

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.32

КОНТАКТНОЕ ТЕРМОСОПРОТИВЛЕНИЕ МЕДНОЙ КОНТАКТНОЙ ПАРЫ С ГРАФЕНОВЫМ ТЕРМОИНТЕРФЕЙСОМ В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ ДО 10 Тл

© 2023 г. К. А. Колесов^{а, *}, А. В. Маширов^а, А. В. Иржак^б, М. В. Чичков^б, Е. Ф. Сафрутина^б,
Д. А. Киселев^б, А. С. Кузнецов^а, О. В. Белова^с, В. В. Коледов^а, В. Г. Шавров^а

^аИнститут радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, ул. Моховая, 11/7, Москва, 125009 Россия

^бНациональный исследовательский технологический университет МИСИС,
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

^сМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1, Москва, 105005 Россия

*e-mail: kolesovkka@mail.ru

Поступила в редакцию 15.06.2023 г.

После доработки 24.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Исследовано контактное термическое сопротивление разъемного соединения в виде медной контактной пары с термоинтерфейсом из слоев графена, синтезированного методом химического осаждения из паровой фазы на контактирующую поверхность. Получены значения контактного термического сопротивления разъемной контактной пары медь–графен–медь методом нестационарного теплового потока, в диапазоне температур 15–150 К при воздействии внешнего магнитного поля до 10 Тл.

Ключевые слова: контактное термическое сопротивление, контактная термическая проводимость, графен, термоинтерфейс

DOI: 10.31857/S0015323023601022, **EDN:** UYRLSO

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время магнитное охлаждение при криогенных температурах является перспективной областью исследования. Данная технология основана на магнитокалорическом эффекте [1–3], при котором наблюдается значительное изменение температуры магнетика в области фазового перехода, при изменении внешнего магнитного поля. На сегодняшний день разрабатываются криогенные магнитные рефрижераторы, работающие по принципу адиабатного размагничивания [4] и активного магнитного регенератора [5]. Как показывает обзор литературы, перспективно применение криомагнитных рефрижераторов для ожижения природного газа и водорода [6]. Для реализации цикла охлаждения необходимо передавать тепло к теплоприемнику и забирать тепло от объекта охлаждения, в этом случае требуется применение тепловых ключей [7]. Однако при использовании твердого тела, обладающего высоким значением магнитокалорического эффекта и механического теплового ключа, необходимо учитывать потери температурного напора, возникающие на границе раздела рабочее те-

ло–теплоприемник, рабочее тело–объект охлаждения. Данные потери связаны с возникновением контактного термического сопротивления (КТС), которое создает препятствие управлению тепловым потоком. Под КТС понимают сопротивление потоку тепла через реальную границу между материалами, данная граница создает сопротивление потоку тепла, которое проявляется в виде скачка (падения) температуры на границе контакта [8]. Для минимизации КТС применяются различные термоинтерфейсы, которые могут улучшить термическую проводимость контакта (величину обратно пропорциональную КТС).

В данной работе измеряли КТС между двумя медными элементами контактной пары (КП): подвижным, имитирующим рабочее тело и неподвижным имитирующим теплоприемник, с промежуточным интерфейсом в виде 2D-графена. Графен был синтезирован из ацетилена в атмосфере водорода и аргона, на поверхности подвижного медного элемента методом химического осаждения из паровой фазы (LPCVD – low pressure chemical vapor deposition). Графен является одним из перспективных материалов в качестве термоинтерфейса, так как обладает высокой

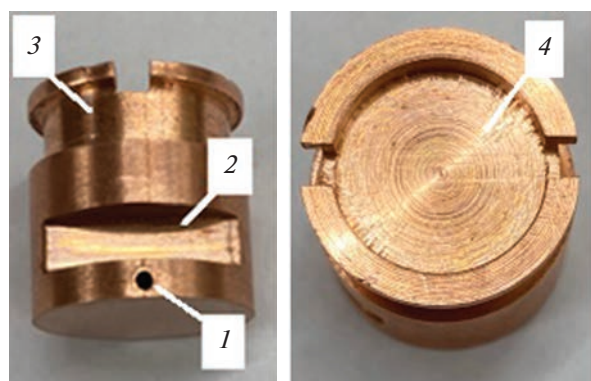


Рис. 1. Изображение медных элементов.

