проводника,  $S_{сеч}$  — площадь поперечного сечения проводника,  $\Delta T$  — перепад температур в проводнике на расстоянии  $\Delta l$ .



Для определения перепада температур в проводниках на расстоянии  $\Delta l$  была проведена тепловизионная съемка объекта при его нагреве — **рисунок 3.8**.



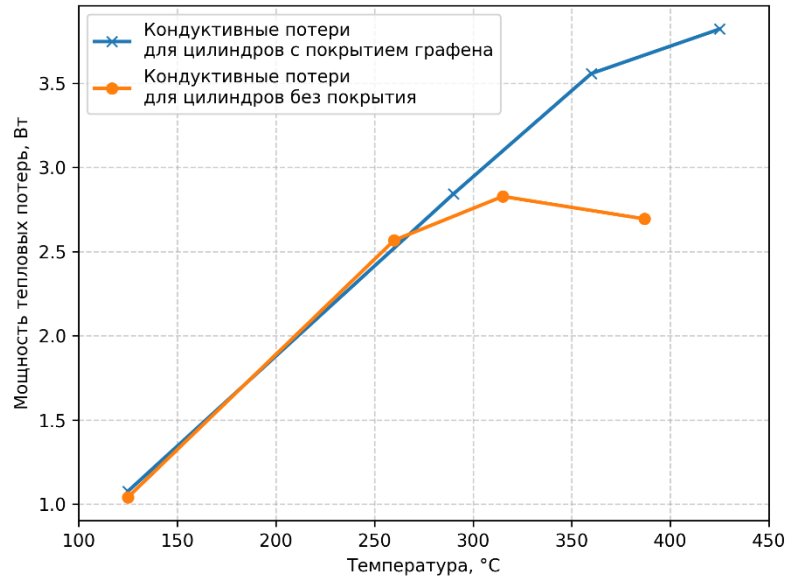
**Рисунок 3.8** — Тепловизионный снимок медного цилиндра с термопарой внутри. Перепад температур в проводнике термопары определялся между точками «Курсор 1» и «Курсор 2»

Площади поперечных сечений проводников и их теплопроводности при различных температурах указаны в **таблице 3.2**.

| Тип проводника        | Площадь поперечного сечения, м <sup>2</sup> | Температура проводника, °С | Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К |
|-----------------------|---------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| Хромель               | 7.85e-07                                    | 125                        | 19.6                                 |
|                       |                                             | 260                        | 23.8                                 |
|                       |                                             | 290                        | 23.8                                 |
|                       |                                             | 315                        | 25.1                                 |
|                       |                                             | 360                        | 25.1                                 |
|                       |                                             | 387                        | 26.4                                 |
|                       |                                             | 425                        | 26.4                                 |
| Алюмель               | 7.85e-07                                    | 125                        | 28                                   |
|                       |                                             | 260                        | 32                                   |
|                       |                                             | 290                        | 32                                   |
|                       |                                             | 315                        | 33.5                                 |
|                       |                                             | 360                        | 33.5                                 |
|                       |                                             | 387                        | 35.2                                 |
|                       |                                             | 425                        | 35.2                                 |
| Никелевые выводы ТЭНа | 5.024e-07                                   | 125                        | 80.2                                 |
|                       |                                             | 260                        | 70.22                                |
|                       |                                             | 290                        | 68.24                                |
|                       |                                             | 315                        | 65.6                                 |
|                       |                                             | 360                        | 65.6                                 |
|                       |                                             | 387                        | 66.6                                 |
|                       |                                             | 425                        | 66.6                                 |

**Таблица 3.2** — Площади поперечного сечения и коэффициенты теплопроводности в зависимости от температуры проводника

Теперь, используя **выражение (3.9)**, рассчитаем тепловые потери, связанные с теплопроводностью проводов термопары и нагревателя — **рисунок 3.9**.

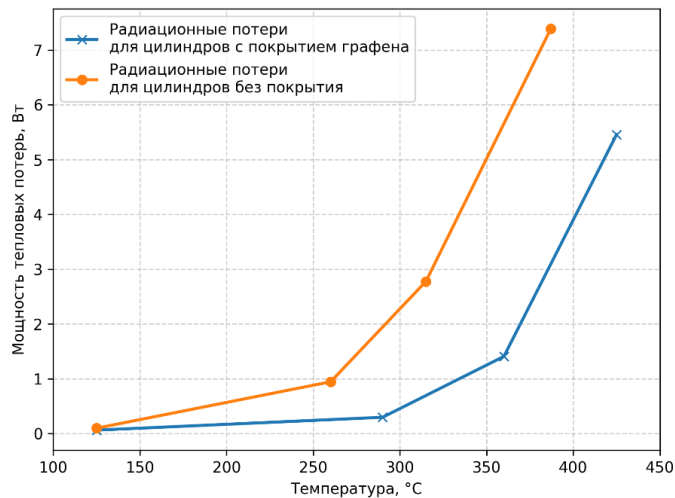


**Рисунок 3.9** — Зависимость мощности кондуктивных тепловых потерь от температуры цилиндров с различным типом покрытия

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:

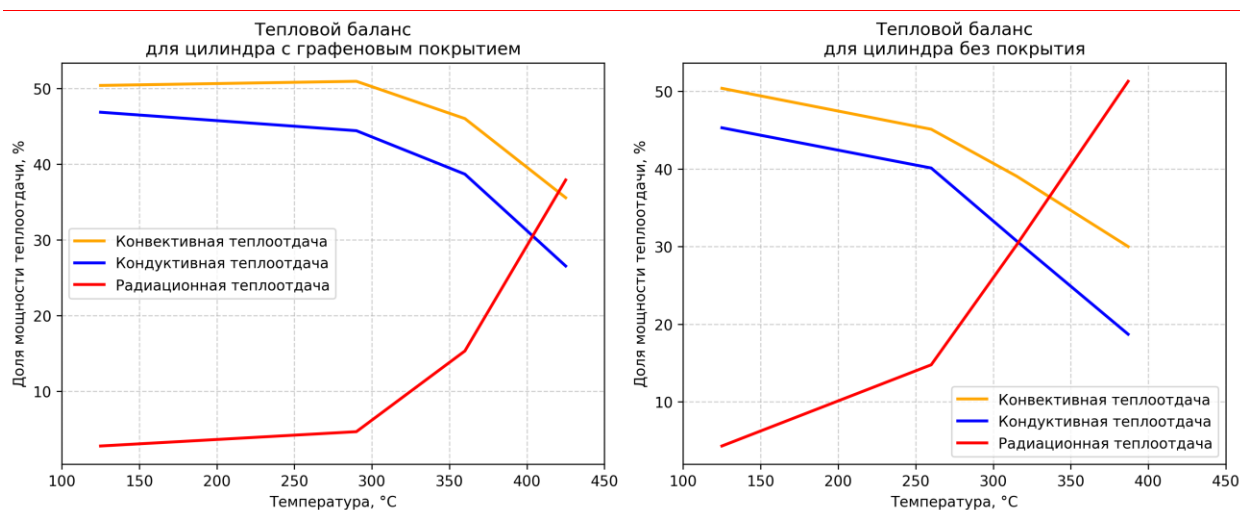
$$\dot{Q}_{rad} = \dot{Q} - \dot{Q}_{cond} - \dot{Q}_{conv} \quad (3.10)$$

В результате получаем величину радиационной теплоотдачи в зависимости от температуры поверхности цилиндров — **рисунок 3.10**.



**Рисунок 3.10** — Зависимость мощности радиационных потерь от температуры цилиндров с различным типом покрытия

Итоговая оценка теплового баланса выглядит следующим образом — **рисунок 3.11**.



**Рисунок 3.11** — 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:

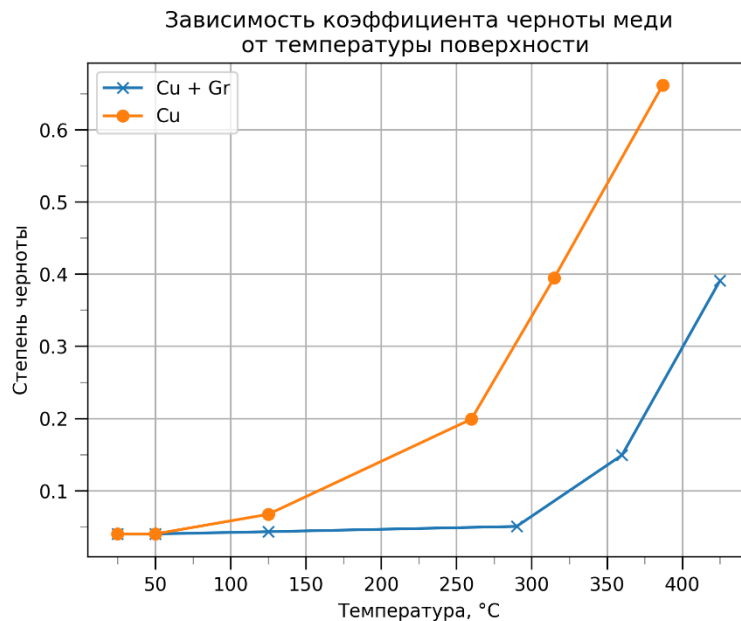
$$\dot{Q}_{rad} = \varepsilon \sigma S_o T_o^4 \quad (3.11)$$

где  $\varepsilon$  – степень черноты поверхности,  $S_o$  – общая площадь поверхности,  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана,  $T_o$  – температура поверхности.

Общая площадь поверхности цилиндра  $S_o$  состоит из площади боковой поверхности  $S_{бок}$  и площади торцов сверху и снизу  $S_{тор\ верх}$  и  $S_{тор\ низ}$  соответственно:

|                 |                                   |
|-----------------|-----------------------------------|
| $S_o$           | $103.8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$ |
| $S_{бок}$       | $91 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$    |
| $S_{тор\ верх}$ | $7.8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$   |
| $S_{тор\ низ}$  | $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$     |

Площади торцов цилиндра отличаются из-за разных диаметров выточенных отверстий – для ТЭНа и термопары. Результаты расчёта степени черноты представлены на **рисунке 3.12**.

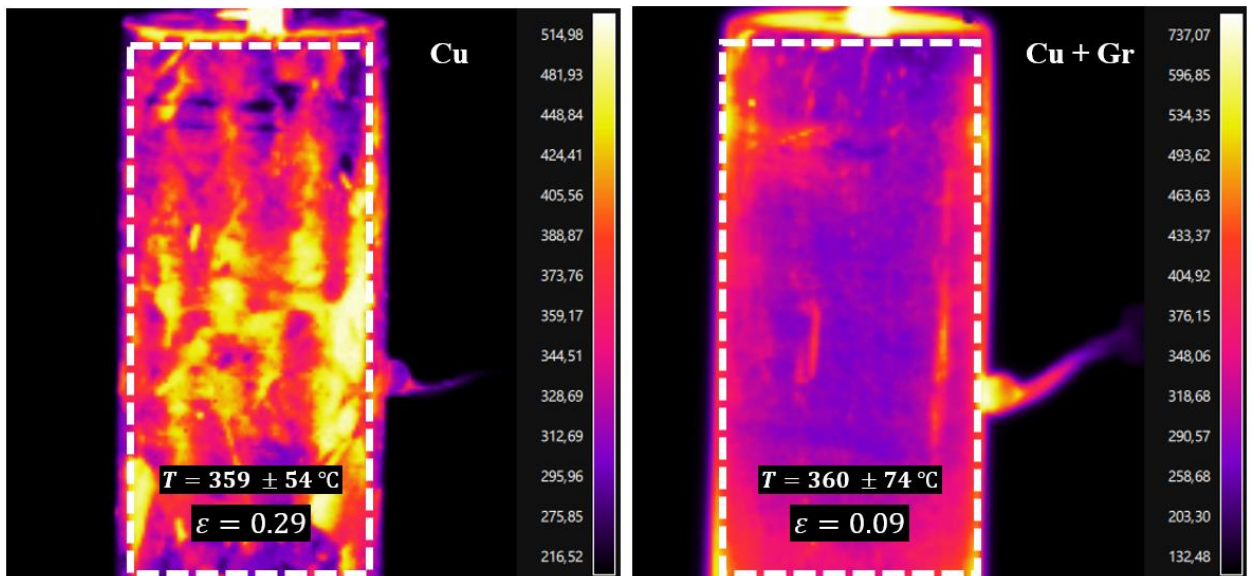


**Рисунок 3.12** — Изменение степени черноты для медных цилиндров с различным типом покрытия от температуры поверхности при стационарном тепловом режиме: синяя линия – поверхность меди покрыта графеном, оранжевая — медь без покрытия

По полученным оценкам вклада радиационной теплоотдачи можно определить зависимости 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 —270 °C наличие графенового покрытия приводит к тому, что степень черноты  $\varepsilon$  не изменяется и находится в пределах от 0.04 до 0.06. При температуре выше 270 °C наблюдается изменение коэффициента  $\varepsilon$  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  $\varepsilon$  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  $\text{Cu}_2\text{O}$ . При превышении данной температуры  $\text{Cu}_2\text{O}$  окисляется до  $\text{CuO}$  и, таким образом, у медного образца без графенового покрытия происходит резкое увеличение степени черноты до 0.67, что согласуется с литературными данными [67]. При повышении температуры выше 260 °C степень черноты изменяется с большей скоростью, что обусловлено ускорением окислительных процессов: коэффициент диффузии молекул кислорода составляет  $2 \times 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$  при 200 °C и  $60 \times 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$  при 300 °C [68]. Для сравнения,

при температурах ниже 260 °С 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 °С составила 1.7 кВт/м<sup>2</sup> для медного цилиндра без покрытия и 0.28 кВт/м<sup>2</sup> для цилиндра с графеновым покрытием, что указывает на существенную разницу в радиационных тепловых потоках (**рисунок 3.11**). Мощность излучения была определена по закону Стефана – Больцмана — **выражение (3.11)**.

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 3.13**.



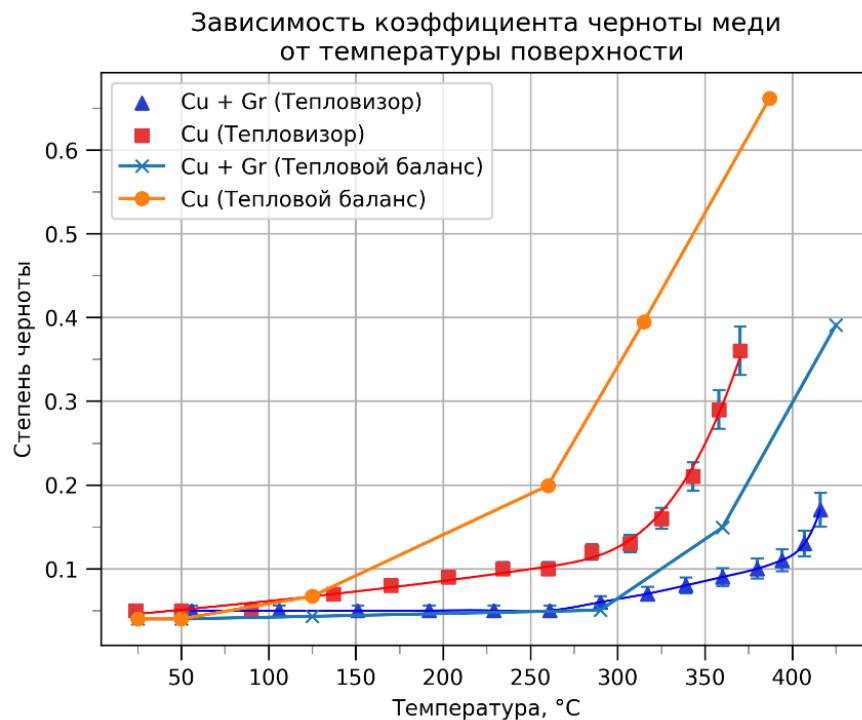
**Рисунок 3.13** — Тепловизионные снимки образцов Cu и Cu + Gr, слева и справа соответственно. На снимках отмечены области определения средней температуры (среднее число точек составляло 16 000). Снимок сделан на 5-й (Cu + Gr) и 6-й (Cu) минутах нагрева.

