
ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГРАФЕНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ И СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ

Булатов Марат Фатыхович, доктор физико-математических наук, профессор, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: bulatov_agu@mail.ru.

Булатова Алсу Наилевна, кандидат физико-математических наук, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: anbulatova@mail.ru.

Старов Дмитрий Владимирович, аспирант, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: bortv715ke@mail.ru.

Ильясов Фардин Касаинович, аспирант, Астраханский государственный университет, 414056, Россия, Астрахань, Татищева, 20 а, e-mail: ilyasov@aspu.ru.

Строение, особенности связывания и незначительная атомная масса обуславливают высокую теплопроводность различных аллотропных модификаций углерода, включая алмаз, графит и углеродные нанотрубки. Проведенные исследования свободно подвешенного листа графена показали, что и эта модификация углерода отличается высоким значением коэффициента теплопроводности. Согласно имеющимся экспериментальным данным, графен имеет самую высокую среди твердых тел теплопроводность при комнатной температуре. Известно, что графит состоит из графеновых слоев, отстоящих друг от друга на расстояние около 0,35 нм, при этом соседние слои оказывают огромное влияние на перенос фононов вдоль графенового слоя. Взаимодействие фононов с соседними слоями и с никелевой подложкой приводит к образованию дополнительного канала рассеяния и, соответственно, к снижению коэффициента теплопроводности. Полученные нами образцы, согласно данным рамановской спектроскопии, состояли из областей, в которых количество слоев варьировалось от 2–3 до более 14. Наибольшим коэффициентом теплопроводности характеризовался образец № 5 ($d(\text{Ni}) = 150$ нм, $t = 15$ мин.). Это объясняется малым числом слоев (2–3) и незначительной толщиной никелевой пленки. Механизм теплопроводности графена связан с распространением фононов, поэтому коэффициент теплопроводности определяется длиной пробега фонона, связанной либо с рассеянием на дефектах, либо с фонон-фононным взаимодействием. Если указанная длина пробега превышает размер образца, то имеет место баллистический перенос тепла, при котором фононы проскакивают сквозь графен, не испытывая рассеяния.

Ключевые слова: графен, графеновые слои, «горячий диск», подложка, условия синтеза, теплопроводность, рамановская спектроскопия, фонон-фононное взаимодействие, длина пробега фонона, баллистический перенос тепла.

GRAPHENE THERMAL CONDUCTIVITY DEPENDING ON THE CONDITIONS AND METHODS OF OBTAINING

Bulatov Marat F., Doctor of Physical and Mathematical sciences, professor, Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, Tatishcheva 20 a, e-mail: bulatov_agu@mail.ru.

Bulatova Alsu N., Candidate of Physical and Mathematical sciences, Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, Tatishcheva 20 a, e-mail: anbulatova@mail.ru.

Starov Dmitry V., postgraduate, Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, Tatishcheva 20 a, e-mail: bortv715ke@mail.ru.

Ilyasov Fardin K., postgraduate, Astrakhan State University, 414056, Russia, Astrakhan, Tatishcheva 20 a, e-mail: ilyasov@aspu.ru.

The structure, binding characteristics and low atomic weight, cause a high thermal conductivity of different allotropic modifications of carbon, including diamond, graphite and carbon nanotubes. The research freely suspended graphene sheet showed that this modification of carbon has a high value of thermal conductivity. According to the available experimental data, graphene has the highest thermal conductivity of solids at room temperature. It is known that graphite consists of graphene layers, separated by a distance of about 0,35 nm, while the adjacent layers have a huge impact on the transport of phonons along the graphene layer. The interaction of phonons with the adjacent layers and the substrate with a nickel leads to additional scattering channel, and thus to reduce the thermal conductivity. Our samples, according to Raman spectroscopy, consisted of the areas in which the number of layers varied from 2–3 and more than 14. Highest thermal conductivity of the sample marked #5 ($d(\text{Ni}) = 150 \text{ nm}$, $t = 15 \text{ min.}$). This is due to a small number of layers (2–3) and a small thickness of the nickel film. The mechanism of the thermal conductivity of graphene is related to the propagation of phonons, therefore, coefficient of thermal conductivity determined by the phonon mean free path, or related to the scattering by defects or by phonon-phonon interaction. If this path length exceeds the size of the sample, then the ballistic transport of heat, which skips through the graphene phonons without experiencing scattering.

