

А. А. Шульженко^{1,*}, А. Н. Соколов^{1,}, Л. Яворска^{2,***},
В. Г. Гаргин¹, Е. Ф. Кузьменко¹**

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины

²The Institute of Advanced Manufacturing Technology,
Krakow, Poland

**alexshulzhenko35@gmail.com*

***kybor@ism.kiev.ua*

****lucyna.jaworska@ios.krakow.pl*

Теплопроводность меди с добавкой n-слоя графена

Изучено влияние добавки n-слоя графена на теплопроводность образцов меди, спеченных при высоких давлениях и температуре. Показано, что добавка графена Gn(4) к медному порошку в количестве 0,2–0,4 % (по массе) позволяет на 14–37 % увеличить значение теплопроводности образцов.

Ключевые слова: n-слоя графен, медь, давление, температура, теплопроводность.

Электроника за последние два десятилетия стала одним из наиболее бурно развивающихся секторов мировой экономики. При этом для поддержания темпов развития актуальной задачей является создание более совершенных технологий охлаждения, чтобы компенсировать увеличение плотности мощности, а также уменьшение веса и размеров электронных устройств [1]. При разработке данных технологий традиционно использовали такие материалы, как Cu–W, AlN, BeO и композиты на основе Al–SiC, имеющие удельную теплопроводность на уровне 200 Вт/(м·К). Природный алмаз, содержащий менее 100 ppm азота, имеет теплопроводность 2000 Вт/(м·К). Известны композиционные материалы на основе меди и алмаза, имеющие теплопроводность до 900 Вт/(м·К), которые были получены в условиях высоких давлений (8 ГПа) и температуры (1800 °С) [2]. Применение высокого давления при спекании алмазных композитов обеспечивает образование прочного алмазного каркаса.

Ранее было установлено, что использование меди и ее соединений, таких как оксиды или малахит (Cu₂(CO₃)(OH)₂), способствует превращению графита в алмаз [3], что было позднее подтверждено в [4].

Известно, что использование растворителей углерода (Co, Ni и др.) при спекании алмазных порошков в НРНТ-условиях способствует образованию прочного алмазного каркаса. Такую же функцию выполняет и медь при спекании алмазного композита.

Одним из наиболее популярных материалов, используемых для отвода тепла во многих электронных устройствах, является медь. Ее применение обусловлено, прежде всего, хорошими физическими свойствами (теплопроводностью, электропроводностью), доступностью, что позволяет изготавливать

теплоотводящие элементы с достаточно низкой себестоимостью. Но при этом актуальной остается задача повышения теплопроводности этих элементов.

Поэтому, когда стали коммерчески доступными низкоразмерные углеродные материалы (углеродные нанотрубки, графены), обладающие уникальными теплофизическими характеристиками, начались широкомасштабные научные исследования по их использованию в качестве модификаторов медной матрицы [5, 6]. Так, в частности, было экспериментально установлено, что при нанесении графена на медные пленки в зависимости от условий осаждения и свойств графена теплопроводность пленки увеличивается на 24–57 % [7–9].

Цель настоящей работы – исследование возможности повышения теплопроводности меди за счет добавки *n*-слойных графенов при спекании в условиях высоких давлений и температур.

Такие исследования актуальны, поскольку полученные результаты будут представлять большой интерес при дальнейшей разработке технологии получения с использованием техники высоких давлений композитов алмаз–медь с *n*-слойным графеном с высокой теплопроводностью.

В качестве исходных материалов использовали порошок медный электролитический стабилизированный марки ПМС-1 чистотой не менее 99,5 %, а также два образца *n*-слойного графена – порошок графена марки Gn(4) (фирмы “Shear Tubes Inc.”, США), частички которого состоят из нанопластинок, представляющих собой стопку, в которой менее четырех слоев графена, и порошок графена марки N002-PDR (фирмы “Angstrom Materials”, Корея), представляющих собой стопку, в которой менее трех слоев графена. Удельный насыпной объем у порошка графена марки N002-PDR был значительно больше, чем у порошка марки Gn(4).

Шихту, состоящую из медного порошка с добавкой графена, а также только медного порошка, размещали в ячейке высокого давления (см. рисунок) и спекали при высоких давлениях на прессовой установке ДО-043, развивающей усилие до 20 МН с использованием аппарата высокого давления типа “тороид” конструкции Института сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины с диаметром центрального углубления 30 мм при давлении 7 ГПа и температуре 1350 °С в течение 20 с. Эти технологические параметры обеспечивали плавление меди.

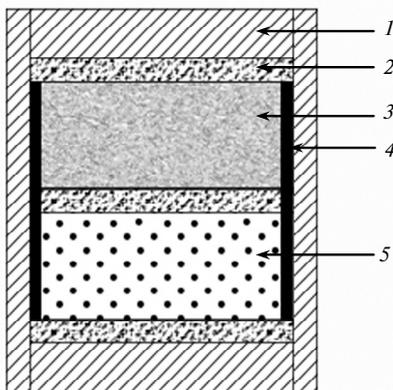


Схема сборки ячейки высокого давления: 1 – графит; 2 – гексагональный нитрид бора; 3 – медный порошок; 4 – экран из ниобия; 5 – смесь медного порошка и *n*-слойного графена.

