

УДК 661.66

О.М. Васілевський, д.т.н., Д.М. Компанець

АНАЛІЗ МЕТОДІВ ВИМІРЮВАННЯ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ГРАФЕНУ

Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, o.vasilevskyi@gmail.com

Виконано аналіз методів отримання графену та вимірювання його теплопровідності. Розглянуто основні термофізичні властивості та характеристики наноматеріалу. Представлено результати робіт відносно дослідження теплопровідності графену, а також приведено залежності теплопровідності від температури.

Ключові слова: наноматеріал, графен, вимірювальна техніка, графіт, теплопровідність.

Вступ Швидкий темп розвитку вимірювальної техніки та мікроелектроніки за останні два десятиліття виявив проблему, яка стосується властивостей кремнію – головного матеріалу усіх електронних пристроїв. Проблема полягає у тому, що поступове зменшення розмірів елементів у кристалі приводить до погіршення характеристик пристроїв. Як різновид кремнію, основного матеріалу мікро- та наноелектроніки, розглядається багато різних матеріалів та композитів, але одним із найпривабливіших вважається графен. Графен був отриманий всього декілька років назад і вже зайняв ведуче місце серед нових суперматеріалів, котрий, за оцінкою експертів, може радикально перетворити сучасну електроніку та нанотехнології. Цей двомірний матеріал з гексагональною кристалічною структурою відрізняється незвичайними механічними та електричними властивостями.

Метою роботи є виконання аналізу існуючих методів отримання графену, огляд основних термофізичних властивостей даного наноматеріалу, а також аналіз результатів робіт відносно дослідження теплопровідності графену.

Аналіз стану досліджень та публікацій. Графен являє собою одношарову двомірну вуглецеву структуру, поверхня якої викладена правильними шестикутниками із стороною 0,142 нм та атомами вуглецю у вершинах. Структура графену зображена на рисунку 1, а. Подібна структура є складовим елементом кристалічного графіту, зображеного на рисунку 1, б, в якому такі графенові площини розташовані на відстані, приблизно 0,34 нм, один від одного. В результаті відкриття відносно легкого способу виокремлення індивідуального зразка графену [1-4], в останні роки різко виріс інтерес до отримання графену.

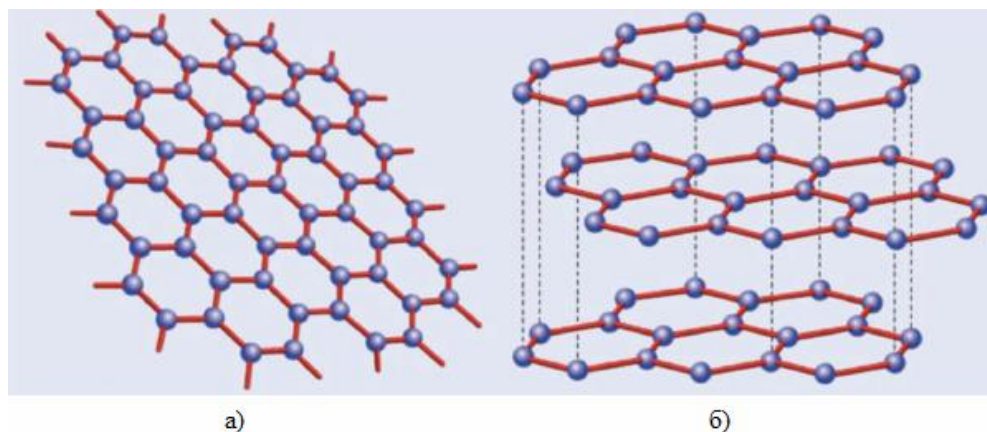


Рис. 1 - Структура графену – а) та графіту – б)

За декілька років, що пройшли після першої публікації про отримання та дослідження індивідуальних зразків графену, було розроблено багато різноманітних методів одержання одного шару графену. Перші дослідники, котрі винайшли даний наноматеріал, відмічають в своїх роботах [1-4], що вперше зразки графену були виділені в результаті мікромеханічного розщеплення кристалічного графіту (МРКГ). Відповідно до цього методу, графенові шари відокремлюються від кристалічного графіту в результаті тертя невеликих кристалів графіту один об одного, або за допомогою липкої стрічки, після розчинення її у кислоті призводить до отримання індивідуальних шарів графену. Дослідження показали, що даний метод

дозволяє виділяти одношарові листи графену, котрі володіють упорядкованою структурою і мають розміри близько 10 мкм в ширину та 100 мкм у довжину. При отриманні графену подібними методами найбільш складною стадією є не стільки синтез зразків, скільки визначення їх основних параметрів (розмірів, кількості шарів).