теплопроводностью, механической прочностью и химической стойкостью [9, 10]. В работе [11] было показано, что комбинация графена с различной геометрией поверхности меди, может уменьшить КТС на 17%. В работе [12] была продемонстрирована повышенная теплопроводность гетерогенной пленки графен–медь–графен по сравнению с эталонной пленкой отожженной и неотожженной меди.

МЕТОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Элементы КП диаметром и высотой 15 мм были выполнены из меди (рис. 1). На каждом эле-

менте имеется отверстие (позиция 1) диаметром 0.7 мм до оси вращения, проточка (позиция 2) шириной 3 мм, углубление (позиция 3) для монтажа медного элемента в держатель, а также выфрезерованное углубление на противоположном от контактной поверхности торце (позиция 4), в котором располагается нагреватель из нихромовой проволоки с сопротивлением 4.3–4.4 Ом.

На рис. 2 показан способ крепления элементов КП и температурных датчиков. Исследуемые элементы КП крепили с помощью винтов к верхнему (позиция 5) и нижнему (позиция 7) держателям через проставочное разрезное кольцо, изготовленное из фторопласта для уменьшения теплопритока. В проточке на расстоянии 2.5 мм от плоскости разреза вклеивали датчик температуры “Сернох” (позиция 11), а рядом с ним один из концов дифференциальной термопары типа-Т. Второй конец дифференциальной термопары помещали в отверстие (позиция 10), просверленное на расстоянии 1 мм от плоскости разреза, предварительно заполненное теплопроводной криогенной смазкой “Apiezon”. Массы образцов, параметры датчиков температуры и нагревателей указаны в табл. 1.

Измерение КТС производили в криостате криомагнитной системы 10 Тл [13]. Постоянное магнитное поле создавали с помощью сверхпроводящего соленоида на основе NbTi–NbSn. Для возвратно-поступательного перемещения по-

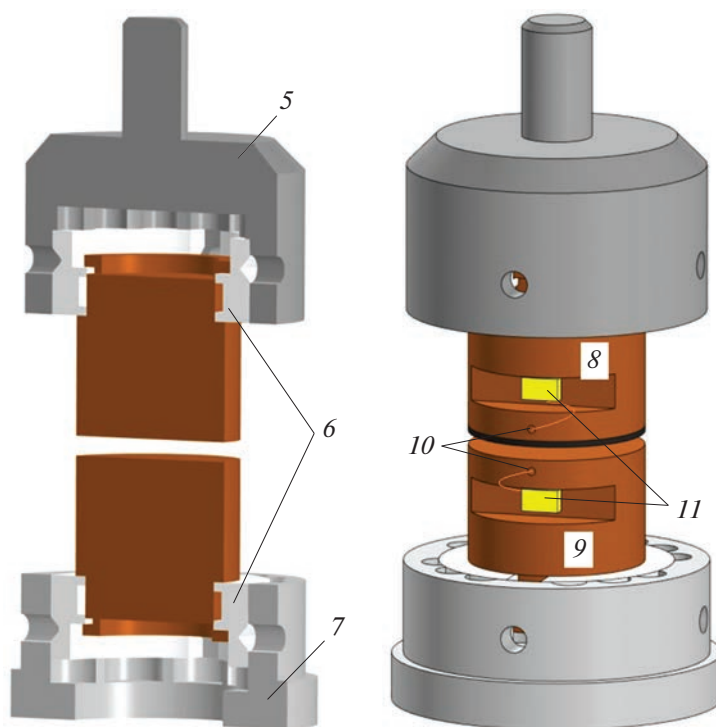


Рис. 2. Крепление образцов и температурных датчиков.

