

真空 100 keV 质子辐照对石墨膜热性能的影响

吴冰¹ 王向轲¹ 何端鹏¹ 李岩¹ 王茹²

(1 中国空间技术研究院, 北京 100094)

(2 战略支援部队航天系统部装备部军代局北京一室, 北京 100074)

文 摘 研究了 25 μm 石墨膜在能量 100 keV 最大注量 $2.5 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$ 的真空质子辐照条件下的微观结构和热性能, 采用拉曼光谱(Raman spectrum)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)进行微观结构分析, 采用激光闪射法(LFA)进行热性能分析。石墨膜晶面间距为 0.335 83 nm, 石墨化度为 95.0%。结果发现, 质子辐照会导致石墨膜表层产生缺陷, 片层间距增大, 石墨化度降低, 氧含量升高; 随着质子辐照注量的增加, Raman 光谱中 D 和 G 峰的积分面积比表明缺陷密度不断增加。25 μm 石墨膜经过能量为 100 keV 注量为 $2.5 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$ 质子辐照后, 石墨膜热扩散系数无明显变化。

关键词 石墨膜, 质子, 辐照效应, 缺陷, 热性能

中图分类号: TB303

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2023.02.017

Effect of Vacuum 100 keV Proton Irradiation on Thermal Property of Graphite Films

WU Bing¹ WANG Xiangke¹ HE Duanpeng¹ LI Yan¹ WANG Ru²

(1 China Academy of Space Technology, Beijing 100094)

(2 Beijing Office 1, Military Representative Bureau, Equipment Department, Space System Department of Strategic Support Force, Beijing 100074)

Abstract The microstructure and thermal property of 25 μm graphite film under the condition of vacuum proton irradiation with an energy of 100 keV and a maximum fluence of $2.5 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$ were studied. The microstructure was analyzed by Raman, XRD and XPS methods, thermal performance was analyzed by using laser flash analysis (LFA). The interplanar spacing of the graphite film is 0.335 83 nm, and the degree of graphitization is 95.0%. The results show that proton irradiation can lead to defects in the surface layer of the graphite film, the interlayer spacing increases, the degree of graphitization decreases, and the oxygen content increases; the integral area ratio of the D and G peaks in the Raman spectrum indicates an increasing defect density as the proton irradiation dose increases. The thermal diffusivity of 25 μm graphite film has no obvious change after proton irradiation with energy of 100 keV and injection fluence of $2.5 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$.

Key words Graphite film, Proton, Radiation effect, Defect, Thermal performance

0 引言

石墨膜是一类高导热碳材料, 具有热导率高、化学稳定性好、轻质柔韧等特点, 在多个行业的热管理领域得到应用^[1-2]。在航天器热控分系统的载荷表面等温化设计、隔热多层均温化设计、功率产品热量柔性传输等方面, 石墨膜的应用将有效提高产品的可靠性和稳定性^[3-4]。一些传统热设计场景主要应用金属材料及金属材料制品, 如铝、铜等, 随着产品性能的逐渐提升, 金属类材料存在材料密度大制约

轻量化设计需求、线膨胀系数大制约稳定性设计需求、热导率小制约大功率设计需求等痛点, 限制了工程能力的提升。因此, 石墨膜作为柔性高导热材料在航天领域热设计领域具有较为广阔的应用前景。

国内外对石墨膜的制备和性能调控等方面的研究较为丰富^[5-7], 但要将其应用于航天产品, 材料的质量稳定性、指标符合性和空间环境适应性等方面需要进行验证。航天材料需经历真空、温度交变、带电粒子辐射和原子氧等空间特殊环境, 掌握材料在空间环境下

收稿日期: 2022-09-12

第一作者简介: 吴冰, 1993 年出生, 硕士, 工程师, 主要从事航天器材料质量保证和材料空间环境效应评价工作。E-mail: hitwubing@163.com