Також одним із найпростіших способів розшарування графіту на окремі графенові листи базується на використанні поверхнево-активних органічних рідин. Даний спосіб можливий завдяки шаруватій структурі кристалічного графіту, завдяки чому є можливість проникання атомів та молекул різної природи у простір між шарами [5]. Це призводить до збільшення відстані між шарами та відповідно до зменшення енергії взаємодії між ними. Як результат, виникає можливість розділення графітових шарів завдяки механічному впливу. Цей підхід зарекомендував себе при вирішенні проблеми відділення вуглецевих нанотрубок [6], котрі зазвичай утворюються у вигляді щільних джгутів. В даному випадку використовувався N-поліметил-порілідон, як поверхнево-активна речовина, котра характеризується високою енергією взаємодії із графеновими шарами.

Тривала ультразвукова обробка та центрифугування дрібнодисперсного графіту в поверхнево-активній рідині призводить до утворення суспензії, що містить підвищені одношарові листи графену, а також зразки графену, котрі містять декілька шарів. Даний спосіб отримання графену обумовлено більш високою енергією взаємодії поверхнево-активної речовини із поверхнею графенового листа, ніж енергією взаємодії між сусідніми шарами графену один з одним.

Одним із ефективних підходів до проблеми розшарування графіту базується на використанні хімічного окислення, тобто методу відновлення оксиду графену (ВОГ). При взаємодії на графіт сильних газоподібних окислювачів, до яких в першу чергу відносять кисень та галогени, відбувається окислення внутрішніх шарів графіту. Це супроводжується збільшенням між шарової відстані в кристалі і відповідно, зменшенням енергії взаємодії між шарами. Тим самим, спрощується можливість розділення графітових шарів у рідкій фазі, що дозволяє синтезувати зразки оксиду графену з поперечним розміром порядку сотень мікрометрів [7-8]. Наступним відновленням графену із оксиду відбувається також із використанням хімічного впливу. Отримані листи окисленого графіту в середовищі кисню, можуть бути відновлені, в результаті використанні таких відновників, як гідразин, водень, тощо. Гідрофільність шарів оксиду графіту дає можливість їх розділення в результаті тривалого ультразвукового впливу на водяну суспензію, котра містить дрібно дисперсійний окислений графен.

Також даний метод надалі був використаний для виготовлення щільного матеріалу на основі графену, графеновий папір.

Синтез графену методом хімічного осадження пари (ХОП) широко використовується для синтезу вуглецевих наноструктур для отримання вуглецевих ниток, що складають основу композитних матеріалів із високими механічними характеристиками. В основі даного методу лежить можливість термokatалітичного розкладання газоподібних вуглеводнів на поверхню деяких металів з створенням різних наноструктур.

Отже, аналіз основних методів отримання графену показує, що для того щоб отримати одношаровий графеновий лист із визначеними розмірами супроводжується великою кількістю досить складних операцій. Але всупереч складності отримання одношарового графену, даний матеріал володіє низкою високих характеристик.

Методи вимірювання теплопровідності графену. Згідно експериментальних даних, графен має найбільш високу серед твердих тіл теплопровідність при кімнатній температурі. Його теплопровідність становить $(4840-5300 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1})$ [9], яка вища, ніж у ізотопічно чистого алмазу $(3320 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1})$ та одношарових вуглецевих нанотрубок $(3350 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1})$.

Для дослідження динаміки коливань решітки використовується спектроскопія комбінаційного розсіювання (КР). Взаємодія падаючого оптичного випромінювання із коливанням атомів кристалічної решітки призводить до його негнучкого розсіювання на атомах кристалу. В результаті чого, спектр розсіювання випромінювання містить разом із лінією падаючого випромінювання лінії-супутники, що симетрично віддалені від першої лінії на величини власних частот коливальної решітки. Положення та інтенсивність лінії розсіяного світла змінюється із температурою та довжиною хвилі падаючого випромінювання. Методика, котра базується на спектроскопії комбінаційного розсіювання, раніше успішно використовувалась для вимірювання теплопровідності вуглецевих нанотрубок.