Таблица 1. Исследуемые образцы

Параметр	Верхний образец (подвижный)	Нижний образец (неподвижный)
Масса, г	19.4	19.2
Датчик температуры	Cernox CX144783, диф. термопара тип-T	Cernox CX144771, диф. термопара тип-T
Сопротивление нагревателя, Ом	4.3	4.4

движного медного элемента КП (рис. 3) и создания усилия прижатия 300 кПа, использовали линейный электродвигатель “LinMot” (позиция 12), монтированный на верхней части криостата. К штоку электродвигателя через длинный стрежень из ABS-пластика крепили верхний держатель, с закрепленным медным элементом. Держатель неподвижного медного элемента КП крепили к торцевой части трубы из немагнитной нержавеющей стали 12X18Н10Т, на противоположной стороне которой приварен вакуумный крестообразный переходник, для вывода измерительных проводов и вакуумирования. Эксперимент проводили при давлении около 2×10^{-3} Па. Трубу опускали в область магнитного поля и крепили с помощью вакуумного быстроразъемного соединения типа KF. Для измерения показаний с дифференциальных термопар используется нановольтметр Keithley 2182A, работающий в двухканальном режиме с частотой 5 Гц, а показания с температурных датчиков “Cernox” снимали с помощью температурного контроллера Lake Shore 336.



Рис. 3. Шток и труба крепления элементов КП в шахте криостата — слева, криомагнитная система 10 Тл — справа.

Для измерения КТС использовали метод нестационарного теплового потока [14]. Для этого измеряли изменение температуры от времени $dT/d\tau$ по длине образца по показаниям температурных датчиков, расположенных на элементах КП, затем строили зависимость изменения температуры за определенный промежуток времени от относительной координаты расположения датчиков температуры. Данное изменение экстраполируется до плоскости разреза, и находится скорость подъема температуры на границе образца — a и величина изменения скорости повышения температуры в контактной зоне — b . Для каждого элемента КП (верхнего и нижнего) при данной температуре в данный момент времени вычисляют термические сопротивления — R_b , R_n и приведенные теплопроводности — $\bar{\lambda}_b$, $\bar{\lambda}_n$, после чего рассчитывается КТС R_k и обратно пропорциональная величина — термическая проводимость контакта α_k по уравнению:

$$\alpha_k = \frac{1}{R_k} = \frac{a - b}{b(R_b - R_n)}. \quad (1)$$

Перед синтезом графена контактирующие поверхности элементов КП шлифовали, затем поверхности отмывали для удаления остатков абразива, перед экспериментом поверхность неподвижного медного элемента без графена промывали для удаления окисной пленки. Синтез графена производили методом LPCVD на установке “Planartech GROW 2S” при давлении 800 Па, температуре 1040°C и соотношении потоков ацетилена и водорода 1/10 с последующим охлаждением в атмосфере аргона. После серии экспериментов КТС разъемной КП медь—графен—медь, графеновый термоинтерфейс удаляли наждачной бумагой P3000 и измерения повторяли.

Для оценки поверхности исследуемых образцов использовали сканирующий зондовый микроскоп “Ntegra Prima” в полуконтактном режиме сканирования, с использованием кантилевера NSG10 со следующими параметрами: амплитуда переменного напряжения — 75 мВ, резонансная частота — 200 кГц, жесткость — 7 Н/м, разрешение сканированных областей — 512×512 пикселей, время сканирования — 20 мин (или 0.45 Гц). Обработка изображений рис. 4 проведена в программе Gwyddion v2.6

По полученным данным рассчитано значение среднеквадратичной шероховатости поверхности, которое составило 80–260 нм, для медного образца без графена. Также была оценена топография поверхности подвижного медного элемента КП, с синтезированным на поверхности графеном (рис. 4). Профили распределения высоты микронеровностей для двух участков, выделенных черным и синим цветами, показаны на