服役行为、力学及热学等性能的演化规律对于产品设计优化和提高可靠性具有重要意义^[8]。因此,有必要开展石墨膜在典型模拟空间环境下的性能研究。目前有学者对石墨烯质子辐照效应进行研究并分析了辐照损伤效应^[9-10]。本文以航天导热索产品中应用的石墨膜为对象,基于材料抗辐照要求,研究不同注量下 100 keV 质子辐照石墨膜的微观结构演变,分析质子辐照对于石墨膜热性能的影响,拟为石墨膜在航天产品上的应用和可靠性评价提供参考。

1 实验

1.1 样品制备

通过聚酰亚胺薄膜碳化-石墨化技术路线制备石墨碳膜,辊压得到 25 μm 石墨膜。裁切 Φ25 mm 圆片用于质子辐照实验及分析。

1.2 质子辐照实验

通过哈尔滨工业大学空间环境材料行为与评价技术国家重点实验室 КИФК 综合辐照模拟器完成真空质子辐照实验,能量 100 keV,通量 $2 \times 10^{10} \text{ p}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^2)$,辐照注量为 $0, 1 \times 10^{14}, 5 \times 10^{14}, 2.5 \times 10^{15} \text{ p}/\text{cm}^2$,真空度优于 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。

1.3 表征分析

采用高分辨 X 射线衍射仪进行物相分析,Cu 靶;采用高速高分辨激光拉曼成像谱仪(LabRAM HR Evolution)进行结构缺陷分析,波长 532 nm;采用 X 射线光电子能谱仪进行元素分析;采用闪射法导热仪(LFA 467)进行热扩散系数检测,In-plane 径向导热模式。

2 结果及分析

2.1 拉曼光谱分析

拉曼光谱用于石墨类材料的结构表征^[11-12],不同强度信号峰如 D 峰(1350 cm^{-1} 附近)、G 峰(1580 cm^{-1} 附近)和 2D 峰(2680 cm^{-1} 附近)等峰蕴含丰富信息。D 峰基于双共振拉曼过程体现缺陷,G 峰产生于 sp^2 碳原子的面内振动,本文以拉曼光谱 D 峰和 G 峰的积分面积之比(I_D/I_G)作为表征石墨膜缺陷的参数。 I_D/I_G 越大,石墨膜内部的缺陷浓度含量越高。图 1 是不同质子辐照注量下的拉曼光谱图。原始状态石墨膜基本观察不到 D 峰, $I_D/I_G(0) \approx 0$,说明石墨膜质量较好,内部缺陷极少。经过 $1 \times 10^{14} \text{ p}/\text{cm}^2$ 质子辐照后,在 1350 cm^{-1} 附近可隐约观察到 D 峰出现,此时 $I_D/I_G(1 \times 10^{14}) = 0.084$ 。随着辐照注量增大,D 峰强度(积分面积)越来越大, I_D/I_G 比值分别为 $I_D/I_G(5 \times 10^{14}) = 0.328$, $I_D/I_G(2.5 \times 10^{15}) = 0.950$ 。当质子辐照注量达到 $2.5 \times 10^{15} \text{ p}/\text{cm}^2$ 时,在 1620 cm^{-1} 附近出现了 D' 峰。D' 峰的出现,表明石墨膜内的缺陷类型由辐照初期的空位或者边缘缺陷为主转变为辐照后期以 sp^3 杂化缺陷为主^[13]。

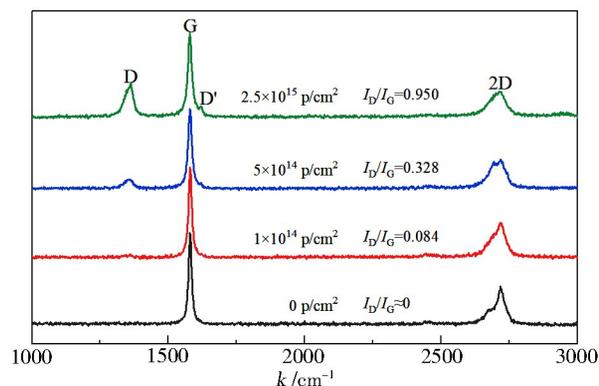


图 1 不同质子辐照注量下的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra under different proton irradiation fluence