Key words: *graphene, graphene layers, "hot disk", substrate, conditions of synthesis, thermal conductivity, Raman spectroscopy, phonon-phonon interaction, phonon mean free path, ballistic heat transfer.*

Введение. Кремний, наиболее распространенный электронный материал, имеет отличные электронные свойства, но не очень хорошие тепловые свойства. Было обнаружено, что графен имеет прекрасные теплопроводящие свойства в дополнение к уникальным электронным характеристикам [5]. Его теплопроводность – 4840–5300 Вт/м·К [5, 9], что значительно выше, чем у изотопически чистого алмаза (3320 Вт/м·К [4]) и однослойных углеродных нанотрубок (3500 Вт/м·К [1, 3, 14]). Первоначально графен, возможно, будет использоваться в некоторых специфических целях, таких, как теплоизоляционные материалы, интерфейс для чипов, электродов в фотоэлектрических солнечных элементах [2].

В то же время было выявлено значительное снижение коэффициента теплопроводности с увеличением количества слоев, но даже в случае свободного четырехслойного графена он остается на уровне 1300 Вт/м·К. Тем не менее, наиболее вероятно, что при использовании графен будет находиться в контакте с другими материалами, вследствие чего значение коэффициента теплопроводности будет уменьшаться. В таких условиях однослойный графен показывает коэффициент теплопроводности около 600 Вт/м·К [8]. Впрочем, даже при совместном действии двух указанных неблагоприятных факторов графен будет иметь

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

преимущество над медью (коэффициент теплопроводности тонкой медной пленки – 250 Вт/м·К, а у никеля – 90 Вт/м·К) (табл. 1).

Таблица 1

Значения коэффициента теплопроводности графена, измеренные различными авторами

Метод получения графена	Метод измерения	Условия измерения	Размеры графена, мкм	Диапазон температур, К	К, Вт/м·К	Литература
МРПГ*	Спектроскопия КР	Свободный графен	≤ 5	300	4840–5300	[5, 10]
МРПГ	Спектроскопия КР	Свободный графена с числом слоев от 2 до 4	5–15	300	2800–1300	[9]
CVD	Спектроскопия КР	Свободный графен	3–8	300–500	(2500–1400) ±50 %	[6]
МРПГ	Эффект Зеебека	Графен на подложке SiO ₂	1,5–3,2 ширина; 9,5–12,5 длина	80–300	(100–579) ± 15 %	[16]
МРПГ	Спектроскопия КР	Свободный образец	44	300	630	[7]
ВОГ**	Омический нагрев	Свободный образец	До 3	300	0,87	[15]
ВОГ**	Омический нагрев	Образец на подложке SiN	До 3	300	2,87	[15]

*Примечание:** – механическое расслоение пиролитического графита, ** – восстановление оксида графена.

Аномально высокая теплопроводность графена 5000 Вт/м·К обусловлена его совершенной структурой с минимальным количеством дефектов. Механизм теплопроводности графена связан с распространением фононов, поэтому коэффициент теплопроводности определяется длиной пробега фонона, связанной либо с рассеянием на дефектах, либо с фононофононным взаимодействием. Если указанная длина пробега превышает размер образца, то имеет место баллистический перенос тепла, при котором фононы проскакивают сквозь графен, не испытывая рассеяния. Этому баллистическому механизму соответствует приведенный выше рекордный коэффициент теплопроводности [17].