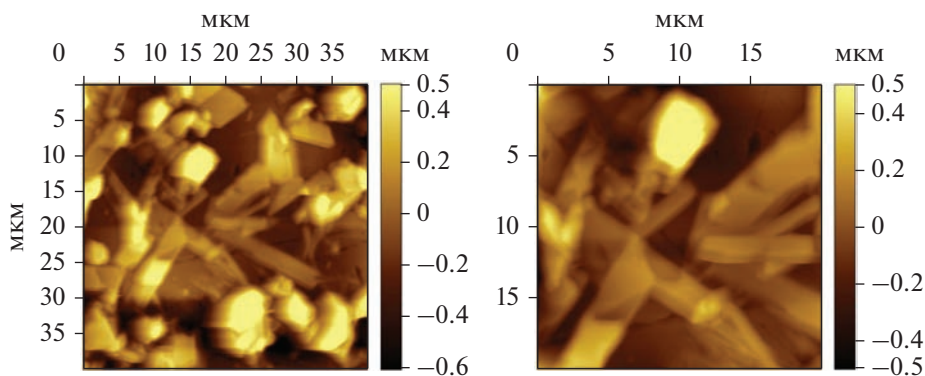


Рис. 4. Шероховатость контактирующей поверхности подвижного элемента КП без графена.

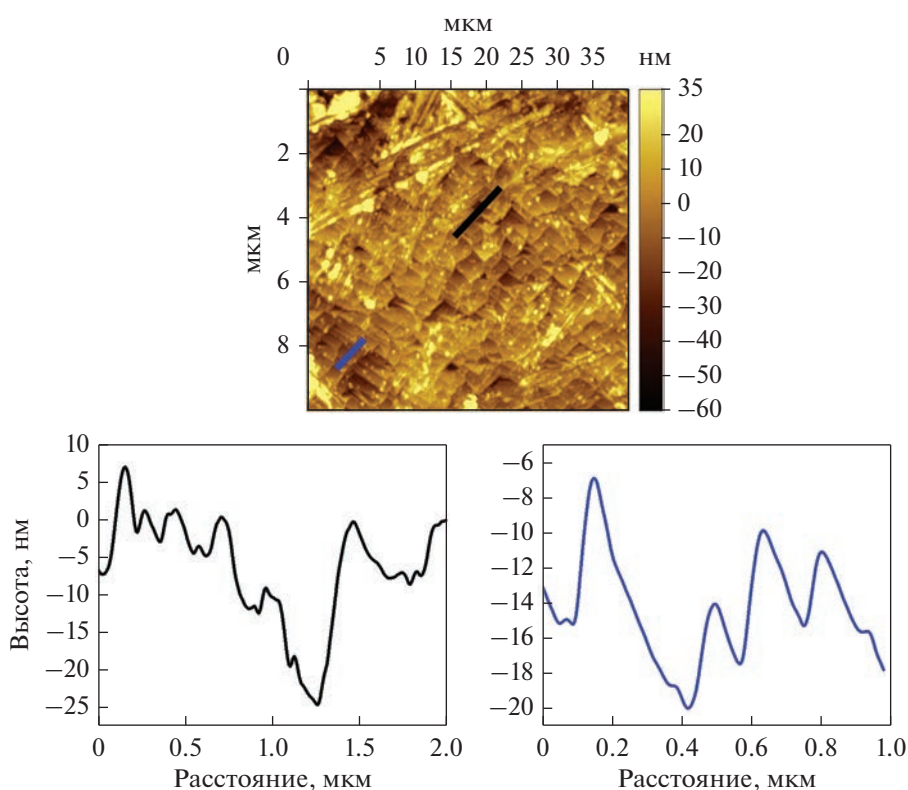


Рис. 5. Изображение поверхности и профили отклонения шероховатости медного элемента КП с интерфейсом в виде графена.

рис. 5. Значение среднеквадратичной шероховатости поверхности составило 14 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Определение количества слоев графена является важной задачей, поскольку значения механических, электрических и термических свойств, проявляемые однослойным графеном, уменьшаются по мере увеличения количества слоев [15]. Для определения слоев графена в работе исполь-

зовали подход на основе исследования пиков интенсивностей с помощью спектрометра “Sentergra”. Получение спектра проводили при характеристиках, представленных в табл. 2.