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  $\varepsilon$ . Вычисление степени черноты осуществлялось по закону Стефана-Больцмана — **выражение (3.11)**. Интенсивность свечения пикселей соответствует некому значению энергетического потока, которое было задано при калибровке.

$$I_{px} \sim \dot{q}_{rad} = \varepsilon_0 \sigma T_o^4 \quad (3.12)$$

$$T_o = \left( \frac{m I_{px}}{\varepsilon_0 \sigma} \right)^{-4} \quad (3.13)$$

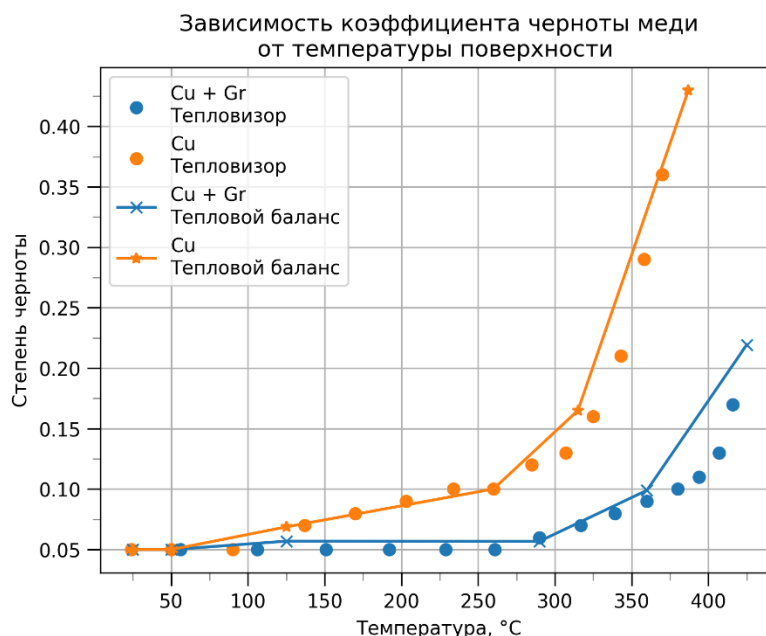
где  $m$  – коэффициент пропорциональности, заданный при калибровке тепловизора. Калибровка прибора была осуществлена по модели абсолютно черного тела ( $\varepsilon_0 = 1.0$ ) и, таким образом, задавая новую величину степени черноты, можно определить температуру поверхности тела по тепловизионному снимку. Значение степени черноты поверхности задавалось таким образом, чтобы рассчитанная температура совпадала со значениями температуры термопары. Результаты анализа представлены на **рисунке 3.14**.



**Рисунок 3.14** — Сравнение вычисленных значений степени черноты для медных цилиндров с 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, изменения степени черноты поверхности выше. Количественные различия коэффициентов черноты поверхности, определённых методом теплового баланса и на основе анализа тепловизионных снимков, обусловлены нестационарным режимом при тепловизионной съемке. 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, представленных на **рисунке 3.4**, 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 коэффициента черноты, полученные методом теплового баланса. Однако для медных цилиндров, покрытых графеном, коэффициент черноты остаётся стабильным в обоих случаях в диапазоне температур до 260–270 °С, 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 3.15**.



**Рисунок 3.15** — Сравнение вычисленных значений степени черноты медных цилиндров с 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.

Следует отметить, что даже несмотря на наличие графенового покрытия степень черноты 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, следовательно, 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, таким образом, применение графенового покрытия возможно в тех сферах, где механическое воздействие представлено минимально (например, полупроводниковая сфера, микро- и наноэлектроника)

### **3.3 Заключение к Главе 3**

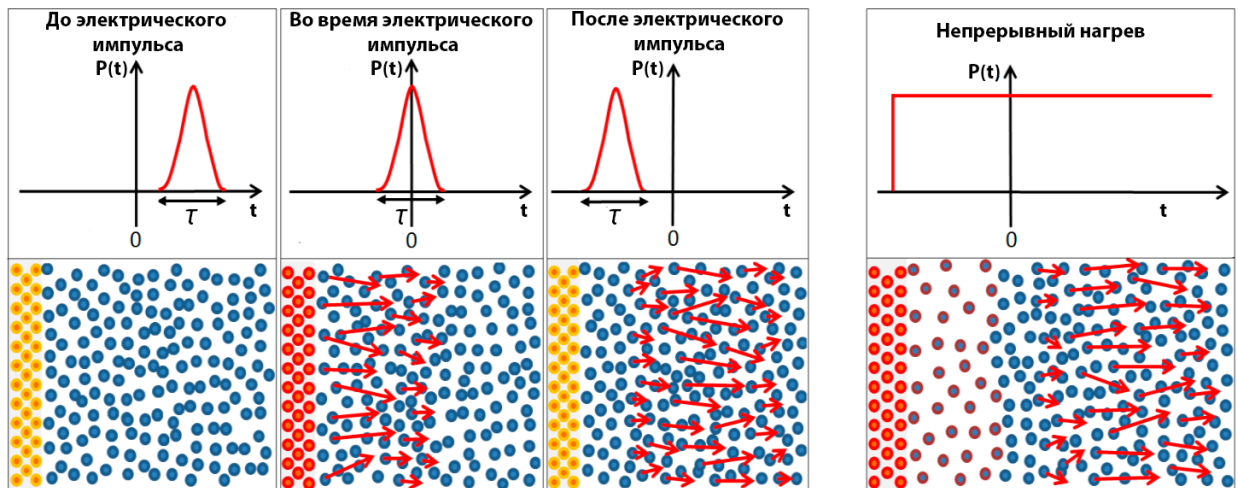
Впервые исследовано влияние графенового покрытия на степень черноты медной поверхности. Химическая инертность и газонепроницаемость графенового покрытия предотвращает диффузию кислорода к поверхности металла и последующий процесс окисления в воздушной среде при температурах до 260 °С. Данная методика защиты поверхностей может применяться и для других металлов или их сплавов. Для улучшения защитных свойств необходимо развивать технологию синтеза монокристаллического покрытия, а также технологию его переноса на произвольные поверхности. Графеновое покрытие может быть использовано для снижения потерь тепла от нагретых поверхностей. Например, показано, что графеновое покрытие снижает мощность радиационных потерь с медной поверхности в 6 раз при температуре 290 °С.



## Глава 4. Теория термоакустики и особенности тепловыделения в графеновом покрытии

### 4.1 Явление термоакустики и способы возбуждения термоакустических преобразователей

Чтобы понять природу термически генерируемой акустической волны, рассмотрим работу термофона в идеальном моноатомном газе — **рисунок 4.1**.



**Рисунок 4.1** — Схематическое изображение формирования звукового импульса, вызванного тепловым воздействием, и распространения импульса в моноатомном газе: первые три изображения показывают процесс возникновения звуковой волны после единичного импульса мощности, последнее изображение соответствует непрерывному нагреву поверхности.

На **рисунке 4.1** схематически показано, как формируется звуковая волна после нагрева электропроводящей пленки одиночным импульсом. На схеме стрелки указывают направления импульсов частиц газа. До подачи электрического импульса частицы газа находятся в состоянии хаотического движения, сталкиваясь как друг с другом, так и с поверхностью электропроводящей пленки. В этот момент система пребывает в термодинамическом равновесии. Когда пленка нагревается в результате электрического импульса, скорость хаотического движения её атомов увеличивается. Частицы газа, сталкиваясь с нагретыми атомами пленки, получают импульс тепловой энергии, направленный от её поверхности. Этот импульс передаётся дальше через столкновения частиц газа со скоростью звука. В результате, давление газа вокруг термофона увеличивается. После окончания импульса пленка остывает, скорость движения атомов уменьшается, и система возвращается к изначальному состоянию равновесия. Как видно из **рисунка 4.1**, термоакустическое генерирование звуковых волн, особенно на высоких частотах, происходит в условиях неизменного объёма газа. Это означает, что газовый слой

у поверхности нагретой пленки не расширяется и не аккумулирует тепловую энергию. Быстрый нагрев создает волну движения частиц газа, которая распространяется с акустической скоростью, формируя звуковой импульс. В случае длительного нагрева пленки, например, в течение нескольких секунд (последнее изображение на **рисунке 4.1**), прилегающий слой газа начинает накапливать кинетическую энергию и расширяться. В этом случае подведённая тепловая энергия переносится благодаря конвекции, теплопроводности и излучению.

В нестационарном процессе термоакустики существуют несколько способов возбуждения термоакустического излучения, а именно: с помощью воздействия на поверхность графена электромагнитным излучением в микроволновом и оптическом диапазоне или путем пропускания переменного электрического тока. Последний способ является наиболее эффективным, простым и легкорезализуемым, а потому и повсеместно применяемым. Рассмотрим его более подробно.

Активный элемент термоакустического преобразователя – это тонкий токопроводящий слой, через который проходит переменный электрический сигнал. Вследствие закона Джоуля-Ленца в проводнике периодически выделяется тепло, возникают осцилляции температуры токопроводящего покрытия, уходящие в среду в виде быстро затухающих тепловых волн, порождающих, в свою очередь, звуковые волны. Генерировать термоакустические волны с помощью электрического тока можно двумя способами: возбуждая термоакустический преобразователь с помощью только переменного тока и путём одновременной подачи переменного и постоянного токов.

Распределение температуры на поверхности токопроводящего слоя определяется совокупным действием постоянного и переменного электрических сигналов –  $I_o + Ie^{i\omega t}$ , ( $\omega$  – частота электрического сигнала). Выделяемое количество тепла в секунду описывается следующим образом:

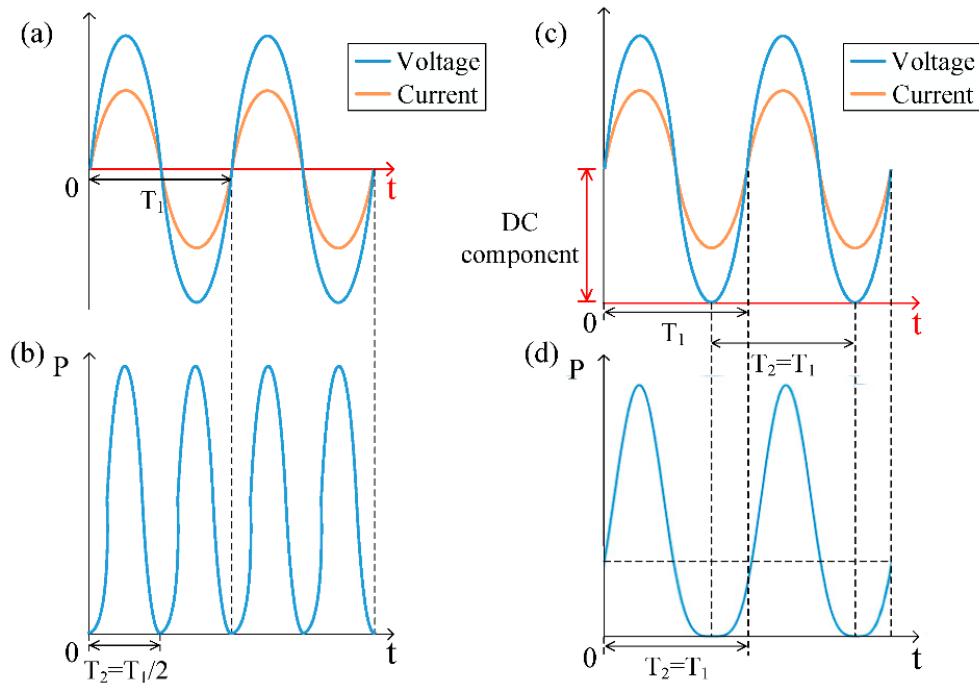
$$P_j = (I_o + I \cdot \sin \omega t)^2 R = (I_o^2 + 2I_o I \sin \omega t + I^2 \sin^2 \omega t) R = \\ = \left[ I_o^2 + 2I_o I \sin \omega t + \frac{I^2}{2} (1 - \cos 2\omega t) \right] R, \quad (4.1)$$

где  $R$  – омическое сопротивление токопроводящего покрытия,  $I_o$  – сила постоянного тока,  $I$  – амплитуда переменного тока,  $\omega$  – циклическая частота электрического сигнала,  $t$  – время.

Если постоянная составляющая тока  $I_o$  равна нулю, то уравнение упрощается:

$$P_j = R \cdot I^2 \cdot \sin^2 \omega t = \frac{RI^2}{2} (1 - \cos 2\omega t), \quad (4.2)$$

Из полученного уравнения 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 — **рисунок 4.2**. В этом случае при протекании электрического сигнала с частотой  $\omega$ , на выходе будут получены акустические волны удвоенной частотой —  $2\omega$ , **рисунки 4.2a и 4.2b**.



**Рисунок 4.2** — Возбуждение термоакустических волн без смещения (a, b) со смещением тока (c, d) [69]

При одновременном протекании и переменного, и постоянного тока с величиной равной амплитуде переменного, излучаемые звуковые волны будут иметь частоту  $\omega$ , равную частоте переменного электрического сигнала, **рисунки 4.2c и 4.2d**.

Вне зависимости от наличия постоянной электрической составляющей значение мощности выделения тепла прямо пропорционально омическому сопротивлению  $R$  токопроводящего слоя. Таким образом, увеличивая сопротивление слоя можно повысить КПД термоакустического преобразователя.

## 4.2 Модель Дашевского

Наиболее общая аналитическая теория термоакустики представлена в работе [3]. Приведём здесь некоторые рассуждения.

С термодинамической точки зрения акустическая волна представляет собой следующее: это замкнутая термодинамическая система конечного объёма, которая переносит энергию со скоростью звука без переноса массы. Среднее значение давления внутри волны соответствует среднему значению её внутренней энергии на единицу объёма:

$$p = \frac{U}{V}, \quad (4.3)$$

Согласно первому закону термодинамики, изменение внутренней энергии термодинамической системы равно сумме общего количества тепла, подведённой к системе, и работы, совершённой над системой:

$$\Delta U \equiv \Delta Q + \Delta A = \Delta Q - p \cdot \Delta V, \quad (4.4)$$

Традиционные источники звука (к примеру, динамики) совершают механическую работу  $\Delta A = -p \cdot \Delta V$ , не производя тепло  $\Delta Q = 0$ . Таким образом они изменяют внутреннюю энергию в прилегающем объёме воздуха, что, соответственно, приводит к осцилляции давления. Однако эффективность подобных механических колебательных систем сильно зависит от частоты колебания, что приводит к сильной неравномерности амплитудно-частотной характеристики. Термоакустические преобразователи лишены подобного недостатка: изменение внутренней энергии воздушного слоя обусловлено подводом тепла  $\Delta Q$ , без совершения механической работы, что также приводит к колебаниям давления – возникновению звуковой волны.

Пусть у нас есть в бесконечном полупространстве однородная токопроводящая плёнка с электрическим сопротивлением  $R$ , площадью  $S$ , которая лежит на абсолютно гладкой сплошной подложке. Предполагая, что ток возбуждения имеет синусоидальную форму  $I(t) = \frac{u}{R} \cdot \sin \omega t$  при этом отсутствует постоянная составляющая напряжения (напряжение смещения), электрическая мощность равна:

$$P_J(t) = RI^2 \cdot \sin^2 \omega t = \frac{RI^2}{2} (1 - \cos 2\omega t), \quad (4.5)$$

Если бы напряжение смещения всё же присутствовало, выражение для мощности имело бы вид:

$$P_J(t) = R \left[ I_0^2 + 2I_0 I^2 \sin \omega t + \frac{I^2}{2} (1 - \cos 2\omega t) \right], \quad (4.6)$$

Количество теплоты, которое выделяется в тонком слое за время  $\tau$ :

$$Q = \int_0^\tau P_J(t) dt, \quad (4.7)$$

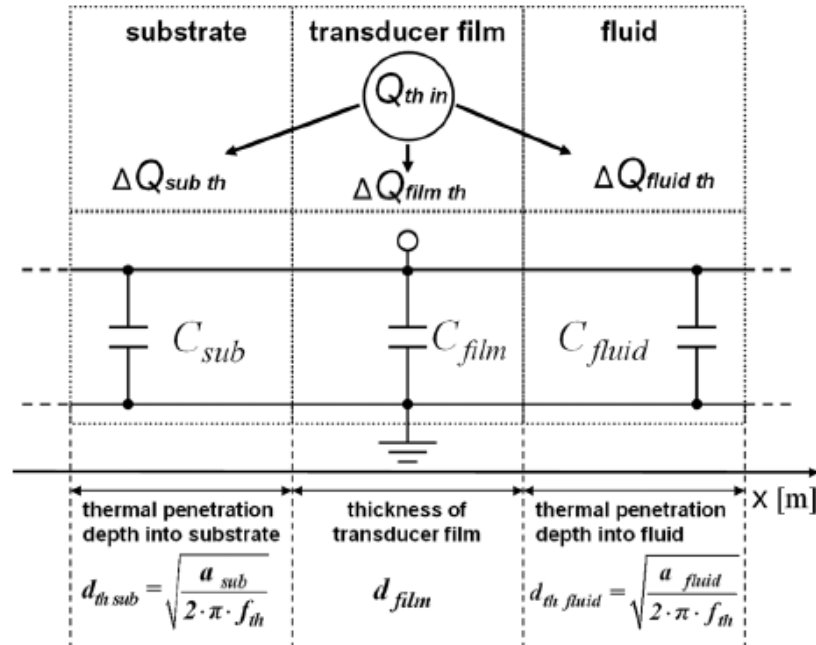
Подставляя сюда выражение (4.5) для  $P_f(t)$  без тока смещения  $I_0$  и вычисляя количество теплоты, выделившейся за один период  $\tau = 2\pi/\omega$ , получим:

$$Q = \frac{RI^2}{2} \int_0^\tau (1 - \cos 2\omega t) dt = \frac{RI^2}{2} \left( \tau - \frac{\sin 2\omega \tau}{2\omega} \right) = I^2 R \cdot \frac{\pi}{\omega}, \quad (4.8)$$

Исходя из закона сохранения энергии, запишем тепловой баланс, возникающий в рассматриваемой системе:

$$Q_\Sigma = Q_{\text{плёнка}} + Q_{\text{подложка}} + Q_{\text{среда}} + Q_{\text{излучение}}, \quad (4.9)$$

Вся теплота распределяется между плёнкой, подложкой и атмосферой пропорционально их теплоёмкостям — **рисунок 4.3**.