Технология. В работе коэффициент теплопроводности определялся методом «горячего диска» на установке Hot Disk Thermal Conductivity Analyser TPS2500S.

Этот метод служит для нахождения значений коэффициента теплопроводности путем определения зависимости сопротивления от температуры. Коэффициент теплопроводности (К) может быть измерен для широкого диапазона температур (30–1000 К). Ошибка измерений ± 2 % [11, 12].

Эксперимент. Система «горячего диска» работает по принципу размещения никелевого датчика, выполненного в форме тонкого диска, между двумя частями объекта или материала, проходящими испытания (рис. 1).

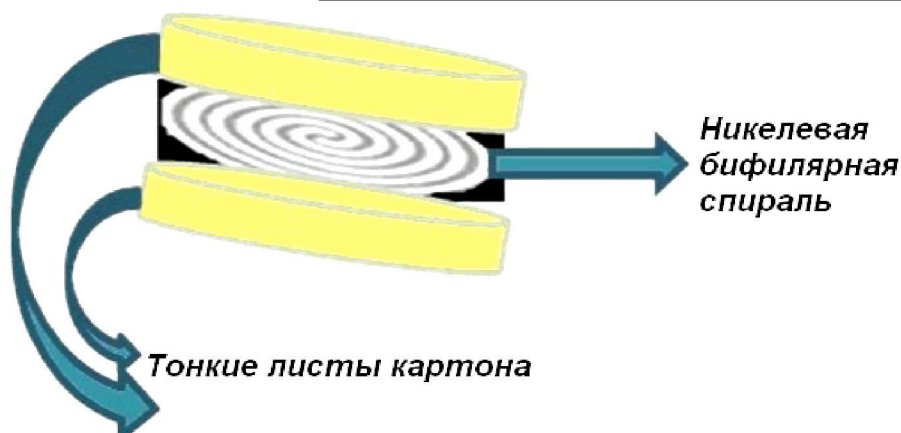


Рис. 1. Основные элементы сенсора системы «горячего диска» [11]

Диск действует одновременно как источник тепла и как динамический датчик температуры. Постоянный электрический ток нагревает диск, и изменение температуры датчик регистрирует как функцию времени (рис. 2).