Спектральная особенность материалов на основе углерода заключается в появлении *D*-диапазона, *G*-диапазона и полосы второго порядка, при этом количество слоев графена можно определить по положению и форме полосы рассеяния второго порядка при нормировании на интенсивность *G*-пиков [16]. Полученный спектр графена

Таблица 2. Характеристики спектрометра “Senterra” при снятии рамановского спектра

Характеристика	Значение
Длина волны лазера, нм	532 (зеленый лазер)
Мощность, мВт	5
Спектральное разрешение, см ⁻¹	от 3 до 5
Спектральный интервал, см ⁻¹	от 54 до 3700

представлен на рис. 6, точки снятия спектра от 0 до 5 в соответствии с пиками интенсивности представлены на рис. 7.

На основе данных рис. 6 для медного образца с графеном, с помощью приближения Лоренца был построен нормированный график интенсивности от рамановского смещения, который пред-

ставлен на рис. 8. Данная зависимость демонстрирует соотношение *G* и *2D*-пиков в спектре.

На основании отношения интенсивностей *G* и *2D*-пиков было получено:

- для первого спектра интенсивность пиков *2D* к *G* равно $I(2D/G) = 0.53$;
- для второго – 0.51;
- для третьего спектра – 0.73;
- для четвертого спектра – 0.4;
- для пятого спектра – 0.57,

что соответствует количеству слоев графена от 3 (отношение интенсивностей равно 0.7) до 7 ($I(2D/G) = 0.5$) согласно [17]. Спектр с интенсивностью *I*₃ был исключен из обработки из-за наличия шума.

Методом нестационарного теплового потока, описанным выше, были получены значения КТС КП медь–медь с термоинтерфейсом в виде многослойного *2D*-графена. Полученные значения лежат в диапазоне температур от 15 до 130 К при приложении внешнего магнитного поля 2, 5, 10 Тл. Также был построен график термической проводимости контакта, которая обратно пропорциональна КТС (рис. 10).

Анализ полученных результатов показывает, что в диапазоне температур от 15 до 40 К наблюдается рост контактной термической проводимости и падение КТС, что может быть обусловлено теплофизическими свойствами меди, а именно скачком теплопроводности в данном диапазоне температур [18]. Как видно из графика (рис. 9), наименьшее значение КТС в области 20–25 К, равное 2.8×10^{-8} м²/К Вт, достигается при воздействии максимального внешнего магнитного поля 10 Тл. При уменьшении магнитного поля происходит увеличение КТС, однако КТС без воздей-

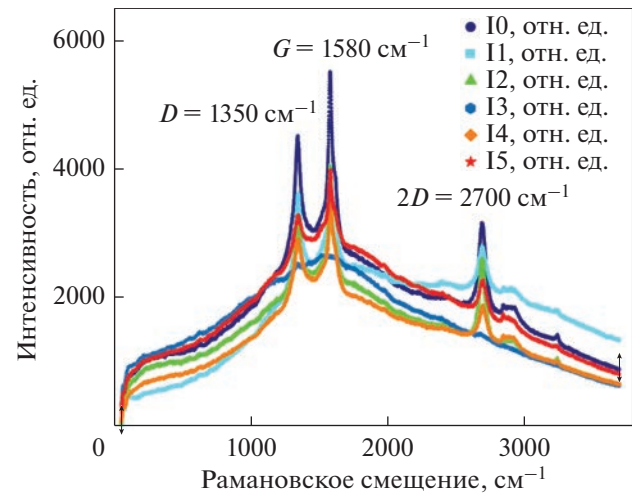


Рис. 6. Полученный спектр графена на медном образце до нормирования.