**Рисунок 4.3** — Схема распределения тепловой энергии в термоакустическом преобразователе в модели Дашевского [3]

Теплоёмкость слоя воздуха вычисляется следующим образом:

$$C_{\text{среда}} = d \cdot S \cdot \rho \cdot c_p, \quad (4.10)$$

где  $d$  — толщина прогретого слоя среды,  $S$  — площадь слоя среды,  $\rho$  — плотность среды,  $c_p$  — удельная теплоёмкость среды.

Данная теплоёмкость (будь то теплоёмкость слоя атмосферы или слоя подложки) в свою очередь уже зависит от глубины теплового проникновения  $d$ , которая определяется как расстояние, на которое тепло распространяется через материал (при синусоидальном воздействии) за время  $t$  и аппроксимируется следующим выражением:

$$d = \sqrt{\frac{\lambda}{\rho c_p}} t, \quad (4.11)$$

где  $\kappa$ ,  $\rho$  и  $c_p$  - теплопроводность, плотность и удельная теплоемкость материала соответственно.

Таким образом, подставляя в выражение (4.10) для теплоёмкости, получаем:

$$C_{\text{среда}} = \sqrt{\frac{\lambda}{\rho c_p}} t \cdot S \cdot \rho \cdot c_p = \sqrt{\lambda \rho c_p t} \cdot S = e_{\text{среда}} \cdot \sqrt{t} \cdot S, \quad (4.12)$$

где введено обозначение:

$$e_{\text{среда}} = \sqrt{\lambda \rho c_p}, \quad (4.13)$$

Аналогичное выражение получается и для подложки.

В нашем случае во время периодических колебаний мощности за один период нагрева на излучение  $Q_{\text{излучение}}$  приходится пренебрежимо малая часть. Для графенового покрытия площадью 1 см<sup>2</sup> количество тепла, которое будет излучено за период нагрева  $\tau$  можно рассчитать следующим образом. Для начала определим, какое количество тепла выделится за один период нагрева:

$$Q = \bar{P}_J \cdot \tau \quad (4.14)$$

где  $Q$  – теплота, выделившаяся за период нагрева  $\tau$ ,  $\bar{P}_J$  – средняя электрическая мощность.

Всё тепло распределится между подложкой, слоем графена и атмосферой пропорционально теплоёмкостям их прогретых слоёв. Тогда изменение температуры графенового слоя можно определить с помощью выражения:

$$\Delta T = \frac{Q}{\sum c_i \cdot m_i} = \frac{\bar{P}_J \cdot \tau}{\sum c_i \cdot m_i} \quad (4.15)$$

где  $c_i, m_i$  – удельная теплоёмкость и масса прогретых слоёв подложки, графена и атмосферы.

Толщина нагретого слоя вещества  $m_i$  определяется как:

$$m_i = \rho_i \cdot S \cdot d(\tau) \quad (4.16)$$

где  $d(\tau) = \sqrt{\frac{\lambda}{\rho c_p}} \tau = \sqrt{\alpha \tau}$  – толщина теплового проникновения, которое определяется через выражение (4.11),  $\alpha$  – коэффициент температуропроводности,  $\tau$  – время распространения тепловой волны.

Для воздуха при комнатной температуре имеем  $\alpha_{\text{air}} = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$

Для полимерной подложки  $\alpha_{\text{sub}} = 0,027 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$

Соответственно, при частоте 10 000 Гц ( $\tau = 10^{-4} \text{ с}$ ), толщины нагретых слоев составляют:

$$d_{\text{air}} \approx 43,6 \cdot 10^{-6} \text{ м} \quad (4.17)$$

$$d_{\text{sub}} \approx 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ м} \quad (4.18)$$

Положим, что площадь образца составляет  $1 \text{ см}^2$ . Тогда можно определить массу слоя, нагреваемого за время  $t = 10^{-4} \text{ с}$ :

$$m_{\text{air}} = \rho_{\text{air}} \cdot S \cdot d_{\text{air}} = 53 \cdot 10^{-10} \text{ кг} \quad (4.19)$$

$$m_{\text{sub}} = \rho_{\text{sub}} \cdot S \cdot d_{\text{sub}} = 4841 \cdot 10^{-10} \text{ кг} \quad (4.20)$$

Масса графенового покрытия толщиной 1 нм (где взята плотность графена  $\rho = 2200 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ ):

$$m_{\text{графен}} = \rho_{\text{графен}} \cdot S \cdot d_{\text{графен}} = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ кг} \quad (4.21)$$

Наконец, можно определить температуру, до которой нагревается графеновое покрытие за один период периода нагрева (средняя мощность  $\bar{P}_J = 1 \text{ Вт}$ ,  $\tau = 10^{-4} \text{ с}$ ):

$$\Delta T_{\text{графен}} = \frac{Q}{\sum c_i \cdot m_i} = \frac{\bar{P}_J \cdot \tau}{\sum c_i \cdot m_i} = \frac{1 \text{ Вт} \cdot 10^{-4} \text{ с}}{6,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}} = 0,15 \text{ К} \quad (4.22)$$

Отсюда можно рассчитать  $Q_{\text{излучение}}$ :

$$Q_{\text{излучение}} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot S \left( (\Delta T_{\text{графен}} + T_0)^4 - T_0^4 \right) \cdot \tau = 3,1 \cdot 10^{-9} \text{ Дж} \quad (4.23)$$

где  $\varepsilon$  – степень черноты графена (для простоты было взято значение  $\varepsilon = 1$ ),  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана,  $S$  – площадь плёнки графена ( $1 \text{ см}^2$ ),  $\tau$  – время одного периода осцилляции тепловой мощности,  $T_0$  – начальная температура графена (например,  $T_0 = 300 \text{ К}$ ). Таким образом,  $Q_{\text{излучение}}$  можно пренебречь и энергетический баланс упрощается до следующего вида:

$$Q_{\Sigma} = Q_{\text{плёнка}} + Q_{\text{подложка}} + Q_{\text{среда}}, \quad (4.24)$$

Тепловая энергия, которая уходит в среду и подложку, соотносится с полной выделяемой энергией как:

$$\frac{Q_{\text{подложка}} + Q_{\text{среда}}}{Q_{\Sigma}} = \frac{C_{\text{подложка}} + C_{\text{среда}}}{C_{\text{подложка}} + C_{\text{плёнка}} + C_{\text{среда}}}, \quad (4.25)$$

отсюда

$$Q_{\text{подложка}} + Q_{\text{среда}} = Q_{\Sigma} \cdot \frac{C_{\text{подложка}} + C_{\text{среда}}}{C_{\text{подложка}} + C_{\text{плёнка}} + C_{\text{среда}}}, \quad (4.26)$$

Соотношение количества тепла, ушедшей в среду и подложку можно записать как:

$$\frac{Q_{\text{среда}}}{Q_{\text{подложка}}} = \frac{C_{\text{среда}}}{C_{\text{подложка}}} = \frac{e_{\text{среда}}}{e_{\text{подложка}}}, \quad (4.27)$$

Откуда можно выразить количество тепла, ушедшей в атмосферу:

$$Q_{\text{среда}} = Q_{\Sigma} \cdot \frac{C_{\text{подложка}} + C_{\text{среда}}}{C_{\text{подложка}} + C_{\text{плёнка}} + C_{\text{среда}}} - Q_{\text{подложка}}, \quad (4.28)$$

$$Q_{\text{среда}} = Q_{\Sigma} \cdot \frac{C_{\text{подложка}} + C_{\text{среда}}}{C_{\text{подложка}} + C_{\text{плёнка}} + C_{\text{среда}}} - Q_{\text{среда}} \frac{C_{\text{подложка}}}{C_{\text{среда}}}, \quad (4.29)$$

$$Q_{\text{среда}} \cdot \left(1 + \frac{C_{\text{подложка}}}{C_{\text{среда}}}\right) = Q_{\Sigma} \cdot \frac{C_{\text{подложка}} + C_{\text{среда}}}{C_{\text{подложка}} + C_{\text{плёнка}} + C_{\text{среда}}}, \quad (4.30)$$

$$Q_{\text{среда}} \cdot \left(\frac{C_{\text{среда}} + C_{\text{подложка}}}{C_{\text{среда}}}\right) = Q_{\Sigma} \cdot \frac{C_{\text{подложка}} + C_{\text{среда}}}{C_{\text{подложка}} + C_{\text{плёнка}} + C_{\text{среда}}}, \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{среда}} &= Q_{\Sigma} \cdot \frac{C_{\text{среда}}}{C_{\text{подложка}} + C_{\text{плёнка}} + C_{\text{среда}}} = \\ &= Q_{\Sigma} \cdot \frac{e_{\text{среда}}}{e_{\text{подложка}} + e_{\text{плёнка}} + e_{\text{среда}}}, \end{aligned} \quad (4.32)$$

Аналогичное выражение и для подложки:

$$\begin{aligned} Q_{\text{подложка}} &= Q_{\Sigma} \cdot \frac{C_{\text{подложка}}}{C_{\text{подложка}} + C_{\text{плёнка}} + C_{\text{среда}}} = \\ &= Q_{\Sigma} \cdot \frac{e_{\text{подложка}}}{e_{\text{подложка}} + e_{\text{плёнка}} + e_{\text{среда}}}, \end{aligned} \quad (4.33)$$

Для упрощения введём обозначение:

$$E_x = \frac{e_x}{e_{\text{подложка}} + e_{\text{плёнка}} + e_{\text{среда}}}, \quad (4.34)$$

Объём звуковой волны может быть рассчитан исходя из скорости звука среды и времени нагрева. Предполагая, что воздушная среда является изотропной, а также то, что источник звука является точечным, объём сферической звуковой волны может быть вычислен следующим образом:

$$V_{\text{среда}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{(\vartheta_{\text{среда}} \cdot t_{\text{п}})^3}{2} = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot (\vartheta_{\text{среда}}/f)^3, \quad (4.35)$$

где  $\vartheta_{\text{среда}}$  – скорость звука в среде,  $t_{\text{п}}$  – период звуковых колебаний,  $f$  – частота звука.

Аналогичное выражение может быть получено и для подложки, путём заменой скорости звука в воздушной среде скоростью звука в подложке.

Для расчёта давления в некоторой точке пространства воспользуемся выражениями (4.3) для  $p$  и (4.35) для  $V_{\text{среда}}$ :

$$\Delta p_{\text{среда}} = \frac{3 \cdot Q_{\text{среда}}}{2 \cdot \pi \cdot (\vartheta_{\text{среда}}/f)^3}, \quad (4.37)$$

Используя выражение (4.32) для  $Q_{\text{среда}}$ , а также выражение (4.8) для  $Q_{\Sigma}$ , можно получить уравнение для расчёта давления в воздушной среде, создаваемое точечным источником звука:

$$\Delta p_{\text{среда}} = \frac{3 \cdot I^2 R}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot (\vartheta_{\text{среда}}/f)^3} \cdot E_{\text{среда}}, \quad (4.38)$$



Амплитуда звукового давления обратно пропорциональна расстоянию:

$$\Delta p_{\text{среда}}(r) = \Delta p_{\text{среда}}(r_0) \cdot \frac{r_0}{r}, \quad (4.39)$$

где  $r_0 = \frac{\vartheta_{\text{среда}} \cdot t}{2} = \frac{\vartheta_{\text{среда}}}{2 \cdot f}$ ,  $\vartheta_{\text{среда}}$  – скорость звука в среде,  $f$  – частота звука.

Учитывая затухание звука, получаем:

$$\Delta p_{\text{среда}}(r) = \Delta p_{\text{среда}}(r_0) \cdot e^{-\alpha(r-r_0)}, \quad (4.40)$$

где  $\xi$  – коэффициент затухания звука:

$$\xi = \frac{(2 \cdot \pi \cdot f)^2}{2 \cdot \rho_{\text{среда}} \cdot \vartheta_{\text{среда}}^3} \cdot \left( \frac{4}{3} \mu + \zeta + \lambda \cdot \left( \frac{1}{c_p} - \frac{1}{c_v} \right) \right), \quad (4.41)$$

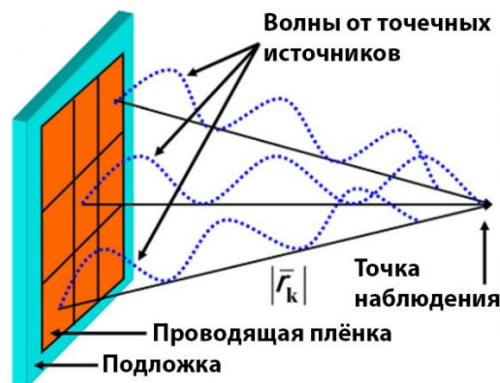
где  $\mu$  – динамическая и  $\zeta$  – объёмная вязкости среды,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности среды,  $c_p$  и  $c_v$  – изобарная и изохорная теплоемкости среды, соответственно.

Таким образом полное выражение для расчёта давления в воздушной среде, создаваемое точечным источником звука, выглядит следующим образом:

$$\Delta p_{\text{среда}}(r, f) = \frac{3 \cdot I^2 R \cdot f}{4 \cdot \pi \cdot \vartheta_{\text{среда}}^2 \cdot |\vec{r}|} \cdot E_{\text{среда}} \cdot e^{-\xi(|\vec{r}| - \frac{1}{2 \cdot f})}, \quad (4.42)$$

Для определения амплитуды звукового давления, создаваемого в подложке, необходимо изменить только параметр распределения энергии  $E$ , скорость звука  $\vartheta$  и коэффициент затухания звука  $\xi$ .

Для расчёта амплитуды давления, создаваемого протяжённым термоакустическим преобразователем, необходимо разбить поверхность на  $N$  точечных источников — **рисунок 4.4**. При этом суммарная тепловая энергия должна быть распределена между всеми точечными источниками.



**Рисунок 4.4** — 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:

$$\Delta p_{\text{среда}}(r, f) = \left| \sum_{k=1}^n \frac{3 \cdot I^2 R \cdot f}{8 \cdot \pi \cdot \vartheta_{\text{среда}}^2 \cdot |\bar{r}_k|} \cdot E_{\text{среда}} \cdot e^{-\xi(|\bar{r}_k| - \frac{c}{2 \cdot f})} \cdot e^{-i2\pi \frac{|\bar{r}_k| \cdot f}{\vartheta_{\text{среда}}}} \right|, \quad (4.43)$$

где введено обозначение:

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

$e$  – коэффициент тепловой инерции вещества.

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

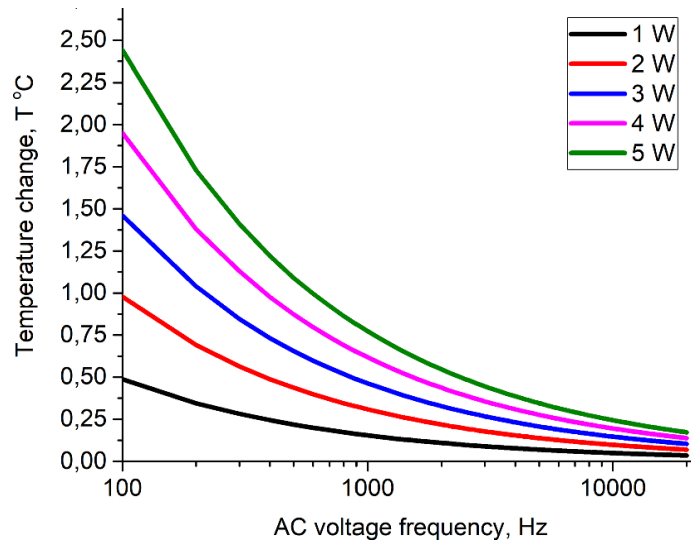
### 4.3 Эффективность термоакустического преобразователя

Максимальный коэффициент полезного действия, который можно достичь в случае использования термоакустических преобразователей, должен подчиняться теореме Карно о коэффициенте полезного действия тепловых двигателей:

$$\eta_{\text{max}} \leq 1 - \frac{T_0}{T_0 + \Delta T_{\text{max}}}, \quad (4.44)$$

где  $\Delta T_{\text{max}}$  — максимальная разница температур между температурой внутри объема звуковой волны и температурой окружающей среды  $T_0$ .