理想条件下石墨烯是由无数规则的六元苯环构成,而石墨膜由单层或者多层石墨烯片堆叠而成^[8]。质子辐照过程中能量输入导致 C—C 键发生断裂,产生缺陷。 I_D/I_G 随着质子辐照注量的增加而增大,即石墨膜中缺陷数量的增加。研究表明^[14],在缺陷密度较低时($L_D \geq 10 \text{ nm}$, L_D 表示缺陷的平均距离), L_D 可采用公式(1)来进行计算。

$$L_D^2 = (1.8 \pm 0.5) \times 10^{-9} \lambda_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1)$$

缺陷密度(n_D)与 L_D 的满足关系式(2),通过公式(3)计算得到 n_D 。

$$n_D = \frac{10^{14}}{\pi L_D^2} \quad (2)$$

$$n_D = \frac{(1.8 \pm 0.5) \times 10^{22}}{\lambda_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right) \quad (3)$$

表 1 给出了辐照后石墨膜中缺陷平均距离和缺陷密度。随着质子辐照注量的增加,石墨膜中缺陷的平均距离减小,缺陷密度增加。

表 1 辐照后石墨膜中缺陷平均距离和缺陷密度

Tab. 1 Average defect distance and defect density in graphite films after irradiation

质子辐照注量 $/10^{14} \text{ p} \cdot \text{cm}^{-2}$	I_D/I_G	L_D/nm	$n_D/10^{10} \text{ cm}^{-2}$
0	0	-	-
1	0.084	35.2~46.8	1.36~2.41
5	0.328	17.8~23.7	5.32~9.42
25	0.950	10.5~13.9	15.4~27.3

2.2 XRD 结果分析

图 2 为质子辐照前后石墨膜 XRD 谱图。采用公式(4) Bragg 公式计算石墨膜的晶面间距 d_{002} ,采用公式(5) Mering-Maire 公式^[15]计算石墨膜的石墨化度 g ,式中 λ 为 Cu 靶 K_α 的 X 射线波长,取 $\lambda = 0.1541838 \text{ nm}$ ^[16],结果见表 2。原始状态石墨膜呈现十分尖锐

的(002)晶面衍射峰和微弱的(004)衍射峰,晶面间距0.3358 nm,接近于理想石墨晶体的层间距0.3354 nm^[17],石墨化度达到95.3%,表明石墨膜有较好的类石墨结构。图3是石墨膜片层间距和石墨化度质子辐照注量的变化曲线。质子辐照导致石墨膜的片层间距增大和石墨化度的降低,在(0~5)×10¹⁴ p/cm²注量范围内变化较为明显,在(5~25)×10¹⁴ p/cm²注量范围内变化趋于稳定。

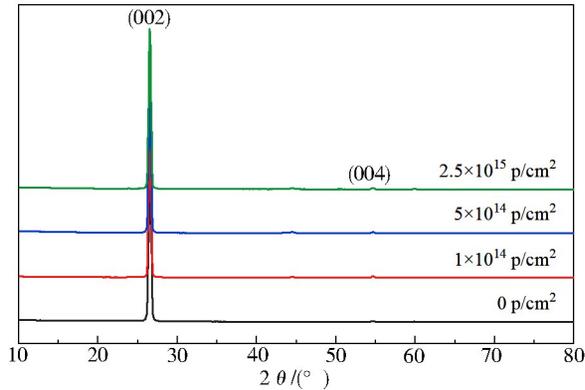


图2 不同质子辐照注量下XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of different proton irradiation fluences