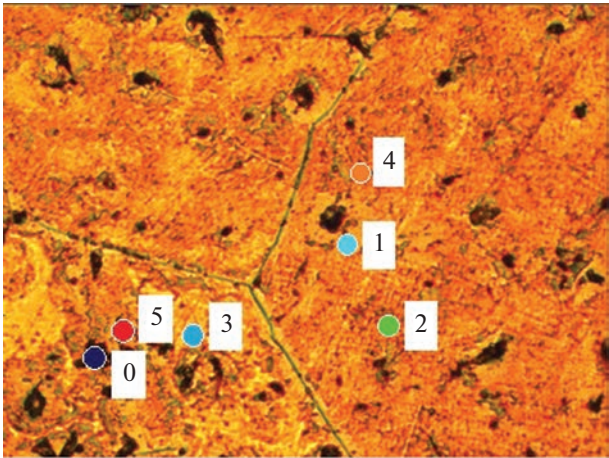


Рис. 7. Точки снятия спектра.

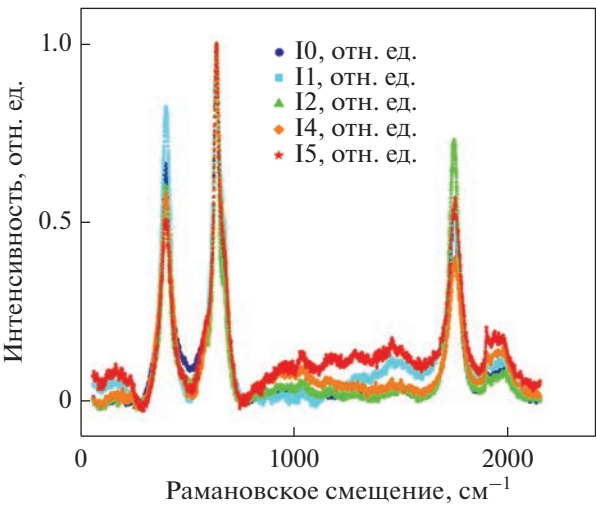


Рис. 8. Нормированный спектр с вычтенным шумом.

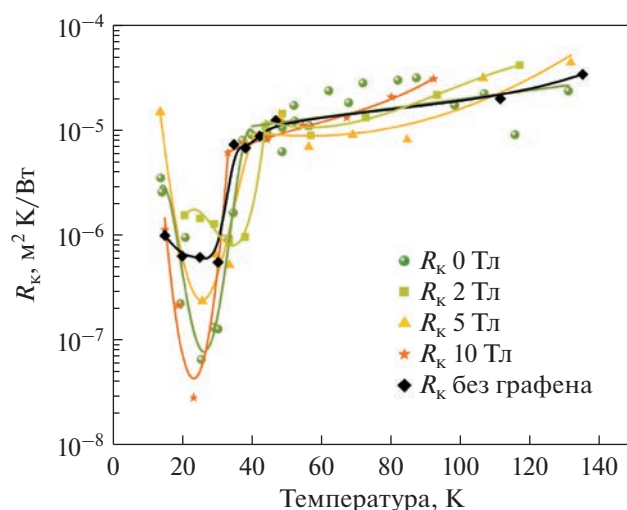


Рис. 9. Значения КТС при различных магнитных полях.

ствия магнитного поля имеет более низкое значение, чем при воздействии внешних магнитных полей 2 и 5 Тл. При увеличении температуры выше 40 К КТС имеет тенденцию роста приблизительно на 20–30%, независимо от воздействия внешнего магнитного поля. Сравнивая полученные результаты с данными работы [13], выполненной нами ранее, в диапазоне температур выше 40 К мы наблюдаем снижение КТС до нескольких порядков, что может говорить об улучшении теплообмена при наличии графена на одном из элементов КП. В работе [13] эксперимент был проведен с другими медными элементами КП при “сухом” контакте с шероховатостью поверхности $R_a = 0.4$ мкм и усилием прижатия 250 кПа, без термоинтерфейса. Также рассчитанные на основе экспериментальных данных значения КТС, полученные нами в данной работе, меньше по сравнению с работой [19], в которой рассчитаны значения КТС в температурном диапазоне 50–300 К со значениями среднеквадратичной шероховатости $\sigma = 0.4$ –3.2 мкм и усилиях прижатия от 0 до 8 МПа. Повторение нами эксперимента без термоинтерфейса в виде графена показало увеличение КТС на один порядок при температуре ниже 40 К и при воздействии магнитного поля выше 2 Тл. В области температур выше 40 К значения КТС независимо от магнитного поля соизмеримы со значениями, полученными с графеновым термоинтерфейсом. Однако в диапазоне температур 60–100 К, как и в работе [13], наблюдается уменьшение КТС без графенового термоинтерфейса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При адиабатическом размагничивании в области температуры Кюри магнетика или магнитокалорическом эффекте, необходим отвод или