Из соотношения (4.15) легко можно проследить за изменением температуры прогрева графенового покрытия в зависимости от средней мощности и частоты прикладываемого напряжения — **рисунок 4.5**.



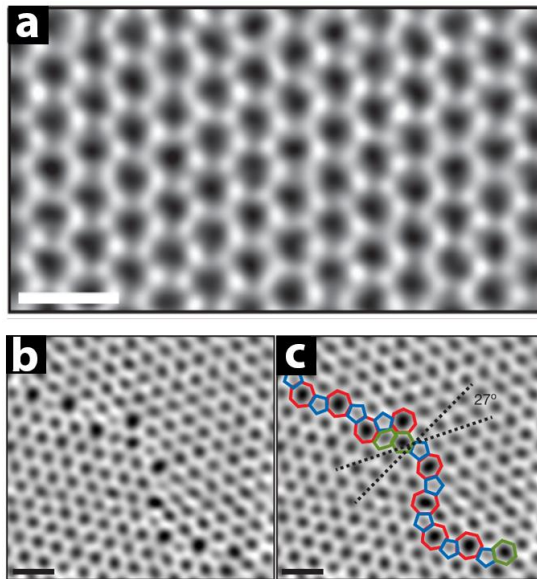
**Рисунок 4.5** — Амплитуда колебаний максимальной температуры нагрева графенового покрытия в зависимости от частоты приложенного напряжения для различных значений выделяемой мощности [90]

Термоакустический преобразователь при заданной площади рабочей поверхности и электрической мощности  $\bar{P}_j$  достигает максимальной температуры  $\Delta T_{max}$  в случае, когда токопроводящая плёнка обладает минимальной теплоёмкостью  $c_p$ , плотностью  $\rho$  и толщиной  $d$ . Это подтверждает утверждение Арнольда и Крэндалла [26], что слой должен быть тонким и с минимальной теплоёмкостью. Это также подтверждается теорией Сяо [46], что эффективный термофон должен обладать малой удельной теплоёмкостью на единицу площади.

Таким образом, для термоакустических преобразователей диапазон КПД составляет  $10^{-6} \leq \eta \leq 10^{-4}$ . 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 %).

#### 4.4 Температурное распределение в кристаллах графена

Графеновый нагреватель примечателен тем, что основная часть тепловой мощности выделяется неравномерно из-за гораздо более низкого электрического сопротивления 2D-кристаллита графена по сравнению с их границами, где присутствуют дефекты [70], формирующие контактное сопротивление — **рисунок 4.6**.

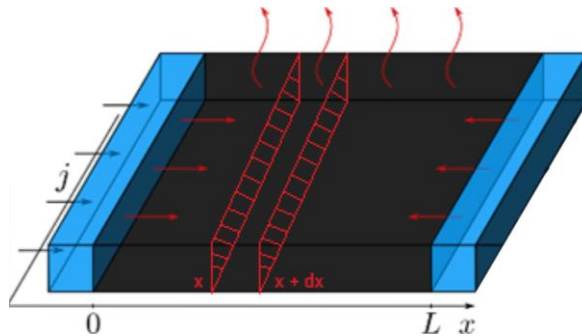


**Рисунок 4.6** — SEM снимки кристаллов графена. а) Снимок бездефектной гексагональной решетки кристаллита графена. б) Снимок места сшивки двух кристаллитов графена, где хорошо видна нерегулярная линия дефектов; зёрна повернуты на  $27^\circ$  относительно друг друга. в) Изображение с очерченными пятиугольниками (синий), семиугольниками (красный) и искаженными шестиугольниками (зеленый); масштаб всех изображений, 5 Å [70]

Несмотря на исключительно высокую теплопроводность графена на его поверхности возникает неравномерное распределение тепла из-за контактного сопротивления на границах кристаллов. Для того чтобы оценить температурную разницу между центром кристаллита и его краями была предложена теоретическая модель, согласно которой графеновая пленка состоит из прямоугольных областей размером 200 мкм, полностью покрывающих поверхность. Размер кристаллов графена был определен путем анализа кристаллографической структуры медной подложки, на которой был осуществлен синтез покрытия. Предполагается, что слияние графеновых кристаллов, сформировавшихся

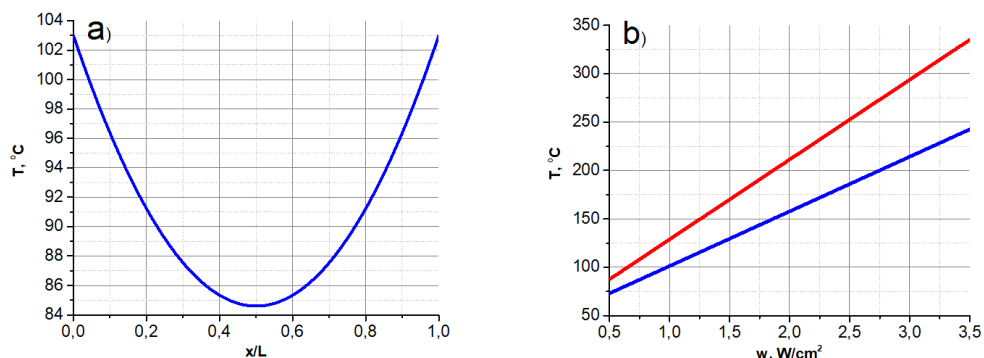
внутри одного зерна меди, сопровождается меньшим числом дефектов по сравнению со слиянием кристаллов графена, которые образовались на зернах меди с различной кристаллографической ориентацией. И таким образом, в пределах зерна поверхности меди, формируется кристаллит графена и его характерный размер, совпадает с размером низлежащего зерна меди.

Основная часть тепла выделяется на границах областей, перпендикулярных направлению протекания электрического тока — **рисунок 4.7**. Границы, параллельные току, оказывают минимальное влияние на общее выделение тепла. В свою очередь, наличие дефектов приводит к изменению электропроводности графенового слоя.



**Рисунок 4.7** — Схема модели при расчёте распределения температуры внутри слоя графена при протекании через него электрического тока

Аналитическое решение для данной геометрии кристалла графена представлено в работе [2]. 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 4.8**.



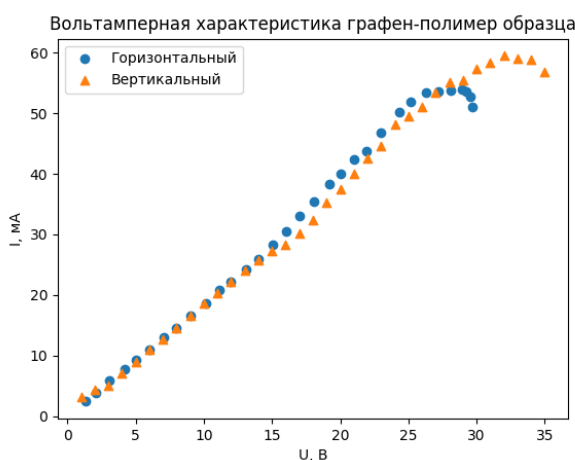
**Рисунок 4.8** — (а) Распределение температуры в графеновом кристаллите на воздухе при удельной мощности  $w = 0.7 \text{ Вт/см}^2$ . (б) График зависимости температуры в самых горячих (красная линия) и холодных (синяя линия) зонах кристаллита от рассеиваемой мощности [2]

Для кристаллита графена размером 200 мкм расчетная температура находится в диапазоне от 84.5 °C до 103.2 °C. Расчёт косвенно подтверждается перегоранием полимер-графеновых

композитов при их джоулевом нагревании, при этом графеновый слой располагался на слое полимера ЭВА. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) температура плавления ЭВА превышает  $99\text{ }^{\circ}\text{C}$  [65]. Однако экспериментально полученные значения температуры образцов показали, что при перегорании температура полимера не превышала  $85\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Из-за малых размеров кристалла графена (около  $200\text{ мкм}$ ) измерения термопарой показывали среднее значение температурного профиля. Для профиля на **рисунке 4.8а** среднее значение температуры поверхности составляет  $90.55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, согласно моделированию, температура на границах кристаллитов превышает точку плавления полимера ЭВА, что может приводить к локализованному расплавлению и повреждению полимерного покрытия.

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.

Еще один механизм повреждения образцов может заключаться в разнице коэффициентов термического расширения материалов. Коэффициент теплового расширения у полимера примерно в 100 раз выше, чем у графита ( $-1.2 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  для графита и  $180 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  для полимера [13]). При этом логично было бы ожидать постепенное изменение омического сопротивления с повышением температуры, как это обычно наблюдается при деформациях (изгибах или растяжениях) подобных материалов [71], [72]. Однако исследование вольтамперных характеристик образцов показало, что полимер-графеновые композиты характеризуется линейной зависимостью напряжения от тока — **рисунок 4.9**.



**Рисунок 4.9** — Вольтамперная характеристика (ВАХ) графен-полимерного образца при различных положениях: в горизонтальном расположении — максимальная мощность  $0.67\text{ Вт/см}^2$ ; при вертикальном расположении —  $0.77\text{ Вт/см}^2$

На **рисунке 4.9** представлены данные полученные при нагревании графенового покрытия на воздухе на горизонтально и вертикально расположенной полимерной подложке (ЭВА/ПЭТ). Электрическое сопротивление образцов графен/ЭВА/ПЭТ, полученных по

технологии, описанной в методической части, составляло 0.9-0.8 кОм кв<sup>-1</sup>. На конечном участке характер зависимости меняется: электрическое сопротивление образца резко возрастает до значений, характерных омическому сопротивлению полимера, что связано с повреждением и перегоранием графенового слоя. Максимальная достигнутая мощность при прогреве на воздухе в исследованных образцах составляла 0.77 Вт/см<sup>2</sup>.

Полученные результаты могут быть распространены и на графеновые нагреватели, использующие более термостойкие подложки. Для оценки предельной мощности нагревателя, выполненного с использованием графена, можно рассчитать мощность, при которой начинается окисление графенового слоя. Типичная температура окисления монокристалла графена варьируется от 300 до 400 °С в зависимости от степени дефектов. На **рисунке 4.86** представлена зависимость температуры на границах кристаллитов и в центре от мощности нагревателя. Из графика видно, что максимальная мощность для нагревателей на основе графена с размером зерна 200 мкм около 3.5 Вт/см<sup>2</sup>.

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.

#### 4.5 Заключение к Главе 4

Рассмотрен процесс возбуждения термоакустического излучения при помощи переменного электрического тока. Показано, частота излучения будет удвоенной по сравнению с частотой возбуждающего электрического сигнала. При использовании напряжения смещения, частоты будут совпадать. Проведен анализ распределения температуры на поверхности проводника при прохождении электрического тока.

Рассмотрена теоретическая модель Дашевского. Основные положения данной теории заключаются в том, что всё выделяющееся джоулево тепло распределяется между плёнкой, подложкой и атмосферой пропорционально их теплоёмкостям прогретых слоёв. Теплоёмкость слоя вычисляется, как произведение толщины, площади, плотности и удельной теплоёмкости. Данная теплоёмкость зависит от глубины теплового проникновения. Также была выведена формула для расчета звукового давления, создаваемого точечным источником, которая затем была расширена на случай протяженного источника. Показано, что коэффициент полезного действия для термоакустического преобразователя составляет  $10^{-6} \leq \eta \leq 10^{-4}$ .

Рассмотрены особенности температурного распределения в пределах отдельно взятого кристалла графена и его влияние на термоакустические характеристики образцов.

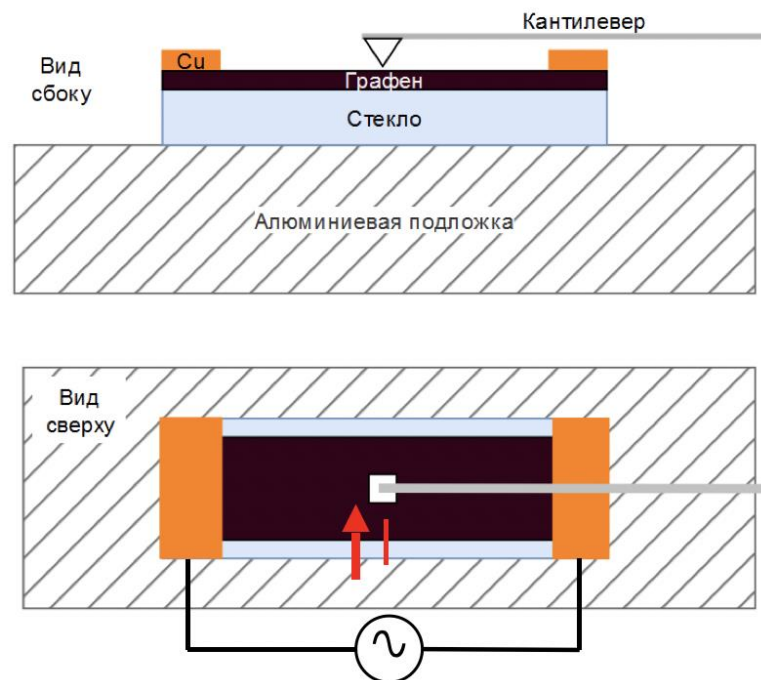
## **Глава 5. Экспериментальное исследование термоакустического эффекта**

Термоакустическое излучение представляет собой процесс, при котором высокочастотные тепловые колебания преобразуется в акустические волны. Графен, благодаря своим уникальным физическим свойствам, таким как высокая теплопроводность [73 – 76] и низкая удельная теплоёмкость [77 – 79], стал одним из наиболее перспективных материалов для исследований в области термоакустики [80 – 82]. Однако несмотря на теоретические [83], [84] и экспериментальные [85] исследования на настоящий момент существует ряд неразрешенных проблем. Среди них стоит отметить отсутствие прямого экспериментального подтверждения того, что звук в термоакустических системах действительно обусловлен термоакустикой, а не механическими колебаниями подложки в результате её периодических термических расширений. Таким образом возникает необходимость проведения экспериментов для однозначного определения источника акустических волн в подобных системах. Ещё одной важной, но недооценённой в научной литературе проблемой является влияние неравномерного выделения тепла на поверхности поликристаллического графена при термоакустическом эффекте. Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) позволяет получать поликристаллические покрытия графена, которые характеризуются наличием кристаллических зерен. В основе существующих теоретических моделей термоакустического излучения графена лежит предположение, что тепло в графеновом покрытии выделяется равномерно. Особенности тепловыделения в кристаллических зернах графена, полученных методом CVD, в моделях не рассматриваются. Различия в теплопроводности и теплоемкости зерен и границ зерен приводят к тому, что нагревание происходит неравномерно: 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 излучение. Этот аспект, несмотря на его потенциальную важность для практических приложений, не получил должного внимания в научной литературе и требует дальнейшего изучения.

В данной главе описаны результаты исследования механических колебаний подложки термоакустического преобразователя методами атомно-силовой микроскопии, а также рассмотрено влияние неравномерного нагревания графена, обусловленной зернами и границами зерен графена. Рассчитано звуковое поле термоакустического излучения CVD графена.