Ще один із методів вимірювання коефіцієнту теплопровідності графену представлений в роботі [10], де використовувався відновлений із оксиду графен. Теплопровідність визначається на основі результатів

вимірювання температури зразка при пропусканні через нього електричного струму в поєднанні із рішенням одновимірного рівняння теплопровідності. Температура зразка вимірювалась термометром опору типу Pt. Для графену, так як і для вуглецевих нанотрубок, вагомість вкладу електронів у теплопровідність, що оцінена на основі даних по електропровідності з використанням закону Відемана-Франца, мізерно мала відносно вагомості вкладу фононів [11]. Отже, теплопровідність графену визначається вкладом фононів. Тому для розрахунку теплопровідності графену необхідно розрахувати вклад механізму фононів для переносу тепла. Для цього можна використати кінетичне рівняння Больцмана для функції розподілу фононів або числове рішення рівняння динаміки для координат ядер.

Різними авторами, були досліджені коефіцієнти теплопровідності. Результати спостережень та їх умови приведені у таблиці 1.

Таблиця 1. Коефіцієнти теплопровідності графену

Метод отримання графену	Метод вимірювання	Умови вимірювання	Розмір графену, мкм	Діапазон температур, К	κ , Вт м ⁻¹ К ⁻¹	Література
МРПГ	Спектроскопія КР	Підвішений зразок	≤5	300	4840-5300	[9]
МРПГ	Спектроскопія КР	Підвішені зразки від 2 до 4 шарів	5-15	300	2800-1300	[12]
ХОП	Спектроскопія КР	Підвішений зразок	3,8	300-500	(2500-1400)±50%	[13]
МРПГ	Ефект Зеебека	Зразок на підкладці SiO ₂	1,5-3,2 (ш) 9,5-12,5(д)	80-300	(100-579)±15%	[14]
МРПГ	Спектроскопія КР	Підвішений зразок	44	300	630	[15]
ВОГ	Омічний нагрів	Підвішений зразок	До 3	300	0,87	[10]

Температурна залежність теплопровідності графену. Дана залежність, для зразків різної довжини, була отримана на основі кінетичного рівняння Больцмана. Температурна залежність теплопровідності графену має два фактора, котрі впливають на дану залежність. Перший фактор пов'язаний із ростом числа фононів, котрі приймають участь в передачі тепла, при збільшенні температури. Інших фактор, полягає у тому, що підвищення числа фононів із ростом температури супроводжується збільшенням ймовірності фононного розсіювання. Останній проявляється, в випадку, коли розмір зразка графену більший за характерну довжину пробігу фонона відносно трьох-фононного розсіювання (котра, відповідно експериментальних даних [9], становить приблизно 800 нм при кімнатній температурі). Якщо розмір листа менший за довжину попередньо зазначену, фонони можуть безперешкодно поширюватись в межах листа. В даному випадку теплопровідність визначається тільки першим фактором – кількість фононів, котрі приймають участь у передачі тепла. Таким чином, характер температурної залежності коефіцієнта теплопровідності графену переважно визначається його розмірами. Для зразків малого розміру коефіцієнт теплопровідності зростає із температурою, а для зразків, котрі перевищують певний розмір цей параметр має немонотонну температурну залежність. Дані залежності, обчислені для листів графену більшої довжини [12 - 16], представлені на рис. 2, а. Також представлені результати обчислення для графенових листів довжиною менше 5 мкм і в даному випадку температурна залежність теплопровідності становиться монотонно зростаючою (рис. 2, б).

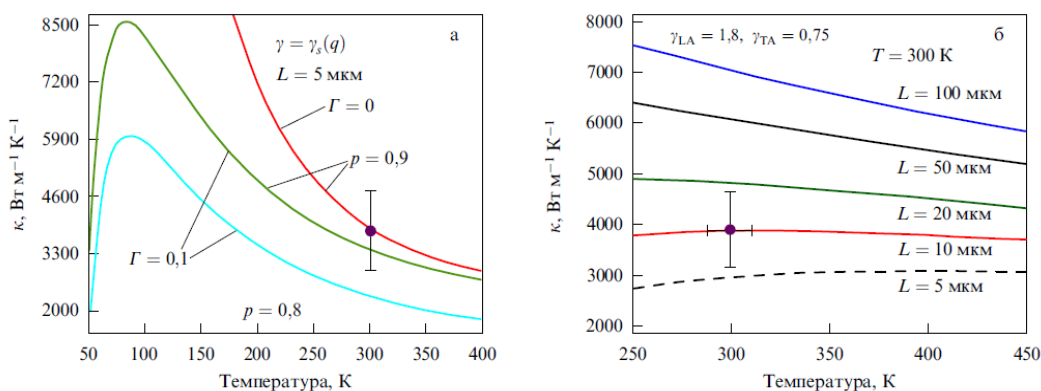


Рисунок 2 – Температурні залежності теплопровідності графену: довжиною 5 мкм - а); різної довжини - б)