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (4)$$

$$g = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354} \quad (5)$$

表2 石墨膜晶面间距和石墨化度

Tab. 2 Interplanar spacing and graphitization degree of graphite films

质子辐照注量/10 ¹⁴ p·cm ⁻²	d ₀₀₂ /nm	g/%
0	0.3358	95.3
1	0.3359	94.2
5	0.3360	93.0
25	0.3360	93.0

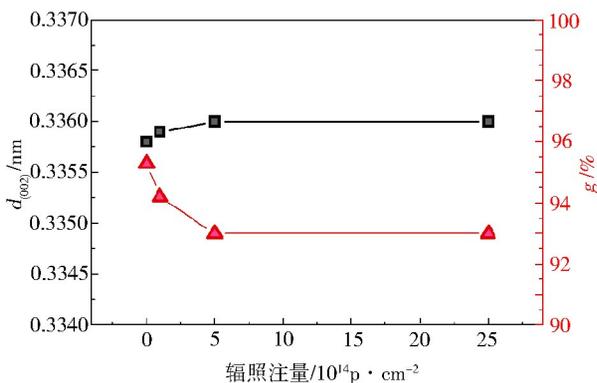


图3 晶面间距及石墨化度随辐照注量变化

Fig. 3 Interplanar spacing and graphitization degree vary with irradiation fluence

2.3 XPS结果分析

图4为质子辐照前后石墨膜XPS全谱。石墨膜呈现尖锐的C1s峰,不同注量下呈现出不同高度的O1s峰。表3是不同辐照注量下氧元素含量(原子分数)。

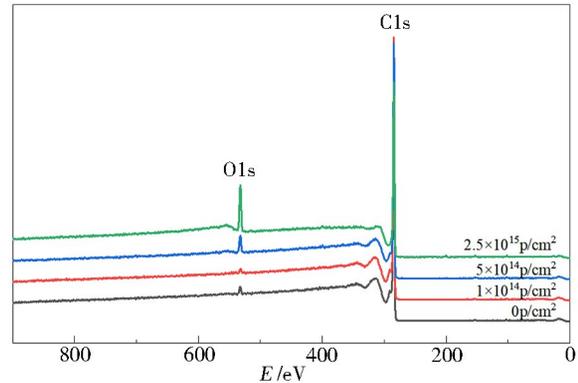


图4 石墨膜不同注量质子辐照XPS全谱

Fig. 4 XPS full spectrum of different proton irradiation fluence of graphite film

表3 石墨膜中氧元素原子含量

Tab. 3 Oxygen atomic content in graphite film

质子辐照注量/10 ¹⁴ p·cm ⁻²	氧原子分数/%
0	2.59
1	0.83
5	3.30
25	11.2

未经辐照的石墨膜,氧元素原子分数为2.59%,碳元素原子分数为97.41%,这与石墨烯碳、氧元素XPS分析结果类似^[18]。这可能是由于石墨膜表面少量氧吸附,以及石墨膜制备过程中辊压环节层与层之间残留空气导致的。XPS用于分析材料表层几个纳米深度的信息,石墨膜经过1×10¹⁴ p/cm²辐照后,氧元素含量下降为0.830%,这可能是由于辐照初期在材料表面产生的缺陷导致表面层与层之间残留的氧在真空条件下逸出,表层氧元素含量下降。样品辐照完成后取出测试,表面也可能重新吸附少量氧。随着辐照注量的增大,石墨膜开始产生更多的断键和空位等缺陷,残留的氧通过这些缺陷向表面进行扩散,表层碳处于有氧的辐照环境中。这可能导致:(1)氧在辐照过程中活化与石墨膜中的碳原子发生反应形成碳氧键;(2)长时间的辐照作用提高了样品温度,促进了氧化反应发生。辐照注量越大,意味着辐照时间越长,发生化学反应的时间越长,表面氧元素含量越多。另外,辐照后样品取出与空气接触的过程中,表面具有高反应活性的碳原子也可能与空气中的氧接触发生反应形成碳氧键。