### 5.1 Оценка вклада механических колебаний термоакустического преобразователя в интенсивность формируемого звукового поля с помощью атомно-силовой микроскопии

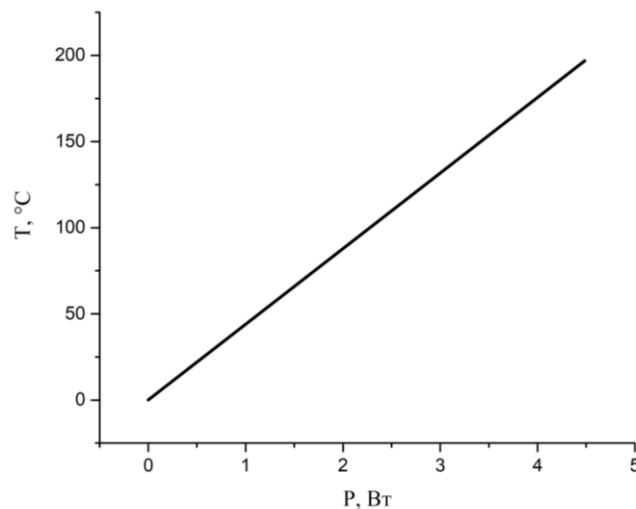
Для оценки вклада механических колебаний образца в интенсивность генерируемого звука при термоакустическом эффекте было проведено экспериментальное исследование механических колебаний поверхности термофона с использованием сканирующего зондового микроскопа «Наноскан-3D». Для исследования были изготовлены термоакустические преобразователи на основе композита графен-стекло. Сканирование осуществлялось поперек графенового слоя при комнатной температуре — **рисунок 5.1**. Для сопоставления профилей поверхности и оценки амплитуды колебаний измерения последовательно проводились при выключенном и включенном состоянии термоакустического преобразователя. 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  $4.18 \text{ Вт/см}^2$ . Площадь графеновой пленки составляла  $1 \text{ см}^2$ . Частота колебаний кантилевера составляла  $14.6 \text{ кГц}$ , а частота генерируемого звука —  $3 \text{ кГц}$ .



**Рисунок 5.1** — Схема измерений на сканирующем зондовом микроскопе. Направление сканирования отмечено стрелкой



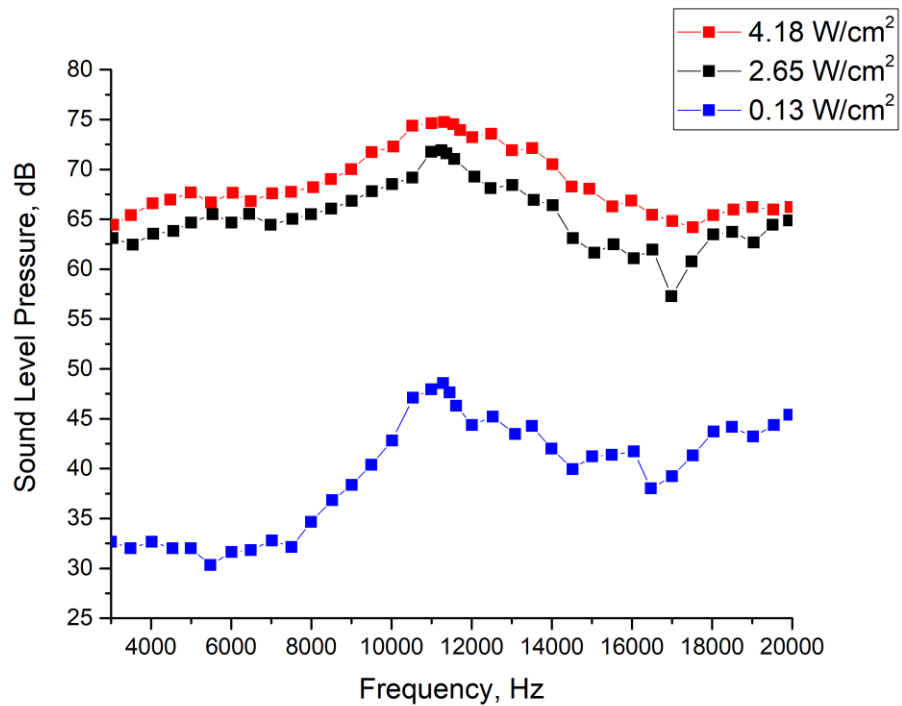
Для экспериментальной проверки термоакустики графеновое покрытие было нанесено на закаленную жаропрочную стеклянную подложку M009 Robax. Выбор подложки был обусловлен высокой рабочей температурой поверхности термоакустического преобразователя, в то время как полимерные подложки обладают ограниченной термостойкостью и начинают деградировать при температурах свыше 99 °С. Для экспериментальной проверки термоакустического эффекта требовалась генерация звука высокой интенсивности, что, в свою очередь, означало высокие рабочие температуры преобразователя — **рисунок 5.2**.



**Рисунок 5.2** — Зависимость установившейся температуры термоакустического преобразователя на стекле от мощности тепловыделения

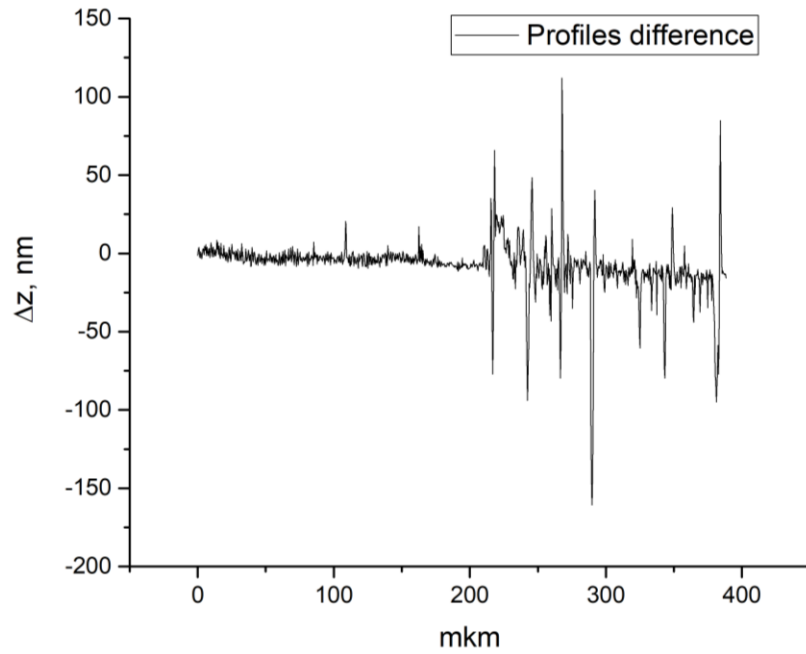
Кроме того, при исследовании механических колебаний поверхности термоакустического преобразователя методами атомно-силовой микроскопии (совместно с коллегами из ИЛФ СО РАН) решающее значение имел низкий коэффициент теплового расширения подложки. Согласно расчётам, характерное увеличение температуры стеклянной подложки за время проведения эксперимента (90 секунд) при максимальной мощности 4.18 Вт/см<sup>2</sup> составляет 30 °С, 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 5.3**.



**Рисунок 5.3** — АЧХ термоакустического преобразователя на стекле при различных мощностях

Максимальный уровень звукового давления на расстоянии 20 мм составил 75 дБ при удельной мощности  $4.18 \text{ Вт/см}^2$ . 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 5.4**.



**Рисунок 5.4** — Разница АСМ профилей поверхности термоакустического преобразователя в отключенном и включенном состояниях

Сканирование производилось при включенном и отключенном состояниях термофона. 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 диафрагмой [86].

$$p = -i\omega\rho \frac{1}{2\pi} \iint \left( \frac{\partial\varphi}{\partial n} \right)_s \frac{e^{-ikr}}{r} dS, \quad (5.1)$$

где  $i$  – мнимая единица,  $\omega$  – циклическая частота колебаний поршня,  $\rho$  – плотность среды,  $\varphi$  – 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:

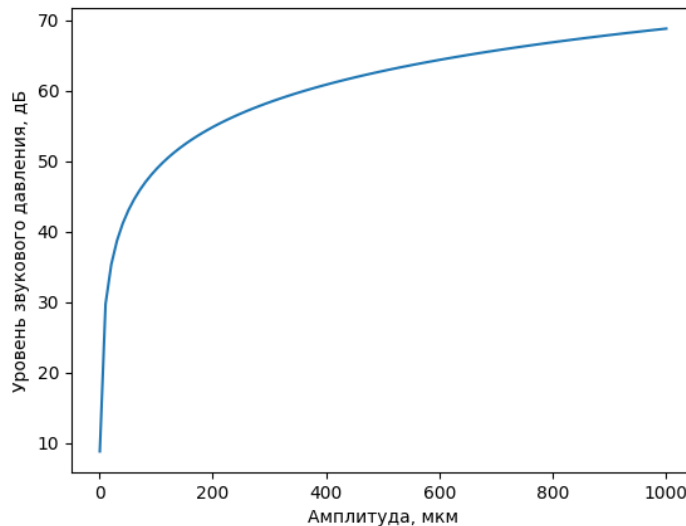
$$p_0(0) = 2A_o\omega\rho\vartheta \left| \sin \frac{kr_0}{2} \right|, \quad (5.2)$$

где  $A_o$  и  $\omega$  – амплитуда и частота колебаний поршня, соответственно,  $\rho$  – плотность среды,  $\vartheta$  – 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  $2A_0\omega\rho v$ , соответствующей двойной величине давления в плоской волне. Зная давление в некоторой точке, можем рассчитать уровень звукового давления в децибелах:

$$L_{spl} = 20\log_{10} \frac{p}{20 \cdot 10^{-6}}, \quad (5.3)$$

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 5.5**.



**Рисунок 5.5** — 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. Рассчитанное значение амплитуды колебаний превышает наблюдавшееся в эксперименте на 3 порядка.

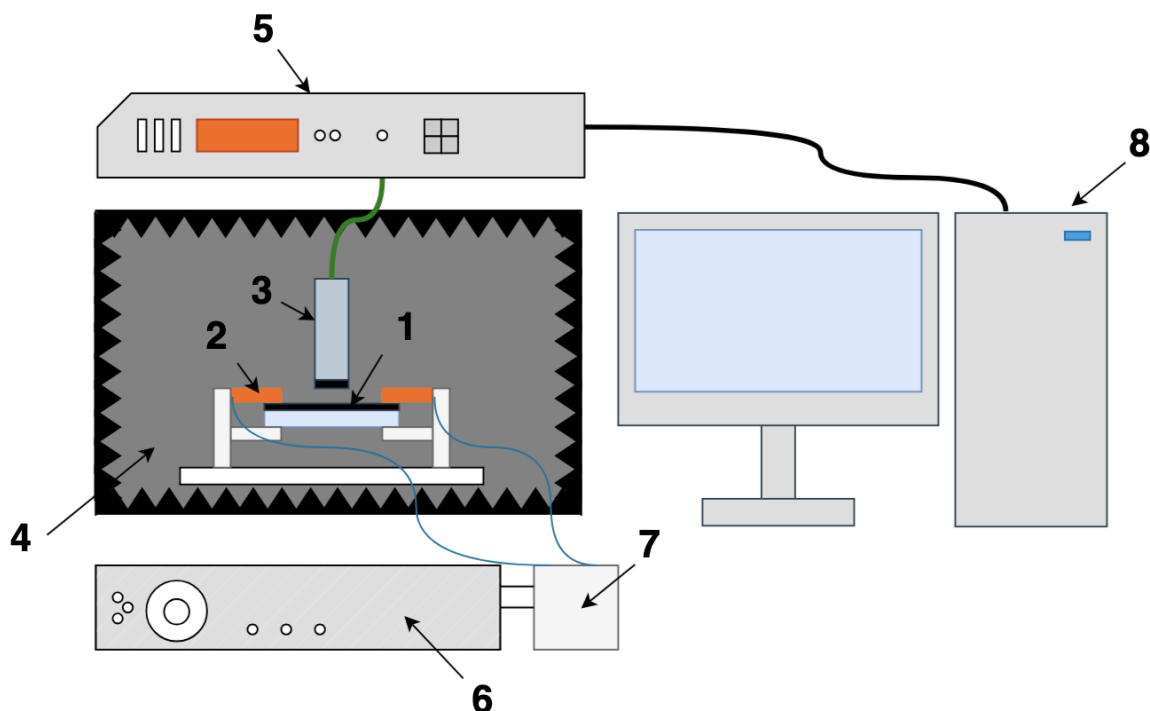
Таким образом, экспериментальные значения амплитуды колебания подложки термоакустического преобразователя недостаточны для обеспечения уровня наблюдавшегося звукового давления.

## 5.2 Исследование влияния неравномерного прогрева кристаллов графена на генерируемое звуковое поле

Другой аспект термоакустики связан с влиянием неравномерного прогрева поликристаллического графена. В методе синтеза, использованном в данной работе, графеновое покрытие выращивалось на поликристаллической медной подложке. В данном методе подложка предварительно проходит стадию отжига в атмосфере  $H_2$ , при котором кристаллические зерна меди коагулируют, а их средняя протяженность увеличивается с 10 мкм до 200 мкм. При синтезе на зернах меди формируются зародыши кристаллов графена, которые в процессе роста сшиваются друг с другом. Предполагается, что в рамках одного зерна меди ориентации кристаллов графена близки между собой и, таким образом, в процессе срастания возникает меньше дефектов. Это, в свою очередь, влияет на контактное сопротивление между отдельными кристаллами графена. Таким образом, следующие рассуждения основываются на предположении, что средний размер коагулированных кристаллов графена совпадает со средним размером зерна меди. В данной работе отработан режим синтеза графена на зернах меди протяженностью 200 мкм. Наличие контактного сопротивления между кристаллами графена, а также различие в теплопроводности и теплоемкости кристаллов и границ кристаллов приводят к тому, что при протекании электрического тока через графеновый слой его нагревание происходит неравномерно — периферия кристалла графена имеет более высокую температуру по сравнению с его центром и подобный перепад температур может достигать десятков градусов.

Для исследования влияния особенностей теплового выделения в поликристаллическом графеновом покрытии был подготовлен набор из термоакустических преобразователей на основе полимер-графеновых композитов с одинаковой геометрией, но с различным омическим сопротивлением.

Для оценки акустических характеристик термоакустических преобразователей был собран экспериментальный стенд, включающий в себя звукопоглощающую камеру, генератор сигналов специальной формы Г6-29, микрофон JTS CX-509, микшерный пульт XENYX QX1204 и усилитель — **рисунок 5.6**. Размеры безэховой камеры составляли 50х30х30 см, а ее внутренние стенки были покрыты слоями вибропоглощающего материала и акустического поролона Absorber A15. Коэффициент шумоподавления камеры составлял около 60 дБ, что позволило минимизировать влияние посторонних источников звука на результаты измерений.

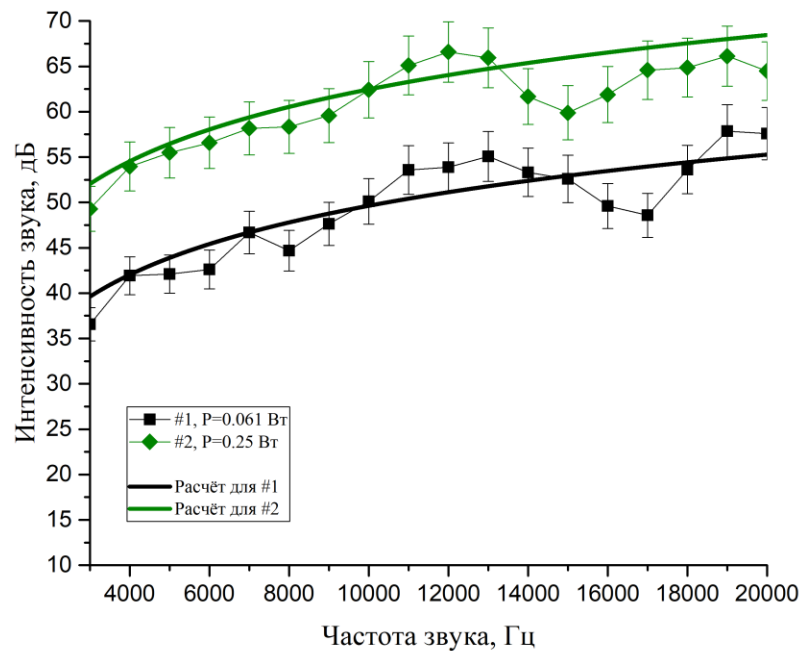


**Рисунок 5.6** — Испытательный стенд для исследования термоакустического эффекта: 1. Термоакустический преобразователь, 2. Медный электрод, 3. Микрофон, 4. Безэховая камера, 5. Микшер, 6. Генератор сигналов, 7. Усилитель, 8. ПК

В ходе экспериментов использовался однонаправленный конденсаторный микрофон JTS CX-509 с номинальным сопротивлением  $220 \text{ Ом} \pm 30\%$ , чувствительностью  $5.6 \text{ мВ/Па}$  и максимальным звуковым давлением  $130 \text{ дБ}$ . Расстояние между микрофоном и образцом было фиксировано на уровне  $19 \text{ мм}$ . В качестве рабочего диапазона частот для исследования термоакустического эффекта использовались частоты от  $3000$  до  $20000 \text{ Гц}$ . Синусоидальное переменное напряжение, генерируемое генератором Гб–29, подавалось на параллельно расположенные медные электроды. Такое расположение электродов обеспечивало равномерное распределение тока по графеновому слою, что способствовало равномерному нагреву покрытия и генерации квазиплоского фронта акустической волны. Для теоретической интерпретации полученных результатов термоакустической генерации звука в условиях проведенного эксперимента был использована модель Дашевского [3].