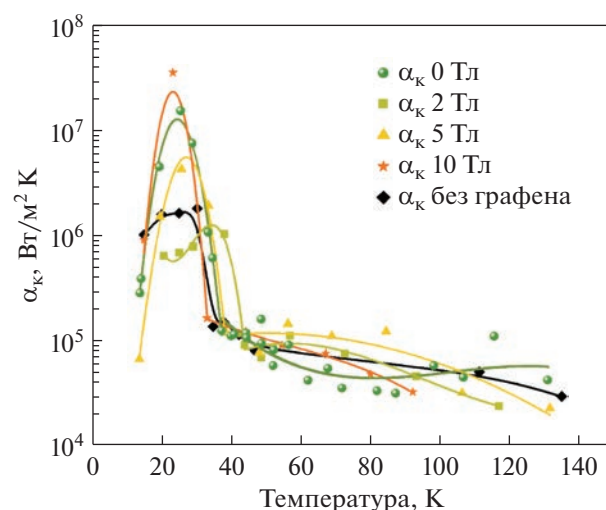


Рис. 10. Термическая проводимость исследуемой контактной пары при воздействии внешнего магнитного поля.

подвод тепла, который в криогенных температурах осуществляются при помощи газовых и механических тепловых ключей. Возможность применения для этой цели механического периодически действующего теплового ключа делает необходимой задачей поиск новых криогенных механически стойких термоинтерфейсов. Применение в качестве термоинтерфейса трех- или семислойного графена показало, что при шероховатости исходной поверхности $R_a = 0.4$ мкм, КТС в области температур ниже 40 К может быть уменьшено на порядок, выше 40 К остается на том же уровне.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00745, <https://rscf.ru/project/20-19-00745/>).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu W., Bykov E., Taskaev S., Bogush M., Khovaylo V., Fortunato N., Aubert A., Zhang H., Gottschall T., Wosnitza J., Scheibel F., Skokov K., Gutfleisch O. A study on rare-earth Laves phases for magnetocaloric liquefaction of hydrogen // *Appl. Mater. Today*. 2022. V. 29. P. 101624.
2. Liu W., Gottschall T., Scheibel F., Bykov E., Fortunato N., Aubert A., Zhang H., Skokov K., Gutfleisch, O. Designing magnetocaloric materials for hydrogen liquefaction with light rare-earth Laves phases // *J. Phys.: Energy*. 2023. V. 5. P. 034001.
3. Koshkid'ko Yu.S., Dilmieva E.T., Kamantsev A.P., Mashirov A.V., Cwik J., Kol'chugina N.B., Koledov V.V., Shavrov V.G. Magnetocaloric Materials for Low-Temperature Magnetic Cooling // *J. Comm. Techn. Electron*. 2023. V. 68. P. 379–388.
4. Park J., Jeong S., Park I. Development and parametric study of the convection-type stationary adiabatic de-