图5是不同剂量辐照后石墨膜的C1s高分辨XPS谱图,通过分峰拟合分析C元素的化学状态。C1s分峰发现碳原子的主要存在形态包括:C=C(284.5 eV)、C—C(285.2 eV),C—O(286.4 eV)以及C=O(288.5 eV)。峰面积占比表征C原子不同化学键合

状态的含量,结果表明,经过 1×10^{14} 、 5×10^{14} 、 2.5×10^{15} p/cm^2 辐照后,C=C特征峰面积随辐照剂量的增加而逐渐减小,如图6所示,再次证实材料在质子作用下发生C=C双键的断裂,导致含量下降,这与XRD的分析结果吻合。

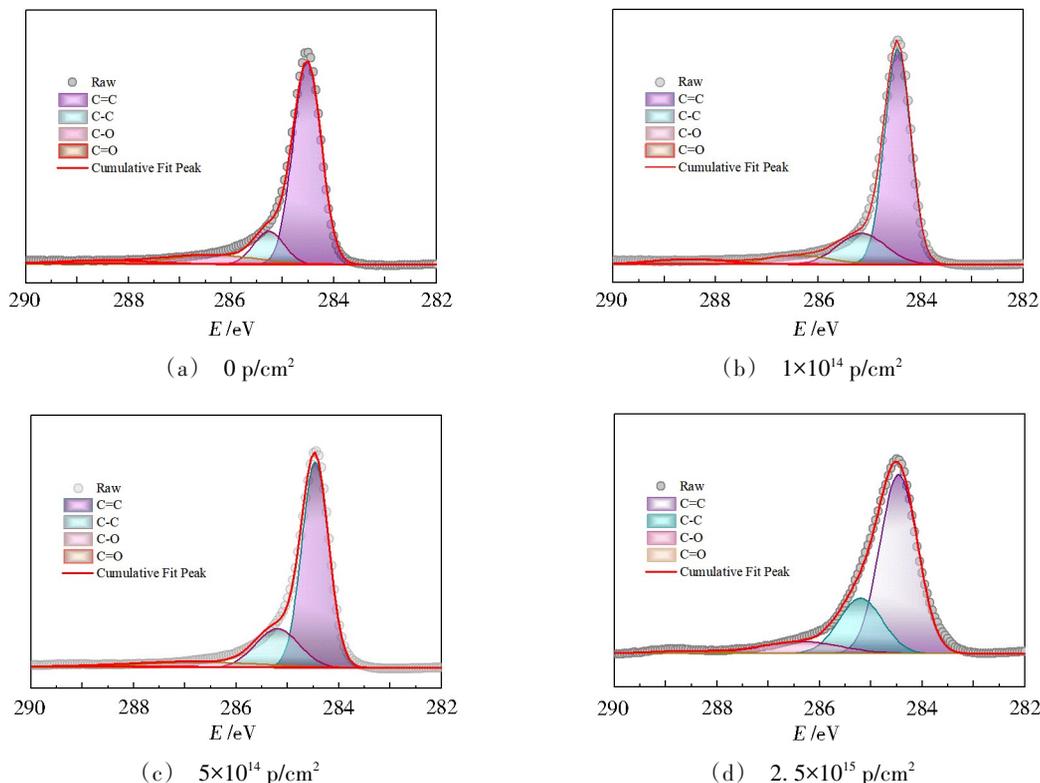


图5 不同剂量辐照后石墨膜的C1s高分辨XPS谱图

Fig. 5 High resolution C1s spectra of the graphite specimens after different fluence of proton radiation