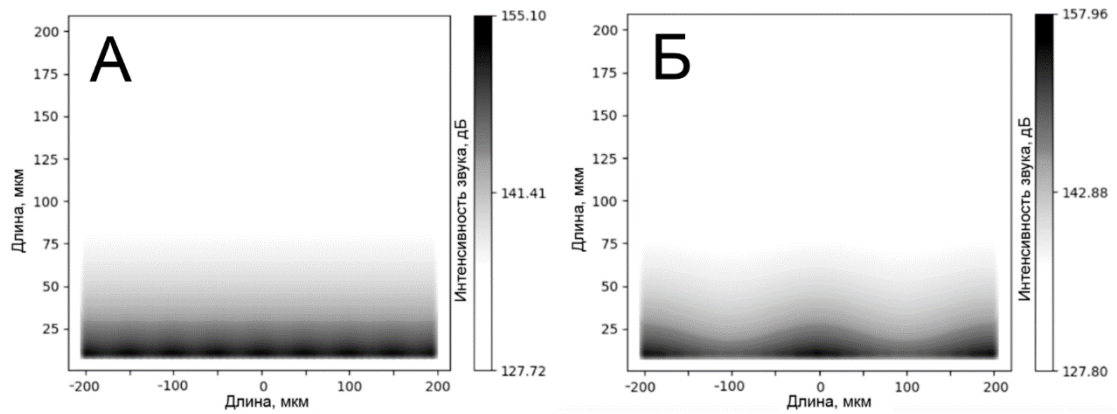
Для каждого образца модельные данные были получены с учетом их теплофизических свойств и геометрии. С каждого образца была снята амплитудно-частотная характеристики и было проведено сравнение с расчетными данными, полученными с помощью модели Дашевского, а именно с использованием выражения (4.42) для точечного источника. Экспериментальные данные были получены при фиксированной амплитуде напряжения сигнала. Выделяемая мощность лежала в пределах  $0.03 \text{ — } 0.11 \text{ Вт/см}^2$ . 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 x 1.5 см, средний латеральный размер кристалла графена — 200 мкм) и выделяемая мощность были учтены при апробации модели Дашевского. Результаты сравнения теоретического расчета с экспериментальными данными представлены на **рисунке 5.7**.



**Рисунок 5.7** — 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 (4.43) 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 забита на более мелкие области. Полученные расчетные данные представлены на **рисунке 5.8**.



**Рисунок 5.8** — Распределение интенсивности звука у поверхности графена в зависимости от размера кристаллитов: А) — протяжённость кристалла 50 мкм, Б) — протяжённость кристалла — 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 и 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.

Термоакустический эффект привлекает исследователей своей концептуальной простотой и потенциально широким спектром применения. Возможность преобразования тепла в звук открывает новые горизонты для разработки устройств, которые не требуют подвижных механических частей, компактны и могут быть использованы в самых разных сферах: от медицины до звуковых систем и технологий активного шумоподавления. Одна из главных привлекательных черт термоакустики заключается в её физической природе. В отличие от традиционных акустических технологий в термоакустических системах источником звука является тонкая пленка токопроводящего материала. Это позволяет

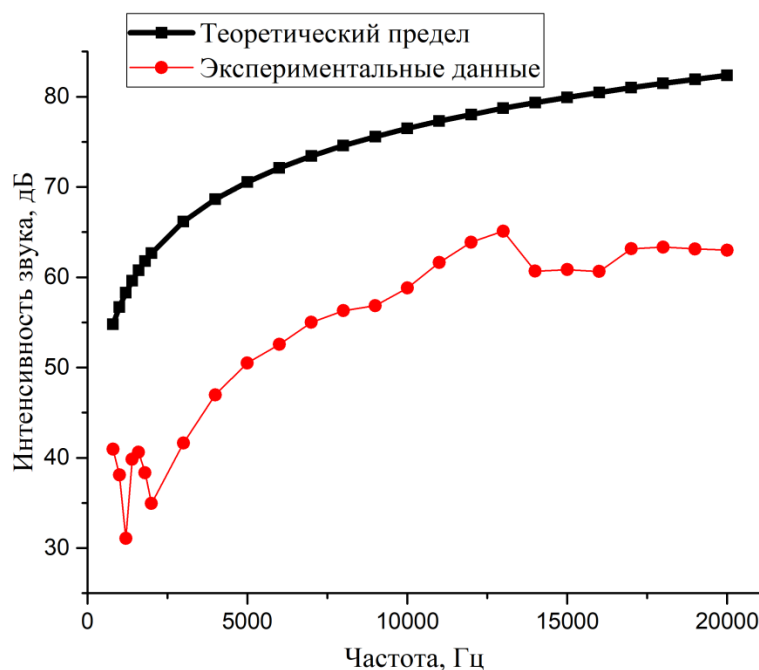


создавать акустические системы произвольной геометрии и размеров. Вдобавок к этому, отсутствие механически подвижных частей обеспечивает широкий рабочий частотный диапазон, где традиционные динамические или электромеханические системы теряют эффективность. Графен, благодаря своим уникальным свойствам, становится идеальным материалом для термоакустических исследований. Его низкая теплоемкость способствует быстрому нагреву и охлаждению, что является важным фактором для создания высокочастотных акустических сигналов. Кроме того, графен является газонепроницаемым и устойчивым к внешним средам и нагреву в пределах до 300 – 400 °C. Эти свойства обеспечивают графену значительные преимущества в создании термоакустических преобразователей по сравнению с другими материалами, а также открывают возможности для использования гибких и прозрачных термоакустических преобразователей в экстремальных условиях, в том числе агрессивных химических средах. Тем не менее, в данной области существуют неразрешенные проблемы. Одной из таких проблем является необходимость повышения эффективности термоакустического преобразования. Одним из способов получения звука более высокой интенсивности является увеличение мощности. Однако на данном моменте вступают в игру температурные ограничения самого графена. Несмотря на его выдающиеся свойства предел нагрева графена составляет около 400 °C. Это ограничивает возможную максимальную мощность термоакустического излучения, так как при превышении этого значения температуры структура материала начинает разрушаться. Повышение температуры может дать прирост эффективности термоакустического эффекта, но одновременно предъявляет высокие требования к термической устойчивости материала.

Исследования с использованием различных подложек также открывают новые возможности. Подбор подложек с низким коэффициентом теплопроводности может помочь значительно увеличить эффективность термоакустического преобразования. Тепло, которое не преобразуется в звук, рассеивается в подложке, снижая эффективность преобразователя. Снижение тепловых потерь за счёт выбора более подходящих подложек, таких как материалы с низкой теплопроводностью или за счет использования пористой структуры, может стать важным шагом на пути к улучшению термоакустических устройств [79]. Это особенно важно для дальнейшего развития технологии термоакустики, так как оптимизация структуры преобразователя с учётом характеристик подложек — один из ключевых аспектов повышения его эффективности.

### 5.3 Теоретический предел интенсивности звука для полимер-графеновых термофонов

С использованием модели Дащевского был определён теоретический предел звуковой интенсивности для заданных параметров (электрическая мощность, толщина графенового слоя, теплоемкость и теплопроводность подложки, расстояние от поверхности графена до микрофона) в зависимости от частоты излучения — **рисунок 5.9**:

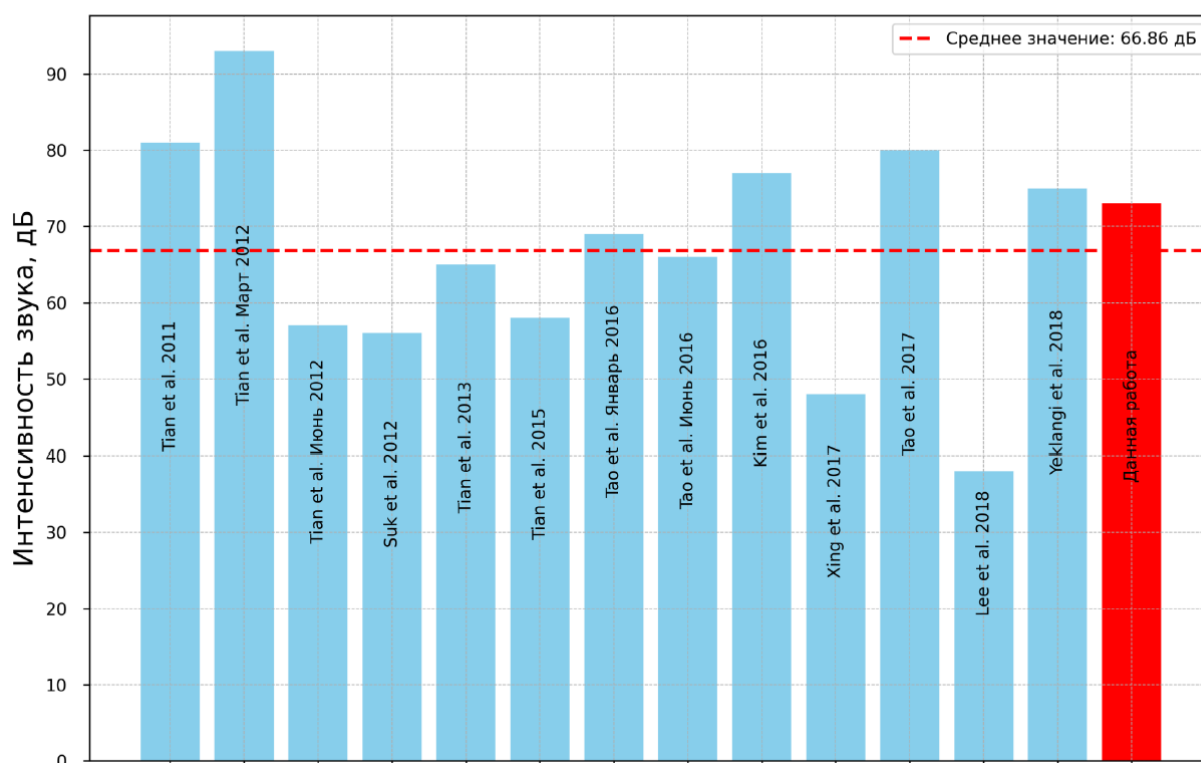


**Рисунок 5.9** — Теоретический предел интенсивности звука от частоты на расстоянии 19 мм от источника в сравнении с экспериментальными данными

Теоретическая кривая соответствует случаю, когда вместо подложки установлен идеальный теплоизолятор: в таком случае достигаются минимальные тепловые потери в графеновом слое. При этом звуковая интенсивность может быть увеличена на 15-20 дБ в сравнении с графеновым слоем на полимерной подложке.

Чтобы оценить качество полученных термофонов, было проведено сравнение с аналогичными устройствами, представленных в научной литературе — **рисунок 5.10**.

### Сравнение с данными из научной литературы



**Рисунок 5.10** — сравнение генерируемого уровня звукового давления с литературными данными. Значения нормированы на мощность, расстояние и площадь образцов

Из диаграммы легко видеть, что интенсивность генерируемого звукового излучения нашим термоакустическим преобразователем зачастую не просто сравнимо, но и превышает по данному параметру свои аналоги. Без преувеличения можно отметить, что характеристики термоакустических преобразователей, получаемых при помощи нашего метода, находятся на мировом уровне.

Результаты работы могут быть использованы при конструировании термоакустических преобразователей. Основными параметрами, влияющими на эффективность термоакустических преобразователей, являются тепловые инерции подложки и окружающей среды, а также теплоемкость токопроводящей пленки преобразователя. Среди возможных путей оптимизации можно отметить подбор материала подложек с более низким коэффициентом теплопроводности (например, аэрогель) или использование подложек с некоторыми конструктивными особенностями, например, пористые подложки.

Несмотря на все достижения графеновые термоакустические устройства пока уступают по эффективности традиционным акустическим системам. Звуковое давление, генерируемое термоакустическими преобразователями, ещё не достигает уровней, достаточных для замены динамиков в повседневной электронике. Однако стоит отметить,

что у термоакустики есть свои уникальные преимущества, которые делают её перспективной для узкоспециализированных областей применения. Одной из таких областей может стать область акустической спектроскопии в линейной и прикладной акустике, где требуется создание сверхкоротких акустических импульсов. Термоакустический эффект позволяет генерировать короткие импульсы, что может помочь в улучшении пространственного разрешения в акустической спектроскопии и дефектоскопии [87]. Дальнейшие исследования в этой области могут привести к созданию более эффективных термоакустических устройств за счёт оптимизации подложек и поиска новых областей применения. Перспективы использования термоакустических технологий с графеном велики, и с развитием новых методов их реализации они могут стать важным элементом будущей звуковой и сенсорной техники.

#### 5.4 Заключение к Главе 5

Были изготовлены термоакустические преобразователи на основе композита графен-стекло, со следующими характеристиками: максимальная рабочая температура до 400 °С (температура деградации графенового покрытия), мощность 4.18 Вт/см<sup>2</sup>, площадь покрытия – 1 см<sup>2</sup>.

Представлено прямое экспериментальное доказательство термоакустического эффекта. Результаты исследований, выполненных с использованием атомно-силовой микроскопии (АФМ), показали, что амплитуда механических колебаний термоакустического преобразователя не превышает 161 нм при уровне звукового давления 65 дБ на расстоянии 2 см и частоте 3 кГц. Механические колебания с такой амплитудой при указанной частоте не могут обеспечить наблюдаемый уровень звукового давления. Это свидетельствует о том, что механические осцилляции не вносят значительного вклада в формирование звукового поля, создаваемого термоакустическим преобразователем на основе композита графен-стекло. Следовательно, основным механизмом генерации звука в исследуемой системе является термоакустический эффект, а не механические колебания подложки.

Впервые установлено, что неравномерность прогрева и размер кристаллитов CVD-графена влияют на процесс генерации звука только на масштабах, сопоставимых с размером кристаллитов графена, и при условиях, типичных для использования графеновых термофонов, не оказывают решающего влияния на термоакустический эффект. В результате неоднородного электрического сопротивления графенового слоя джоулево тепло выделяется неравномерно, концентрируясь преимущественно на границах кристаллитов, тогда как в центральных областях кристаллов выделение тепла минимально.

Поскольку создаваемое термоакустическое давление пропорционально выделяемой мощности, акустическое поле в непосредственной близости от поверхности также является неоднородным. Однако эта неоднородность существенно заметна лишь на расстояниях 50-200 мкм (что соответствует средней протяженности кристаллитов графена), и на более удалённых расстояниях различия в интенсивности звукового излучения между покрытиями с разными размерами кристаллитов становятся незначительными.

Таким образом, при типичных условиях генерации термоакустического излучения неравномерность прогрева и размер кристаллитов графена не оказывают значительного влияния на акустические характеристики системы. Однако важно отметить, что размер кристаллитов графена влияет на его электрическую проводимость, что в свою очередь влияет на вольтамперные характеристики термоакустического излучателя. Это обстоятельство может сыграть важную роль при разработке и оптимизации акустических устройств, основанных на поликристаллическом графене.

## Заключение

Обзор литературы подтвердил уникальные физико-химические свойства графена, включая его газонепроницаемость, химическую стойкость, низкую теплоёмкость и прозрачность. Эти свойства позволяют эффективно использовать графен в качестве защитного покрытия металлов, предотвращая окисление при высоких температурах. Кроме того, графен имеет большой потенциал в разработке компактных и лёгких термоакустических источников звука, которые обладают рядом преимуществ перед традиционными технологиями.

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 кристаллов может оказывать значительное влияние на электрическую проводимость и тепловыделение.

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.

Используя положения теоретической модели Дашевского [3] 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  $10^{-4}$ .

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  $4.18 \text{ Вт/см}^2$ .

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

## Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю, д.ф.-м.н. Смовж Дмитрию Владимировичу за общее руководство, всестороннюю поддержку, постановку интересных задач и неоценимую помощь в работе. Автор искренне благодарит коллег, принимавших активное участие в экспериментальной, теоретической работе и обсуждении результатов, а именно: к.ф.-м.н. Илью Алексеевича Костогруда, к.ф.-м.н. Андрея Александровича Пильника, к.ф.-м.н. Владимира Андреевича Андрющенко, Михаила Сергеевича Скирду, Павла Евгеньевича Маточкина, Дмитрия Владимировича Сорокина, Арсения Владимировича Михайлова. Особую благодарность автор выражает д.ф.-м.н. Владимиру Степановичу Бердникову, д.ф.-м.н. Алексею Анатольевичу Морозову и д.ф.-м.н. Сергею Андреевичу Новопащину за ценные замечания по тексту диссертационной работы и плодотворные обсуждения результатов. Отдельную благодарность автор выражает всему коллективу лаборатории синтеза новых материалов ИТ СО РАН, на базе которой выполнялась данная диссертационная работа.