Аналіз залежності теплопровідності від температури показав (рис. 2), що характер температурної залежності коефіцієнта теплопровідності графену переважно визначається його розмірами.

Висновки

За декілька років, що пройшли після першої публікації про отримання та дослідження індивідуальних зразків графену, було розроблено багато різноманітних методів одержання одного слою графену. Основними методами одержання графену є:

- мікрOMEХАНІЧНЕ розщеплення кристалічного графену;
- метод, що базується на використанні поверхнево-активних органічних рідин;
- відновлення оксиду графену;
- хімічне осадження пари.

Згідно експериментальних даних, (підвішений зразок графену, розмір якого становив менше 5 мкм, отриманого методом мікрOMEХАНІЧНОГО розщеплення, теплопровідність якого була виміряна методом спектроскопії комбінаційного розсіювання), має найбільш високу серед твердих тіл теплопровідність при кімнатній температурі та становить (4840-5300 Вт м⁻¹ К⁻¹).

Список літературних джерел

1. Novoselov K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films [Text] / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov // *Science*. – 2004. – Vol. 306. – P. 666.
2. Novoselov K. S. Two-dimensional atomic crystals [Text] / K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2005. – Vol.102. №10 – P. 451.
3. Novoselov K. S. Two Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene [Text] / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.M. Morozov, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov // *Nature*. – 2005. – Vol. 438. – P. 197-200.
4. Novoselov K. S. The rise of graphene [Text] / K. S. Novoselov, A. K. Geim // *Nature Materials*. – 2007. – Vol.6. – P. 183-191.
5. Dresselhaus M. S. Intercalation compounds of graphite [Text] / M. S. Dresselhaus, G.Dresselhaus // *Advances in Physics*. – 1981. – Vol. 30. – P. 139.
6. Furtado C. A. Debundling and dissolution of single-walled carbon nanotubes in amide solvents [Text] / C. A. Furtado // *Journal of the American Chemical Society*. - 2004. – Vol.126. – P. 6095.
7. Eda G. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material [Text] / G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla // *Nature Nanotechnol.* – 2008. – Vol. 3. – P. 270-274.
8. Dikin D. A. Carbon makes super-tough paper. / D. A. Dikin // *Nature*. – 2007. – Vol.448. – P. 457.
9. Ghosh S. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuitset/ S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau// *Applied physics letters*. – 2008. – Vol.92, №15. – P. 1911.
10. Schwamb T. An electrical method for the measurement of the thermal and electrical conductivity of reduced graphene oxide nanostructures. / T. Schwamb, B. R. Burg, N. C. Schirmer, D. Poulikakos// *Nanotechnology*. 2009. –Vol.20,№40 – P. 5704.
11. Nika D. L. Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering / D. L. Nika, E. P. Pokatilov, A. S. Askerov, A. A. Balandin // *Physical Review B*. – 2009. – Vol.79 №15 – P. 5413.
12. Ghosh S. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene / S. Ghosh, W. Bao, D. L. Nika, S. Subrina, E. P. Pokatilov, C. N. Lau, A. A. Balandin // *Nature Materials*. – 2010. – Vol.9 – P. 555.
13. Cai W. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide. / W. Cai, R.D. Piner, F.J. Stadermann, S. Park, M.A. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S.J. An, M. Stoller, J. An, D. Chen, R.S. Ruoff // *Science*. – 2008. – Vol.321. - P. 1815.
14. Seol J. H. Two-dimensional phonon transport in supported graphene./ JH Seol, I. Jo, A.L. Moore, L. Lindsay, Z.H. Aitken, M.T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R.S. Ruoff, L. Shi. // *Science*. – 2010. – Vol.328. – P. 213.
15. Faugeras C. Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry. / C. Faugeras, B. Faugeras, M. Orlita. // *ACS Nano*. – 2010. – Vol.4. – P. 1889.