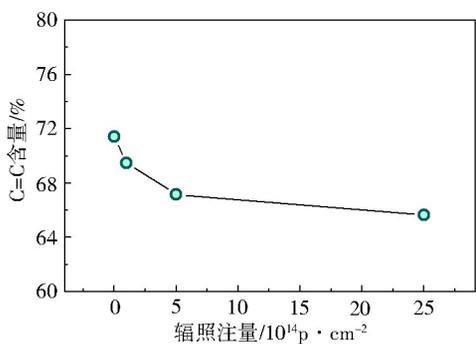


图6 C=C含量随质子辐照剂量的变化曲线

Fig. 6 Plot of C=C content vs. proton radiation fluence

2.4 质子辐照后热性能

取12片 $\Phi 25$ mm的石墨膜样品分三组,每4片为一组,开展 25°C 热扩散系数(α)测试;之后每组样品分别开展 1×10^{14} 、 5×10^{14} 、 2.5×10^{15} p/cm^2 质子辐照实验,辐照后再开展 25°C 热扩散系数测试。图7是辐照前后的热扩散系数对比图。

辐照前三组样品的 25°C 热扩散系数平均值分别为

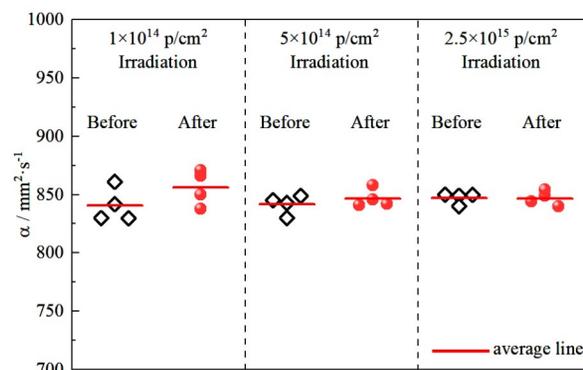


图7 不同剂量质子辐照前后热扩散系数(25°C)

Fig. 7 Thermal diffusivity (25°C) before and after irradiation with different proton fluences

为:842、842、847 mm^2/s ,经过不同剂量辐照后, 25°C 热扩散系数平均值分别为:847、847、847 mm^2/s ,每组样品相对于辐照前的变化率:0.59%、0.59%、0。SRIM模拟结果表明100 keV质子在石墨膜内的作用深度在 $0.70\sim 1.1 \mu\text{m}$,而石墨膜本身厚度达到 $25 \mu\text{m}$,热扩散系数体现材料整体性能,不仅仅是表层

被辐照的区域,还包括绝大部分未被辐照区域,因此现有辐照条件对石墨膜热扩散系数无明显影响,这与现有研究结果一致^[19]。

3 结论

(1)石墨膜的晶面间距为0.335 83 nm,石墨化度为95.0%。100 keV质子辐照会破坏石墨膜表层六元苯环结构进而引发缺陷,随着辐照注量的增加, I_D/I_G 比值增大,缺陷密度升高,片层间距增大,石墨化度降低,表层氧元素含量升高。

(2)25 μm 石墨膜经过能量为100 keV注量为 2.5×10^{15} p/cm²质子辐照后,石墨膜热扩散系数无明显变化。该成果可为石墨膜进一步开展质子辐照试验研究和在航天产品上的应用及可靠性评价提供参考。

参考文献

[1] HUANG H, MING X, WANG Y, et al. Polyacrylonitrile-derived thermally conductive graphite film via graphene template effect[J]. Carbon, 2021, 180: 197–203.

[2] ZHAO X, LI W, WANG Y, et al. Bioinspired modified graphite film with superb mechanical and thermoconductive properties[J]. Carbon, 2021, 181: 40–47.

[3] 童叶龙,陶则超,李一凡,等. 碳基高导热材料及其在航天器上的应用[J]. 中国空间科学技术, 2022, 42(1): 131–138.

TONG Y L, TAO Z C, LI Y F, et al. Carbon materials with high thermal conductivity and its application in spacecraft [J]. Chinese Space Science and Technology, 2022, 42(1): 131–138.

[4] 王阳,高长春,孟庆亮,等. 石墨膜导热带在空间传感器低温光学上的应用[J]. 西北工业大学学报, 2020, 38(S1): 16–21.

WANG Y, GAO C C, MENG Q L, et al. Application of heat conduction band of graphite film in low temperature optics of space remote sensor [J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2020, 38(S1): 16–21.