# Список условных обозначений, сокращений и символов

## Переменные

|                               |                                                                                                      |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $A$                           | — работа, [Дж]                                                                                       |
| $A_o$                         | — амплитуда колебаний, [м]                                                                           |
| $C$                           | — теплоемкость вещества, $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{К}}\right]$                                   |
| $c$                           | — удельная теплоёмкость вещества, $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}\right]$            |
|                               | удельная теплоёмкость вещества                                                                       |
| $c_p$                         | — при постоянном давлении, $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}\right]$                   |
|                               | удельная теплоёмкость вещества                                                                       |
| $c_v$                         | — при постоянном объеме, $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}\right]$                     |
| $c_s$                         | — удельная теплоёмкость на единицу площади, $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2\cdot\text{К}}\right]$ |
| $D$                           | — коэффициент диффузии, $\left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}}\right]$                                   |
| $d$                           | — толщина слоя, [м]                                                                                  |
| $e = \sqrt{\lambda \rho c_p}$ | — коэффициент тепловой инерции, $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \text{с}^{1/2} \text{К}}\right]$  |
| $f$                           | — частота, [Гц]                                                                                      |
| $g$                           | — ускорение свободного падения, $\left[\frac{\text{м}}{\text{с}^2}\right]$                           |
| $h$                           | — коэффициент конвективной теплоотдачи, $\left[\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}}\right]$         |
| $I_o$                         | — величина постоянного тока, [А]                                                                     |
| $I$                           | — амплитуда переменного тока, [А]                                                                    |
| $I_s$                         | — интенсивность звука, $\left[\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}\right]$                                   |
| $k$                           | — волновое число, $\left[\frac{1}{\text{м}}\right]$                                                  |
|                               | характерный линейный размер                                                                          |
| $L$                           | — поверхности теплообмена, [м]                                                                       |
| $L_{spl}$                     | — уровень звукового давления в децибелах, [дБ]                                                       |
| $M$                           | — частотная поправка                                                                                 |
| $m$                           | — масса, [кг]                                                                                        |
| $P_j$                         | — электрическая мощность, [Вт]                                                                       |
| $\bar{P}_j$                   | — средняя электрическая мощность, [Вт]                                                               |
| $P_s$                         | — мощность звука, [Вт]                                                                               |

|                  |                                                                                         |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| $p$              | — звуковое давления, [Па]                                                               |
| $Q$              | — количество теплоты, [Дж]                                                              |
| $\dot{Q}$        | — полный тепловой поток от источника, [Вт]                                              |
| $\dot{Q}_{conv}$ | — мощность конвективной теплоотдачи, [Вт]                                               |
| $\dot{Q}_{cond}$ | — мощность кондуктивной теплоотдачи, [Вт]                                               |
| $\dot{Q}_{rad}$  | — мощность радиационной теплоотдачи, [Вт]                                               |
| $q$              | — удельный тепловой поток, $\left[\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}\right]$                  |
| $R$              | — омическое сопротивление, [Ом]                                                         |
| $R_{sq}$         | — удельное омическое сопротивление<br>тонкой плёнки, $[\text{Ом} \cdot \text{кв}^{-1}]$ |
| $r$              | — расстояние, [м]                                                                       |
| $\vec{r}$        | — радиус-вектор от источника звука<br>до точки наблюдения, [м]                          |
| $r_{out}$        | — наружный радиус, [м]                                                                  |
| $r_{in}$         | — внутренний радиус, [м]                                                                |
| $S_o$            | — общая площадь поверхности, $[\text{м}^2]$                                             |
| $S_{бок}$        | — площадь боковой поверхности цилиндра, $[\text{м}^2]$                                  |
| $S_{сеч}$        | — площадь поперечного сечения проводника, $[\text{м}^2]$                                |
| $S_{\pi}$        | — площадь поверхности теплообмена, $[\text{м}^2]$                                       |
| $T_{out}$        | — температура поверхности наружной стенки, [К]                                          |
| $T_{in}$         | — температура поверхности внутренней стенки, [К]                                        |
| $T_s$            | — температура поверхности, [К]                                                          |
| $T_{\infty}$     | — температура среды, [К]                                                                |
| $t$              | — время, [с]                                                                            |
| $U$              | — внутренняя энергия, [Дж]                                                              |
| $u$              | — напряжение, [В]                                                                       |
| $V$              | — объем, $[\text{м}^3]$                                                                 |
| $W$              | — ширина, [м]                                                                           |
| $Z$              | — акустический импеданс, $\left[\frac{\text{Па} \cdot \text{с}}{\text{м}^3}\right]$     |

### Греческие символы

|          |                                                                      |
|----------|----------------------------------------------------------------------|
| $\alpha$ | — температуропроводность, $\left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}}\right]$ |
| $\beta$  | — температурный коэффициент объёмного                                |

расширения газа,  $\left[\frac{1}{K}\right]$

|               |   |                                                                            |
|---------------|---|----------------------------------------------------------------------------|
| $\gamma$      | — | показатель адиабаты для окружающей атмосферы                               |
| $\varepsilon$ | — | степень черноты материала                                                  |
| $\zeta$       | — | объёмная вязкость среды, $[Pa \cdot s]$                                    |
| $\eta$        | — | коэффициент полезного действия                                             |
| $\vartheta$   | — | скорость звука в веществе, $\left[\frac{m}{s}\right]$                      |
| $\lambda$     | — | коэффициент теплопроводности вещества, $\left[\frac{Вт}{м \cdot K}\right]$ |
| $\mu$         | — | динамическая вязкость, $[Pa \cdot s]$                                      |
| $\xi$         | — | коэффициент поглощения звука средой                                        |
| $\rho$        | — | плотность вещества, $\left[\frac{кг}{м^3}\right]$                          |
| $\omega$      | — | циклическая частота, $[Гц]$                                                |

### Константы

|          |   |                                                                       |
|----------|---|-----------------------------------------------------------------------|
| $\sigma$ | — | постоянная Стефана-Больцмана, $\left[\frac{Вт}{м^2 \cdot K^4}\right]$ |
| $\pi$    | — | число Пи                                                              |
| $i$      | — | мнимая единица                                                        |

### Безразмерные критерии подобия

|                                                          |   |                 |
|----------------------------------------------------------|---|-----------------|
| $Nu = b(GrPr)^n$                                         | — | число Нуссельта |
| $Gr = \frac{\beta g \rho^2 (T_s - T_\infty) L^3}{\mu^2}$ | — | число Грасгофа  |
| $Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda}$                           | — | число Прандтля  |

### Аббревиатуры

|           |   |                                                                           |
|-----------|---|---------------------------------------------------------------------------|
| CVD, ХОГФ | — | химическое осаждение из газовой фазы<br>(chemical vapor deposition)       |
| EBSD      | — | дифракция отражённых электронов (electron backscatter<br>diffraction)     |
| УНТ       | — | углеродные нанотрубки                                                     |
| НСРUA     | — | удельная теплоёмкость на единицу площади (heat capacity<br>per unit area) |

|           |                                                                                                          |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ПЭДОТ:ПСС | — поли(3,4-этилендиокситиофен):поли(стиролсульфокислота)                                                 |
| ТЭН       | — трубчатый электронагреватель                                                                           |
| ЭВА       | — этиленвинилацетат                                                                                      |
| ПЭТ       | — полиэтилентерефталат                                                                                   |
| ПММА      | — полиметилметакрилат                                                                                    |
| ИТО       | — оксид индия-олова (indium tin oxide)                                                                   |
| ДСК       | — дифференциальная сканирующая калориметрия                                                              |
| АСМ       | — атомно-силовая микроскопия                                                                             |
| КРС       | — комбинационное рассеяние света                                                                         |
| АЧХ       | — амплитудно-частотная характеристика                                                                    |
| КПД       | — коэффициент полезного действия                                                                         |
| sccm      | — массовый расход в стандартных кубических сантиметрах в секунду (standard cubic centimeters per minute) |

## Список литературы

1. De Nicola F., Sarti S., Lu B., Qu L., Zhang Z., Marcelli A., Lupi S. Graphene Aerogels for Ultrabroadband Thermoacoustics // PHYSICAL REVIEW APPLIED. 2020. (14). C. 24022. DOI:10.1103/PhysRevApplied.14.024022.
2. Smovzh D.V., Kostogrud I.A., Boyko E.V., Matochkin P.E., Pilnik A.A. Joule heater based on single-layer graphene // Nanotechnology. 2020. № 33(31). P. 335704–335711. DOI:10.1088/1361-6528/ab8ded.
3. Daschewski M., Boehm R., Prager J., Kreutzbruck M., Harrer A. Physics of thermoacoustic sound generation // Journal of Applied Physics. 2013. № 11(114). P. 114903. DOI:10.1063/1.4821121.
4. Singh Raman R.K., Tiwari A. Graphene: The thinnest known coating for corrosion protection // JOM. 2014. № 4(66). P. 637–642. DOI:10.1007/s11837-014-0921-3.
5. Su Y., Kravets V.G., Wong S.L., Waters J., Geim A.K., Nair R.R. Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide // Nature Communications. 2014. (5). DOI:10.1038/ncomms5843.
6. Chen S., Brown L., Levendorf M., Cai W., Ju S.Y., Edgeworth J., Li X., Magnuson C.W., Velamakanni A., Piner R.D., Kang J., Park J., Ruoff R.S. Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy // ACS Nano. 2011. № 2(5). P. 1321–1327. DOI:10.1021/nn103028d.
7. Singh Raman R.K., Chakraborty Banerjee P., Lobo D.E., Gullapalli H., Sumandasa M., Kumar A., Choudhary L., Tkacz R., Ajayan P.M., Majumder M. Protecting copper from electrochemical degradation by graphene coating // Carbon. 2012. № 11(50). P. 4040–4045. DOI:10.1016/j.carbon.2012.04.048.
8. Prasai D., Tuberquia J.C., Harl R.R., Jennings G.K., Bolotin K.I. Graphene: Corrosion-inhibiting coating // ACS Nano. 2012. № 2(6). P. 1102–1108. DOI:10.1021/nn203507y.
9. Schriver M., Regan W., Gannett W.J., Zaniwski A.M., Crommie M.F., Zettl A. Graphene as a long-term metal oxidation barrier: Worse than nothing // ACS Nano. 2013. № 7(7). P. 5763–5768. DOI:10.1021/nn4014356.
10. Hong S., Lee H., Lee J., Kwon J., Han S., Suh Y.D., Cho H., Shin J., Yeo J., Ko S.H. Highly Stretchable and Transparent Metal Nanowire Heater for Wearable Electronics Applications // Advanced Materials. 2015. № 32(27). P. 4744–4751. DOI:10.1002/adma.201500917.
11. Li C., Xu Y.T., Zhao B., Jiang L., Chen S.G., Xu J. Bin, Fu X.Z., Sun R., Wong C.P. Flexible graphene electrothermal films made from electrochemically exfoliated graphite //

- Journal of Materials Science. 2016. № 2(51). P. 1043–1051. DOI:10.1007/s10853-015-9434-x.
12. Kumar A., Zhou C. The Race To Replace Tin-Doped Indium Oxide: Which Material Will Win? // ACS Nano. 2010. № 1(4). P. 11–14. DOI:10.1021/nn901903b.
  13. Celle C., Mayousse C., Moreau E., Basti H., Carella A., Simonato J.-P. Highly flexible transparent film heaters based on random networks of silver nanowires // Nano Research. 2012. № 6(5). P. 427–433. DOI:10.1007/s12274-012-0225-2.
  14. Hu L., Wu H., Cui Y. Metal nanogrids, nanowires, and nanofibers for transparent electrodes // MRS Bulletin. 2011. № 10(36). P. 760–765. DOI:10.1557/mrs.2011.234.
  15. Hu W., Niu X., Li L., Yun S., Yu Z., Pei Q. Intrinsically stretchable transparent electrodes based on silver-nanowire-crosslinked-polyacrylate composites // Nanotechnology. 2012. № 34(23). DOI:10.1088/0957-4484/23/34/344002.
  16. Yang L., Zhang T., Zhou H., Price S.C., Wiley B.J., You W. Solution-processed flexible polymer solar cells with silver nanowire electrodes // ACS Applied Materials and Interfaces. 2011. № 10(3). P. 4075–4084. DOI:10.1021/am2009585.
  17. De S., Coleman J.N. The effects of percolation in nanostructured transparent conductors // MRS Bulletin. 2011. № 10(36). P. 774–781. DOI:10.1557/mrs.2011.236.
  18. Hu L., Kim H.S., Lee J.Y., Peumans P., Cui Y. Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes // ACS Nano. 2010. № 5(4). P. 2955–2963. DOI:10.1021/nn1005232.
  19. De S., Higgins T.M., Lyons P.E., Doherty E.M., Nirmalraj P.N., Blau W.J., Boland J.J., Coleman J.N. Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios // ACS Nano. 2009. № 7(3). P. 1767–1774. DOI:10.1021/nn900348c.
  20. Wu Y., Xiang J., Yang C., Lu W., Lieber C.M. Single-crystal metallic nanowires and metal/semiconductor nanowire heterostructures // Nature. 2004. № 6995(430). P. 61–65. DOI:10.1038/nature02674.
  21. Tang Z.H., Zhu W. Bin, Chen J.Z., Li Y.Q., Huang P., Liao K., Fu S.Y. Flexible and electrically robust graphene-based nanocomposite paper with hierarchical microstructures for multifunctional wearable devices // Nano Materials Science. 2023. № 3(5). P. 319–328. DOI:10.1016/j.nanoms.2021.11.006.
  22. Htwe Y.Z.N., Mariatti M. Printed graphene and hybrid conductive inks for flexible, stretchable, and wearable electronics: Progress, opportunities, and challenges. № 2(7)Elsevier B.V., 01.06.2022.
  23. Lin S.Y., Zhang T.Y., Lu Q., Wang D.Y., Yang Y., Wu X.M., Ren T.L. High-performance

- graphene-based flexible heater for wearable applications // RSC Advances. 2017. № 43(7). P. 27001–27006. DOI:10.1039/c7ra03181e.
24. Sondhauss C. Ueber die Schallschwingungen der Luft in erhitzten Glasröhren und in gedeckten Pfeifen von ungleicher Weite // Annalen der Physik. 1850. № 1(155). P. 1–34. DOI:10.1002/andp.18501550102.
  25. Rijke P.L. LXXI. Notice of a new method of causing a vibration of the air contained in a tube open at both ends // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1859. № 116(17). P. 419–422. DOI:10.1080/14786445908642701.
  26. Arnold H.D., Crandall I.B. The thermophone as a precision source of sound // Physical Review. 1917. № 1(10). P. 22–38. DOI:10.1103/PhysRev.10.22.
  27. Qiao Y., Gou G., Wu F., Jian J., Li X., Hirtz T., Zhao Y., Zhi Y., Wang F., Tian H., Yang Y., Ren T.L. Graphene-Based Thermoacoustic Sound Source // ACS nano. 2020. № 4(14). P. 3779–3804. DOI:10.1021/acsnano.9b10020.
  28. Wente E.C. The thermophone // Physical Review. 1922. № 4(19). P. 333–345. DOI:10.1103/PhysRev.19.333.
  29. Shinoda H., Nakajima T., Ueno K., Koshida N. Thermally induced ultrasonic emission from porous silicon // Nature. 1999. № 6747(400). P. 853–855. DOI:10.1038/23664.
  30. Xiao L., Chen Z., Feng C., Liu L., Bai Z.Q., Wang Y., Qian L., Zhang Y., Li Q., Jiang K., Fan S. Flexible, stretchable, transparent carbon nanotube thin film loudspeakers // Nano Letters. 2008. № 12(8). P. 4539–4545. DOI:10.1021/nl802750z.
  31. I. On some thermal effects of electric currents // Proceedings of the Royal Society of London. 1880. № 200–205(30). P. 408–411. DOI:10.1098/RSPL.1879.0139.
  32. Bobinger M., La Torraca P., Mock J., Becherer M., Cattani L., Angeli D., Larcher L., Lugli P. Solution-Processing of Copper Nanowires for Transparent Heaters and Thermo-Acoustic Loudspeakers // IEEE Transactions on Nanotechnology. 2018. № 5(17). P. 940–947. DOI:10.1109/TNANO.2018.2829547.
  33. Xie Q.Y., Ju Z.Y., Tian H., Xue Q.T., Chen Y.Q., Tao L.Q., Mohammad M.A., Zhang X.Y., Yang Y., Ren T.L. A point acoustic device based on aluminum nanowires // Nanoscale. 2016. № 10(8). P. 5516–5525. DOI:10.1039/C5NR06999H.
  34. Tian H., Xie D., Yang Y., Ren T.L., Lin Y.X., Chen Y., Wang Y.F., Zhou C.J., Peng P.G., Wang L.G., Liu L.T. Flexible, ultrathin, and transparent sound-emitting devices using silver nanowires film // Applied Physics Letters. 2011. № 25(99). P. 253507. DOI:10.1063/1.3671332.
  35. Dutta R., Albee B., Van Der Veer W.E., Harville T., Donovan K.C., Papamoschou D., Penner R.M. Gold nanowire thermophones // Journal of Physical Chemistry C. 2014. №