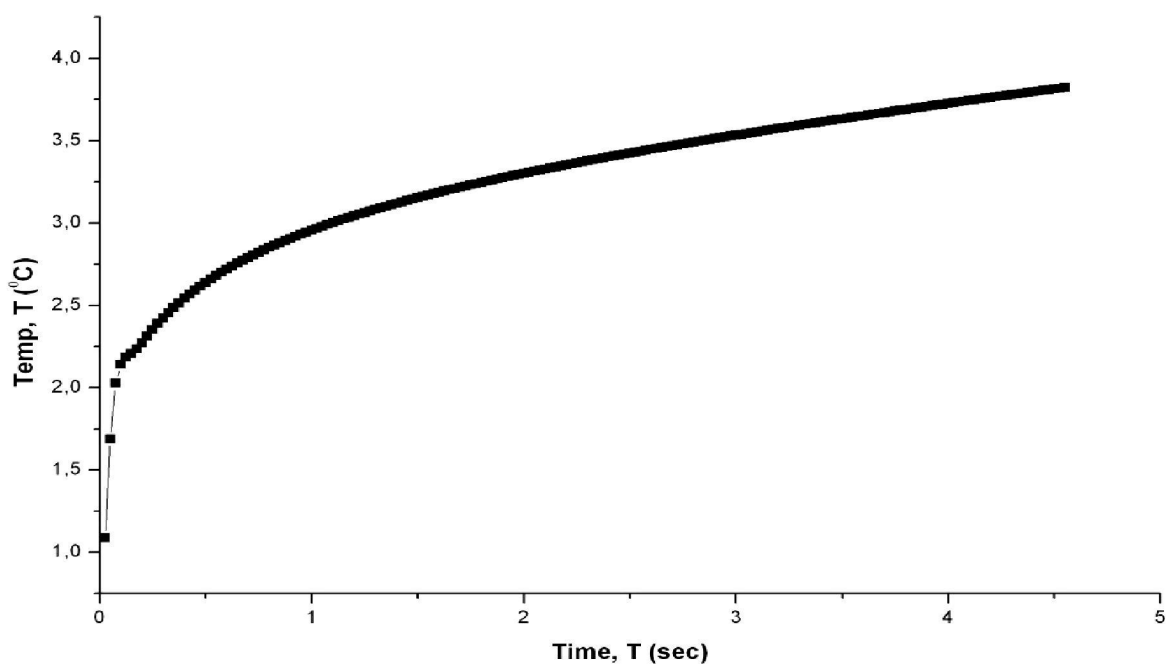


Рис. 2. График зависимости температуры от времени для образца № 2

Среднее увеличение температуры датчика пропорционально безразмерной функции $D(\tau)$, которая довольно сложным образом зависит от параметра времени τ [22].

$$\tau = \sqrt{\frac{t}{\theta}}, \quad \theta = \frac{a^2}{k}, \quad (1)$$

где a – радиус диска (м), k – коэффициент тепловой диффузии.

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

Повышение температуры по всей поверхности датчика – «горячего диска» – может быть рассчитано путем отслеживания изменения общего сопротивления диска при нагревании:

$$R(t) = R(0)[1 + \alpha \Delta T(t)], \quad (2)$$

где R – общее электрическое сопротивление в момент времени t , $R(0)$ – начальное сопротивление при $t = 0$, α – температурный коэффициент сопротивления никеля.

Уравнение (2) позволяет найти T как функцию времени. Используя отношение (1) между t и τ , можно выразить линейную зависимость между T и функцией $D(\tau)$. Зная тангенс угла наклона α этой прямой, можно определить коэффициент теплопроводности K .

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{P}{\pi^{1.5} a K}, \quad (3)$$

где P – мощность.

Истинное значение τ , как правило, неизвестно, поэтому для расчета коэффициента теплопроводности необходимо добиться линейной зависимости $D(\tau)$ от T , проведя экспериментальную выборку для диапазона значений K [13]. Этот процесс оптимизирован посредством программного обеспечения установки (рис. 3).