[5] 翁梦蔓,余文涛,卢小闯,等. 基于聚酰亚胺的高导热石墨膜材料的研究进展[J]. 绝缘材料, 2021, 54(2): 1–7.

WENG M M, YU W T, LU X C, et al. Research progress of high thermal conductivity graphite film based on polyimide [J]. Insulating Materials, 2021, 54(2): 1–7.

[6] 汪超翔,郭冲霄,刘悦,等. 采用固体碳源制备石墨烯薄膜研究进展[J]. 材料导报, 2022, 32(16): 108–116.

WANG C X, GUO C X, LIU Y, et al. Research progress on synthesizing graphene from solid carbon sources [J]. Materials Reports, 2022, 32(16): 108–116.

[7] 崔正威,袁观明,董志军,等. 高定向导热碳材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2020, 39(6): 450–457.

CUI Z W, YUAN G M, DONG Z J, et al. Research progress on carbon materials with high-oriented thermal conductivity [J]. Materials China, 2020, 39(6): 450–457.

[8] 何端鹏,高鸿,邢焰,等. 空间粒子辐射环境下石墨膜力学性能的演变规律[J]. 装备环境工程, 2020, 17(3): 15–20.

HE D P, GAO H, XING Y, et al. Evolution mechanism of tensile strength for graphite films under space particle irradiation environment [J]. Equipment Environmental Engineering, 2020, 17(3): 15–20.

[9] 张宁,张鑫,杨爱香,等. 质子束辐照单层石墨烯的损伤效应[J]. 物理学报, 2017, 66(2): 26103.

ZHANG N, ZHANG X, YANG A X, et al. Damage effects of proton beam irradiation on single layer graphene [J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(2): 26103.

[10] WANG W, WANG S, ZHANG S, et al. Effects of substrates on proton irradiation damage of graphene [J]. RSC Advances, 2020, 1(2): 126–1267.

[11] NI Z, WANG Y, YU T, et al. Raman spectroscopy and imaging of graphene [J]. Nano Research, 2008, 1(4): 273–291.

[12] 吴娟霞,徐华,张锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用[J]. 化学学报, 2014, 72(3): 301–318.

WU J X, XU H, ZHANG J. Raman spectroscopy of graphene [J]. Acta Chimica Sinica, 2014, 72(3): 301–318.

[13] ECKMANN A, FELTEN A, MISHCHENKO A, et al. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy [J]. Nano Letters, 2012, 12(8): 3925–3930.

[14] CANÇADO L G, JORIO A, FERREIRA E H M, et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies [J]. Nano Letters, 2011, 11(8): 3190–3196.

[15] FENG W, QIN M, LV P, et al. A three-dimensional nanostructure of graphite intercalated by carbon nanotubes with high cross-plane thermal conductivity and bending strength [J]. Carbon, 2014, 77: 1054–1064.

[16] 周玉. 材料分析方法[M]. 第4版. 北京:机械工业出版社, 2020: 13.

ZHOU Y. Materials analysis methods [M]. Fourth edition. Beijing: China Machinery Press, 2020: 13.

[17] IWASHITA N, IMAGAWA H, NISHIUMI W. Variation of temperature dependence of electrical resistivity with crystal structure of artificial graphite products [J]. Carbon, 2013, 61: 602–608.

[18] 徐鹏,刘忍肖. 石墨烯粉体XPS定量测量的关键影响因素研究[J]. 中国标准化, 2020(S1): 310–315.

XU P, LIU R X. Research on the key factors influencing quantitative measurement of graphene powder using XPS [J]. China Standardization, 2020(S1): 310–315.

[19] NAGANO H, OHNISHI A, NAGASAKA Y, et al. Proton irradiation effects on thermophysical properties of high-thermal-conductivity graphite sheet for spacecraft application [J]. International Journal of Thermophysics, 2006, 27(1): 114–125.