Полученные образцы представляли собой диски высотой 2 мм и диаметром 10 мм.

Определение теплопроводности образцов проводили с использованием измерителя теплопроводности ИТ-02Ц, предназначенного для экспериментального определения удельной теплопроводности материалов контактным методом.

При измерении теплопроводности использовали эталонный диск из химически чистой меди (99,9 %), теплопроводность которого согласно табличным данным составляла 400 Вт/(м·К).

Результаты измерений приведены в таблице.

Теплопроводность образцов меди с добавкой графена

Марка графена	Содержание <i>n</i> -слоистого графена, % (по массе)	Теплопроводность, Вт/(м·К)
–	–	400*
–	–	401±7**
Gn(4)	0,2	550±12
Gn(4)	0,4	457±11
Gn(4)	0,8	417±7
Gn(4)	2,0	402±9
N002-PDR	0,2	399±6

*Теплопроводность эталона.

**Теплопроводность образца из меди, полученного в НРНТ-условиях.

Как следует из приведенных данных, добавка графена Gn(4) к медному порошку в количестве 0,2–0,4 % (по массе) позволяет на 14–37 % увеличить значение теплопроводности образцов. При дальнейшем повышении доли графена Gn(4) эффект резко снижается и при 2,0 % (по массе) практически отсутствует. Добавка графена марки N002-PDR не оказывала влияния на теплопроводность образца, что, по-видимому, связано с существенно меньшими (на порядок) размерами пластинок графена в порошке.

Экспериментально было также установлено, что если перед измерением теплопроводности на торцы образцов нанести способом натирания слой порошка графена Gn(4), то это способствует увеличению теплопроводности на 10–30 %, что коррелирует с выводами, полученными в [9].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективах исследований по легированию меди *n*-слоистым графеном, практическим результатом которых является получение конструкционных материалов на основе меди с *n*-слоистым графеном (в том числе и без использования техники высоких давлений), имеющих повышенную теплопроводность (например, проволока, электроконтакты с высокой теплопроводностью для силовой электроники).

Полученные экспериментальные данные также будут важной составляющей при разработке технологии получения (с использованием техники высоких давлений) композитов алмаз–медь с добавкой *n*-слоистого графена с высокой теплопроводностью.

*Вивчено вплив добавки *n*-шарового графена на теплопровідність зразків міді, спечених за високих тиску і температури. Показано, що добавка графена Gn (4) до*

мідного порошку в кількості 0,2–0,4 % (за масою) дозволяє на 14–37 % збільшити значення теплопровідності зразків.

Ключові слова: *n*-шаровий графен, мідь, тиск, температура, теплопровідність.

The effect of the addition of n-layer graphene on the thermal conductivity of copper samples sintered at high pressure and temperature was studied. It was shown that the addition of graphene Gn (4) to copper powder in an amount of 0.2–0.4% (by weight) allows an increase in the value of thermal conductivity of samples by 14–37%.

Keywords: *n*-layer graphene, copper, pressure, temperature, thermal conductivity.

1. Lasance C.J.M. Advances in high-performance cooling for electronics. *Electron. Cooling Mag.* 2005. N 11. P. 6–16.
2. Екимов Е.А., Сутин Н.В., Попович А.Ф., Ральченко В.Г., Громницкая Е.Л., Моденов В.П. Влияние микроструктуры и размера зерна на теплопроводность алмазных композитов, полученных при высоких давлениях. *Неорганические материалы.* 2008. Т. 44, № 3. С. 275–283.
3. Shulzhenko A.A., Getman A.F. Synthetic diamond production. *Pat. 1300316 GB. IC C01B 31/06.* Publ. 24.04.1970.
4. Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S. New catalysts for diamond growth under high pressure and high temperature. *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 65. N 8. P. 784–786.
5. Daoush W.M., Lim B.K., Mo C.B., Nam D.H., Hong S.H. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process. *Mater. Sci. Eng. A.* 2009. Vol. 513–514. P. 247–253.
6. Hwang J., Yoon T., Jin S.H., Yoon T., Jin H.S., Lee J., Kim T.-S., Hong S.H., Jeon S. Enhanced mechanical properties of graphene/copper nanocomposites using a molecular-level mixing process. *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25. P. 6724–6729.
7. Jagannadham K. Thermal conductivity of copper-graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets. *Metall. Mater. Transact. B.* 2012. Vol. 43, N 4. P. 316–324.
8. Simoncini A., Tagliaferri V., Ucciardello N. High Thermal Conductivity of Copper Matrix Composite Coatings with Highly-Aligned Graphite Nanoplatelets. *Materials.* 2017. Vol. 10, art. 1226.
9. Goli P., Ning H., Li X., Lu C. Y., Novoselov K. S., Balandin A. A. Thermal properties of graphene–copper–graphene heterogeneous films. *Nano Letters.* 2014. Vol. 14, N 3. P. 1497–1503.

Поступила в редакцию 23.05.19

После доработки 23.05.19

Принята к публикации 23.05.19