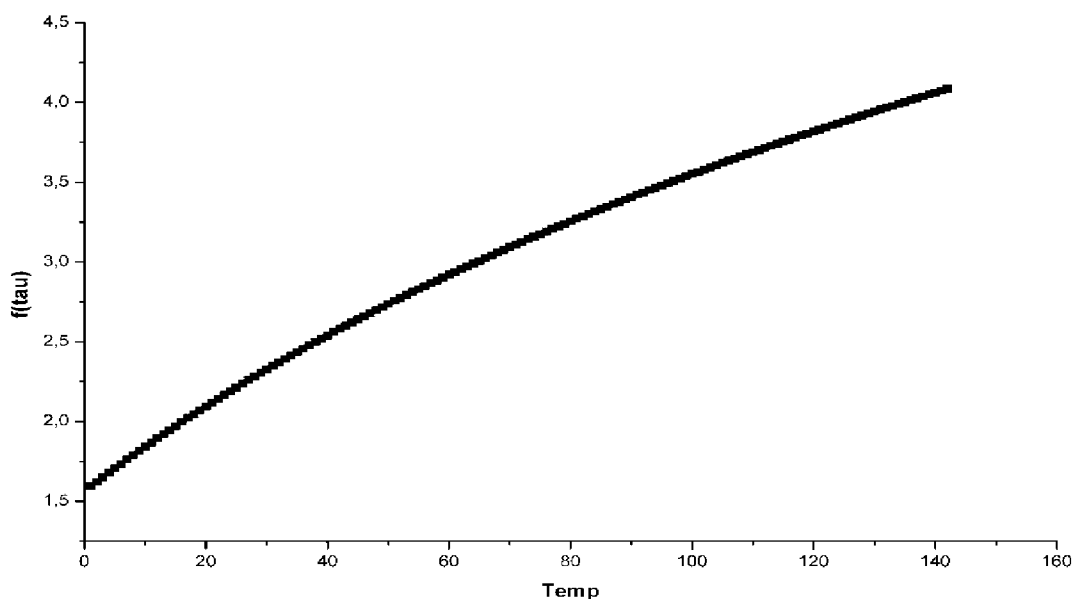


Рис. 3. Зависимости $D(\tau)$ от T для образца № 3

В таблице 2 представлены значения коэффициента теплопроводности экспериментальных образцов, измеренных методом «горячего диска».

Таблица 2

Значения коэффициента теплопроводности K , Вт/м·К

№ образца	Катализатор	Толщина слоя катализатора d , нм	Время осаждения, мин.	Коэффициент теплопроводности K , Вт/м·К
1	Ni	350	10	102
2	Ni	350	15	84
3	Ni	350	25	63
4	Ni	150	10	75
5	Ni	150	15	130
6	Ni	150	25	98

Заключение. Полученные нами образцы, согласно данным рамановской спектроскопии, состояли из областей, в которых количество слоев варьировалось от 2–3 до более 14 (табл. 2).

Известно, что графит состоит из графеновых слоев, отстоящих друг от друга на расстояние около 0,35 нм, при этом соседние слои оказывают огромное влияние на перенос фононов вдоль графенового слоя. Взаимодействие фононов с соседними слоями и с никелевой подложкой приводит к образованию дополнительного канала рассеяния и, соответственно, к снижению коэффициента теплопроводности.

Наибольшим коэффициентом теплопроводности характеризовался образец № 5 ($d(\text{Ni}) = 150$ нм, $t = 15$ мин.). Это объясняется малым числом слоев (2–3) и незначительной толщиной никелевой пленки.

Работа проведена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы научно-исследовательские работы по лоту «Проведение научных исследований коллективами под руководством приглашенных исследователей в области химии и новых материалов», номер ГК 02.740.11.5177.

Список литературы

1. Елецкий А. В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок / А. В. Елецкий // УФН. – 2009. – № 179. – С. 225–242.
2. Образцов А. Н. Эффект двойного резонанса при комбинационном рассеянии света в нанографитных пленках / А. Н. Образцов, Е. А. Образцова, А. А. Золотухин, А. В. Тюрнин // ЖЭТФ. – 2008. – Т. 133. – С. 654–662.
3. Фирсов А. А. Тонкие и ультратонкие пленки графита и их гальваномагнитные свойства : автореф. ... дис. канд. физ.-мат. наук / А. А. Фирсов. – Черноголовка, 2006. – С. 15.
4. Anthony T. R. Thermal diffusivity of isotopically enriched ^{12}C diamond / T. R. Anthony et al. // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 42. – P. 1104–1111.
5. Balandin A. A. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene / A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau // Nano Lett. – 2008. – Vol. 8 (3). – P. 902–907.
6. Weiwei C. Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of ^{13}C -Labeled Graphite Oxide / C. Weiwei et al. // Science. – 2008. – Vol. 321(5897). – P. 1815–1817.
7. Faugeras C. Thermal Conductivity of Graphene in Corbino Membrane Geometry / C. Faugeras et al. // ACS Nano. – 2010. – Vol. 4(4). – P. 1889–1892.
8. Geim A. K. The rise of graphene / A. K. Geim, K. S. Novoselov // Nature Mater. – 2007. – Vol. 6. – P. 183–191.
9. 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 Letters. – 2010. – Vol. 9. – P. 555–558.
10. Ghosh S. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits / S. Ghosh et al. // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 92. – P. 151911–151914.
11. Grüneis A. Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface / A. Grüneis, D. V. Vyalikh // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 193401–193404.
12. Gustavsson M. Thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat of thin samples from transient measurement with Hot Disk sensors / M. Gustavsson et al. // Rev. Sci. Instrum. – 1994. – Vol. 65. – P. 3856–3861.
13. Gustafsson S. E. Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials / S. E. Gustafsson // Rev. Sci. Instrum. – 1991. – Vol. 62 (3). – P. 797–804.
14. Oshima C. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces / C. Oshima, A. Nagashima // J. Phys. C. – 1997. – Vol. 9. – P. 155–160.