- magnetization refrigerator (ADR) for hydrogen re-condensation // *Cryogenics*. 2015. V. 71. P. 82–89.
5. Park I., Jeong S. Development of the active magnetic regenerative refrigerator operating between 77 K and 20 K with the conduction cooled high temperature superconducting magnet // *Cryogenics*. 2017. V. 88. P. 106–115.
 6. Kamiya K., Matsumoto K., Numazawa T., Masuyama S., Takeya H., Saito A.T., Kumazawa N., Futatsuka K., Matsunaga K., Shirai T., Takada S., Lida T. Active magnetic regenerative refrigeration using superconducting solenoid for hydrogen liquefaction // *Appl. Phys. Express*. 2022. V. 15. P. 053001.
 7. Swoboda T., Klinar K., Yalamarthy A.S., Kitanovski A., Rojo M.M. Solid-State Thermal Control Devices // *Adv. Electron. Mater.* 2021. V. 7. P. 2000625.
 8. Дмитриев А.С. Введение в нанотеплофизику М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 790 с.
 9. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Артюх А.А. Новые наноструктуры на основе графена: физико-химические свойства и приложения // *Успехи химии*. 2014. № 83. С. 251–279.
 10. Ying J., Dai W., Yu J., Jiang N., Lin C.-T., Yan Q. Rational design of graphene structures for preparing high performance thermal interface materials: A mini review // *Science china: Physics, Mechanics and Astronomy*. 2022. V. 65. P. 117005.
 11. Hong Y., Li L., Zeng X.C., Zhang J. Tuning thermal contact conductance at graphene–copper interface via surface nanoengineering // *Nanoscale*. 2015. V. 7. P. 6286–6294.
 12. Goli P., Ning H., Li X., Lu C.Y., Novoselov K.S., Balandin A.A. Thermal Properties of Graphene–Copper–Graphene Heterogeneous Films // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 1497–1503.
 13. Kolesov K.A., Mashirov A.V., Kuznetsov A.S., Koledov V.V., Petrov A.O., Shavrov V.G. Thermal Contact Resistance at Cryogenic Temperatures in the Presence of Strong Magnetic Fields // *J. Communications Technology and Electronics*. 2023. V. 68. P. 420–424.
 14. Понов В.М. Теплообмен в зоне контакта разъемных и неразъемных соединений. М.: Энергия, 1971.
 15. Kumar V., Kumar A., Lee D.-J., Park S.-S. Estimation of Number of Graphene Layers Using Different Methods: A Focused Review // *Materials*. 2021. V. 14. P. 4590.
 16. No Y.-S., Choi K.H., Kim J.-S., Kim H., Yu Y.-J., Choi C.-G., Choi J.S. Layer number identification of CVD-grown multilayer graphene using Si peak analysis // *Sci. Reports*. 2018. V. 8. P. 571.
 17. Hwangbo Y., Lee C.-K., Mag-Isa A.E., Jang J.-W., Lee H.-J., Lee S.-B., Kim S.-S., Kim J.-H. Interlayer non-coupled optical properties for determining the number of layers in arbitrarily stacked multilayer graphenes // *Carbon*. 2014. V. 77. P. 454–461.
 18. Simon N.J., Drexler E.S., Reed R.P. Properties of copper and copper alloys at cryogenic temperatures NIST Monograph 177. 1992. 850 p.
 19. Siddappa P.G., Tariq A. Experimental estimation of thermal contact conductance across pressed copper–copper contacts at cryogenic-temperatures // *Appl. Therm. Engineering*. 2023. V. 219. P. 119412.

Thermal Contact Resistance of the Copper–Copper Pair with Graphene Thermal Interface in Magnetic Fields up to 10 T

K. A. Kolesov^{1, *}, A. V. Mashirov¹, A. V. Irzhak², M. V. Chichkov², E. F. Safrutina², D. A. Kiselev²,
A. S. Kuznetsov¹, O. V. Belova³, V. V. Koledov¹, and V. G. Shavrov¹

¹ Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia

² National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, 119049 Russia

³ Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia

*e-mail: kolesovkka@mail.ru

Abstract—The thermal contact resistance of a detachable connection in copper–copper contact pair with a thermal interface from layers of graphene synthesized by the method of a low pressure chemical vapor deposition on the contact surface was studied. Obtaining the value of the thermal contact resistance of a detachable contact pair copper–graphene–copper by the method of transient heat flow, at a temperature of 15–150 K under the influence of an external magnetic field up to 10 T.

Keywords: thermal contact resistance, thermal contact conductance, graphene, thermal interface