- 50(118). P. 29101–29107.  
DOI:10.1021/JP504195V/SUPPL\_FILE/JP504195V\_SI\_001.PDF.
36. Brown J.J., Moore N.C., Supekar O.D., Gertsch J.C., Bright V.M. Ultrathin thermoacoustic nanobridge loudspeakers from ALD on polyimide // *Nanotechnology*. 2016. № 47(27). P. 475504. DOI:10.1088/0957-4484/27/47/475504.
  37. Tian H., Xie D., Yang Y., Ren T.L., Feng T.T., Wang Y.F., Zhou C.J., Peng P.G., Wang L.G., Liu L.T. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)-based organic, ultrathin, and transparent sound-emitting device // *Applied Physics Letters*. 2011. № 23(99). P. 233503. DOI:10.1063/1.3666224.
  38. Daschewski M., Harrer A., Prager J., Kreutzbruck M., Beck U., Lange T., Weise M. Metallic nanofilm as resonance-free airborne ultrasound emitter // *IEEE International Ultrasonics Symposium, IUS*. 2012. P. 965–967. DOI:10.1109/ULTSYM.2012.0241.
  39. La Torraca P., Larcher L., Bobinger M., Pavan P., Seeber B., Lugli P. Physical modeling and characterization of thermo-acoustic loudspeakers made of silver nano-wire films // *Journal of Applied Physics*. 2017. № 21(121). DOI:10.1063/1.4984755.
  40. La Torraca P., Ricci Y., Bobinger M., Pavan P., Larcher L. Linearization of thermoacoustic loudspeakers by adaptive predistortion // *Sensors and Actuators, A: Physical*. 2019. (297). P. 111551. DOI:10.1016/j.sna.2019.111551.
  41. Torraca P. La, Ricci Y., Albrecht A., Bobinger M., Pavan P., Cattani L., Becherer M., Lugli P., Larcher L. Printed Technology Solutions for Audio Transducers // *Proceedings of the IEEE Conference on Nanotechnology*. 2019. (2018-July). DOI:10.1109/NANO.2018.8626422.
  42. La Torraca P., Bobinger M., Servadio M., Pavan P., Becherer M., Lugli P., Larcher L. On the frequency response of nanostructured thermoacoustic loudspeakers // *Nanomaterials*. 2018. № 10(8). DOI:10.3390/nano8100833.
  43. Bobinger M., Mock J., Becherer M., Torraca P. La, Angeli D., Larcher L., Lugli P. Characterization and modelling of transparent heaters based on solution-processed copper nanowires // *2017 IEEE 17th International Conference on Nanotechnology, NANO 2017*. 2017. P. 151–154. DOI:10.1109/NANO.2017.8117270.
  44. Kang D.H., Cho S., Sung S., Kim Y.R., Lee H., Choe A., Yeom J., Kim M.P., Kim J.C., Noh S.M., Ko H. Highly Transparent, Flexible, and Self-Healable Thermoacoustic Loudspeakers // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2020. № 47(12). P. 53184–53192. DOI:10.1021/acsami.0c12199.
  45. Lim C.W., Tong L.H., Li Y.C. Theory of suspended carbon nanotube thinfilm as a thermal-acoustic source // *Journal of Sound and Vibration*. 2013. № 21(332). P. 5451–



5461. DOI:10.1016/j.jsv.2013.05.020.
46. 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. № 8(110). DOI:10.1063/1.3651374.
  47. Kozlov M.E., Haines C.S., Oh J., Lima M.D., Fang S. Sound of carbon nanotube assemblies // *Journal of Applied Physics*. 2009. № 12(106). DOI:10.1063/1.3272691.
  48. Suzuki K., Sakakibara S., Okada M., Neo Y., Mimura H., Inoue Y., Murata T. Study of carbon-nanotube web thermoacoustic loud speakers // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2011. № 1 PART 3(50). P. 01BJ10. DOI:10.1143/JJAP.50.01BJ10.
  49. Wei Y., Lin X., Jiang K., Liu P., Li Q., Fan S. Thermoacoustic chips with carbon nanotube thin yarn arrays // *Nano Letters*. 2013. № 10(13). P. 4795–4801. DOI:10.1021/nl402408j.
  50. Aliev A.E., Lima M.D., Fang S., Baughman R.H. Underwater sound generation using carbon nanotube projectors // *Nano Letters*. 2010. № 7(10). P. 2374–2380. DOI:10.1021/nl100235n.
  51. Aliev A.E., Gartstein Y.N., Baughman R.H. Increasing the efficiency of thermoacoustic carbon nanotube sound projectors // *Nanotechnology*. 2013. № 23(24). P. 235501. DOI:10.1088/0957-4484/24/23/235501.
  52. Aliev A.E., Codoluto D., Baughman R.H., Ovalle-Robles R., Inoue K., Romanov S.A., Nasibulin A.G., Kumar P., Priya S., Mayo N.K., Blottman J.B. Thermoacoustic sound projector: Exceeding the fundamental efficiency of carbon nanotubes // *Nanotechnology*. 2018. № 32(29). P. 325704. DOI:10.1088/1361-6528/aac509.
  53. Barnard A.R., Brungart T.A., McDevitt T.E., Aliev A.E., Jenkins D.M., Kline B.L., Baughman R.H. Advancements toward a high-power, carbon nanotube, thin-film loudspeaker // *Noise Control Engineering Journal*. 2014. № 5(62). P. 360–367. DOI:10.3397/1/376235.
  54. Romanov S.A., Aliev A.E., Fine B. V., Anisimov A.S., Nasibulin A.G. Highly efficient thermophones based on freestanding single-walled carbon nanotube films // *Nanoscale Horizons*. 2019. № 5(4). P. 1158–1163. DOI:10.1039/C9NH00164F.
  55. Nair R.R., Blake P., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Booth T.J., Stauber T., Peres N.M.R., Geim A.K. Fine structure constant defines visual transparency of graphene // *Science*. 2008. № 5881(320). P. 1308. DOI:10.1126/science.1156965.
  56. Tian H., Ren T.L., Xie D., Wang Y.F., Zhou C.J., Feng T.T., Fu D., Yang Y., Peng P.G., Wang L.G., Liu L.T. Graphene-on-paper sound source devices // *ACS Nano*. 2011. № 6(5). P. 4878–4885. DOI:10.1021/NN2009535/SUPPL\_FILE/NN2009535\_SI\_004.AVI.
  57. Suk J.W., Kirk K., Hao Y., Hall N.A., Ruoff R.S. Thermoacoustic sound generation from

- monolayer graphene for transparent and flexible sound sources // *Advanced Materials*. 2012. № 47(24). P. 6342–6347. DOI:10.1002/adma.201201782.
58. Tian H., Xie D., Yang Y., Ren T.L., Wang Y.F., Zhou C.J., Peng P.G., Wang L.G., Liu L.T. Single-layer graphene sound-emitting devices: experiments and modeling // *Nanoscale*. 2012. № 7(4). P. 2272–2277. DOI:10.1039/C2NR11572G.
  59. Fei W., Zhou J., Guo W., Fei W., Zhou J., Guo W. Low-voltage Driven Graphene Foam Thermoacoustic Speaker // *Small*. 2015. № 19(11). P. 2252–2256. DOI:10.1002/SMLL.201402982.
  60. Kim C.S., Lee K.E., Lee J.M., Kim S.O., Cho B.J., Choi J.W. Application of N-Doped Three-Dimensional Reduced Graphene Oxide Aerogel to Thin Film Loudspeaker // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016. № 34(8). P. 22295–22300. DOI:10.1021/ACSAMI.6B03618/SUPPL\_FILE/AM6B03618\_SI\_002.MPG.
  61. Wei Y., Qiao Y., Jiang G., Wang Y., Wang F., Li M., Zhao Y., Tian Y., Gou G., Tan S., Tian H., Yang Y., Ren T.L. A Wearable Skinlike Ultra-Sensitive Artificial Graphene Throat // *ACS Nano*. 2019. № 8(13). P. 8639–8647. DOI:10.1021/ACSNANO.9B03218/SUPPL\_FILE/NN9B03218\_SI\_004.MP4.
  62. Sun H., Gao X., Guo L., Tao L., Guo Z.H., Shao Y., Cui T., Yang Y., Pu X., Ren T. Graphene-based dual-function acoustic transducers for machine learning-assisted human–robot interfaces // *InfoMat*. 2023. № 2(5). P. e12385. DOI:10.1002/inf2.12385.
  63. Vesterinen V., Niskanen A.O., Hassel J., Helistö P. Fundamental efficiency of nanothermophones: Modeling and experiments // *Nano Letters*. 2010. № 12(10). P. 5020–5024. DOI:10.1021/NL1031869/SUPPL\_FILE/NL1031869\_SI\_001.PDF.
  64. Hu H., Zhu T., Xu J. Model for thermoacoustic emission from solids // *Applied Physics Letters*. 2010. № 21(96). P. 214101. DOI:10.1063/1.3435429.
  65. 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. (219). P. 67–73. DOI:10.1016/j.matchemphys.2018.08.001.
  66. Академия АНРИ. Крейт, Ф., Блэк, У. Основы теплопередачи. Пер. с англ. под ред. д-ра техн. наук, проф. Н.А. Анфимова. – М.: Мир, 1983. – 512 с.
  67. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи.
  68. Lee S.-K., Hsu H.-C., Tuan W.-H. Oxidation Behavior of Copper at a Temperature below 300 °C and the Methodology for Passivation // *Materials Research*. 2016. № 1(19). P. 51–56. DOI:10.1590/1980-5373-MR-2015-0139.
  69. Deng L., He X., He S., Ren Q., Zhao J., Wang D. Research on Frequency Doubling Effect of Thermoacoustic Speaker Based on Graphene Film // *Sensors*. 2021. № 18(21). P. 6030.

DOI:10.3390/s21186030.

70. Huang P.Y., Ruiz-Vargas C.S., Van Der Zande A.M., Whitney W.S., Levendorf M.P., Kevek J.W., Garg S., Alden J.S., Hustedt C.J., Zhu Y., Park J., McEuen P.L., Muller D.A. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts // *Nature*. 2011. № 7330(469). P. 389–392. DOI:10.1038/nature09718.
71. Sayed S., Gamil M., El-Bab A.F., Nakamura K., Tsuchiya T., Tabata O., El-Moneim A.A. Graphene film development on flexible substrate using a new technique: Temperature dependency of gauge factor for graphene-based strain sensors // *Sensor Review*. 2016. № 2(36). P. 140–147. DOI:10.1108/SR-07-2015-0114.
72. Gamil M., Fath El-Bab A.M.R., El-Moneim A.A., Nakamura K. Ultrahigh-sensitivity graphene-based strain gauge sensor: Fabrication on Si/SiO<sub>2</sub> and first-principles simulation // *Sensors and Materials*. 2018. № 9(30). P. 2085–2100. DOI:10.18494/SAM.2018.1955.
73. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene // *Nano Letters*. 2008. № 3(8). P. 902–907. DOI:10.1021/nl0731872.
74. Chen S., Moore A.L., Cai W., Suk J.W., An J., Mishra C., Amos C., Magnuson C.W., Kang J., Shi L., Ruoff R.S. Raman measurements of thermal transport in suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments // *ACS Nano*. 2011. № 1(5). P. 321–328. DOI:10.1021/nn102915x.
75. Ghosh S., Calizo I., Teweldebrhan D., Pokatilov E.P., Nika D.L., Balandin A.A., Bao W., Miao F., Lau C.N. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits // *Applied Physics Letters*. 2008. № 15(92). DOI:10.1063/1.2907977.
76. Cai W., Moore A.L., Zhu Y., Li X., Chen S., Shi L., Ruoff R.S. Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition // *Nano Letters*. 2010. № 5(10). P. 1645–1651. DOI:10.1021/nl9041966.
77. Li Q.Y., Xia K., Zhang J., Zhang Y., Li Q., Takahashi K., Zhang X. Measurement of specific heat and thermal conductivity of supported and suspended graphene by a comprehensive Raman optothermal method // *Nanoscale*. 2017. № 30(9). P. 10784–10793. DOI:10.1039/c7nr01695f.
78. Xia M., Song Y., Zhang S. Specific heat of graphene nanoribbons // *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*. 2011. № 42(375). P. 3726–3730. DOI:10.1016/j.physleta.2011.08.037.
79. Zimmermann J., Pavone P., Cuniberti G. Vibrational modes and low-temperature thermal properties of graphene and carbon nanotubes: Minimal force-constant model // *Physical*

- Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 2008. № 4(78). P. 045410.  
DOI:10.1103/PhysRevB.78.045410.
80. Suk J.W., Kirk K., Hao Y., Hall N.A., Ruoff R.S. Thermoacoustic Sound Generation from Monolayer Graphene for Transparent and Flexible Sound Sources // *Advanced Materials*. 2012. № 47(24). P. 6342–6347. DOI:10.1002/adma.201201782.
  81. Xing Q., Li S., Fan X., Bian A., Cao S.J., Li C. Influential factors on thermoacoustic efficiency of multilayered graphene film loudspeakers for optimal design // *Journal of Applied Physics*. 2017. № 12(122). P. 125107. DOI:10.1063/1.5004124.
  82. Ngoh Z.L., Guiraud P., Tan D., Giordano S., Bou-Matar O., Teo E.H.T., Pernod P., Coquet P., Lardat R. Experimental characterization of three-dimensional Graphene's thermoacoustic response and its theoretical modelling // *Carbon*. 2020. (169). P. 382–394. DOI:10.1016/j.carbon.2020.06.045.
  83. Bin J., Oates W.S., Taira K. Thermoacoustic Modeling of a Graphene-Based Actuator 2014. DOI:10.1115/smasis2014-7600.
  84. Bin J., Oates W.S., Taira K. Thermoacoustic modeling and uncertainty analysis of two-dimensional conductive membranes // *Journal of Applied Physics*. 2015. № 6(117). DOI:10.1063/1.4908067.
  85. Tu T., Ju Z.Y., Li Y.T., Gou G.Y., Tian Y., Wu F., Yan Z.Y., Liu H.F., Yang T.Z., Yang Y., Tian H., Ren T.L. A novel thermal acoustic device based on vertical graphene film // *AIP Advances*. 2019. № 7(9). DOI:10.1063/1.5096220.
  86. Ржевкин, Сергей Николаевич. Курс лекций по теории звука. Издательство Московского университета, 1960.
  87. Application of laser ultrasonic measurement to verification of ply-by-ply damage modelling of composite laminates subjected to low velocity impact [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ndt.net/search/docs.php3?id=16626>.
  88. Бойко Е.В., Пильник А.А., Смовж Д.В. «Модель термоакустики для поликристаллического графенового покрытия» // *Материалы тезисов докладов Всероссийской конференции «XXXVIII Сибирский теплофизический семинар»*. 2022. С. 31
  89. Смовж, Дмитрий Владимирович. Термический и электродуговой синтез графеновых материалов и их теплофизические свойства: диссертация ... доктора физико-математических наук: 1.3.14. Новосибирск 2022
  90. 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

91. Бойко Е.В., Костогруд И.А., Пильник А.А., Смовж Д.В. Температурное распределение на поверхности полимер-графенового композита при термоакустическом эффекте // Материалы тезисов докладов тринадцатой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». 2021. С. 43
92. Смовж Дмитрий Владимирович, Костогруд Илья Алексеевич, Бойко Евгений Викторович, Маточкин Павел Евгеньевич, Безруков Иван Андреевич, Кривенко Александр Сергеевич «Синтез графена методом химического осаждения из газовой фазы и его перенос на полимер» // Прикладная механика и техническая физика. 2020. Т. 61. № 5 (363). С. 235-245