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

15. Schwamb T. An electrical method for the measurement of the thermal and electrical conductivity of reduced graphene oxide nanostructureset / T. Schwamb et al. // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20. – P. 405704–405709.

16. Seol J. H. Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene / J. H. Seol et al. // *Science*. – 2010. – Vol. 328(5975). – P. 213–216.

17. Zhang Y. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphen / Y. Zhang et al. // *Nature*. – 2005. – Vol. 438. – P. 201–204.

References

1. Eleckij A. V. Transportnye svoystva uglerodnyh nanotrubok / A. V. Eleckij // *UFN*. – 2009. – № 179. – S. 225–242.

2. Obrazcov A. N. Jeffekt dvojnogo rezonansa pri kombinacionnom rassejanii sveta v nanografitnyh plenkah / A. N. Obrazcov, E. A. Obrazcova, A. A. Zolotuhin, A. V. Tjurnin // *ZhJeTF*. – 2008. – T. 133. – S. 654–662.

3. Firsov A. A. Tonkie i ul'tratonkie plenki grafita i ih gal'vanomagnitnye svoystva : avtoref. ... dis. kand. fiz.-mat. nauk / A. A. Firsov. – Chernogolovka, 2006. – S. 15.

4. Anthony T. R. Thermal diffusivity of isotopically enriched ^{12}C diamond / T. R. Anthony et al. // *Phys. Rev. B*. – 1990. – Vol. 42. – P. 1104–1111.

5. Balandin A. A. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene / A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8 (3). – P. 902–907.

6. Weiwei C. Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of ^{13}C -Labeled Graphite Oxide / C. Weiwei et al. // *Science*. – 2008. – Vol. 321(5897). – P. 1815–1817.

7. Faugeras C. Thermal Conductivity of Graphene in Corbino Membrane Geometry / C. Faugeras et al. // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4(4). – P. 1889–1892.

8. Geim A. K. The rise of grapheme / A. K. Geim, K. S. Novoselov // *Nature Mater.* – 2007. – Vol. 6. – P. 183–191.

9. 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 Letters*. – 2010. – Vol. 9. – P. 555–558.

10. Ghosh S. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits / S. Ghosh et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92. – P. 151911–151914.

11. Grüneis A. Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface / A. Grüneis, D. V. Vyalikh // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol. 77. – P. 193401–193404.

12. Gustavsson M. Thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat of thin samples from transient measurement with Hot Disk sensors / M. Gustavsson et al. // *Rev. Sci. Instrum.* – 1994. – Vol. 65. – P. 3856–3861.

13. Gustafsson S. E. Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials / S. E. Gustafsson // *Rev. Sci. Instrum.* – 1991. – Vol. 62 (3). – P. 797–804.

14. Oshima C. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces / C. Oshima, A. Nagashima // *J. Phys. C*. – 1997. – Vol. 9. – P. 155–160.

15. Schwamb T. An electrical method for the measurement of the thermal and electrical conductivity of reduced graphene oxide nanostructureset / T. Schwamb et al. // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20. – P. 405704–405709.

16. Seol J. H. Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene / J. H. Seol et al. // *Science*. – 2010. – Vol. 328(5975). – P. 213–216.

17. Zhang Y. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphen / Y. Zhang et al. // *Nature*. – 2005. – Vol. 438. – P. 201–204.