

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГРАФЕНА ПРИ КОМНАТНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ЕГО СВЯЗЬ С ТЕПЛОВЫМ РАСШИРЕНИЕМ

А.В. ЕГАНЫАН^{1,2*}, К.Л. ОВАНЕСЯН², Н. КОКАНЯН³,
М. АЙЛЛЕРИ³, Э.П. КОКАНЯН^{1,2}

¹Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, Ереван, Армения

²Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

³Университет Лорена и CentraleSupélec, LMOPS, EA 4423, F-57070, Мец, Франция

*e-mail: aveganyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 28 октября 2020 г.)

Получены новые выражения для оценки коэффициента теплопроводности графена, а также характеризующие зависимости коэффициента теплопроводности от температуры и от линейного коэффициента расширения. Показано, что в широком диапазоне температур (около 100–700 К) коэффициенты теплопроводности, рассчитанные по полученным выражениям, и значения, определенные экспериментально, хорошо согласуются.

1. Введение

Графен ($(C)_6$, пространственная группа – $6/mmm$, элементарная ячейка представляет собой двухмерную углеродную гексагональ (2D) – шестиугольника [1]) и двумерные гибридные материалы на его основе (например, «ниобата лития–графен» [2]) являются перспективными материалами для различных применений в нанoeлектронике [3]. В настоящее время продолжают исследования тепловых процессов, в частности, теплопроводности и теплового расширения этих материалов с использованием возможностей более точного регулирования тепловыми режимами [4,5]. При использовании для определения теплопроводности при комнатной температуре различных исходных теоретических моделей [6], также как и экспериментальных исследований [7], были получены значительно отличающиеся друг от друга значения коэффициентов теплопроводности в диапазоне 2000–10000 Вт/мК, тогда как в относительно новых экспериментальных работах наиболее часто приводятся измеренные коэффициенты теплопроводности, значения которых находятся в диапазоне 4800–5300 Вт/мК (ошибка измерения составляла около ± 500 Вт/мК) [5]. Эту наблюдаемую большую разницу в значениях исследователи связывают с рядом факторов, таких как степень чистоты получаемого материала, концентрация дефектов, точность измерений и др. [7].

2. Результаты и обсуждение

В баллистическом режиме (когда средняя длина свободного пробега фононов во много раз больше постоянной кристаллической решетки) было определено максимально возможное значение двумерного коэффициента теплопроводности при заданной температуре [6].

$$k_2 = \frac{L_0 C_2}{S_2 \mu} \left(\frac{1}{V_L^2} + \frac{1}{V_T^2} \right)^{-1/2}, \quad (1)$$

где S_2 – величина, обратная двумерной плотности (площадь, занимаемая единицей массы), которая для графена составляет $S_2 = \rho^{-1} = 2.63 \times 10^6$, L_0 – средняя длина свободного пробега фононов, μ – молярная масса (в случае графена, $\mu = 12 \times 10^{-3}$ кг/моль), V_L и V_T скорости распространения в среде продольной и поперечной акустических волн, соответственно, а C_2 – двумерная молярная теплоемкость. Сравнение со значениями, полученными на основании других теорий показало, что при комнатной температуре величина коэффициента теплопроводности, рассчитанная по формуле (1), является наиболее близкой к его экспериментальному значению (5650 Вт/мК). Однако, при увеличении диапазона температур эта разница значительно увеличивается, при этом величина рассчитанных коэффициентов теплопроводности остается всегда больше измеренных значений. Это обусловлено тем, что коэффициенты теплопроводности графена, полученные с использованием выражения (1), всегда имеют максимально возможное из предельных значений при каждой заданной температуре. В настоящей работе на основании (1) с использованием зависимостей, наблюдаемых в экспериментах для некоторых из величин, и вводя величины, характеризующие вещество и фононные ветви, путем изменения размерностей ряда величин были получены новые выражения, позволяющие при заданной температуре в более широком температурном диапазоне оценивать величину коэффициента теплопроводности, причем эта величина близка к среднему, а не к верхнему предельному экспериментальному значению.

В начале отметим, что исходя из (1) размерность коэффициента теплопроводности $[k] = [k_2/L_0]$ будет Вт/мК. С учетом экспериментальных зависимостей $k \sim \sqrt{T/\theta}$ (где T – температура, θ – характеристическая температура Дебая) [7], и $k \sim 1/\sigma^2$ (где σ – коэффициент Пуассона, для графена $\sigma = 0.17$), а также полученную методом молекулярной динамики зависимость $k \sim \gamma^4$ (γ – параметр Грюнзайна, величина которого для графена при усреднении по фононным ветвям равна $\gamma = 1.24$) [6,7], и осуществив переход $S_2 \rightarrow S = (3\sqrt{3}/2)a^2$ (где S – площадь поверхности элементарной ячейки кристалла, $a = 1.42 \times 10^{-10}$ м – постоянная элементарной ячейки кристаллической решетки графена) с использованием формулы $\nu C_{mol}^2 = (i/2)N_c(2Nk_B)$ (где ν – количество вещества, N_c – число атомов в элементарной ячейке (для графена $N_c = 2$), i – число

степеней свободы для каждого атома данного типа (для графена $i = 7$ [7]), k_B – постоянная Больцмана, N – число (ионов) в одной элементарной ячейке (в случае графена

$N = 6$)), также как среднего значения скорости V_m , определяемой по формуле $(1/V_L^2 + 1/V_T^2)^{-1/2} = (2/V_m^2)^{-1/2} = V_m/\sqrt{2}$ [6,7], в результате получаем

$$k = 3.33 \times \frac{k_B V_m \gamma^4}{a^2 \sigma^2} \sqrt{\frac{T}{\theta}}. \quad (2)$$

Подставляя числовые значения приведенных выше величин, получаем

$$k \cong 0.64 V_m \sqrt{T/\theta}. \quad (3)$$

В нашей предыдущей работе [8] было показано, что в широком диапазоне температур (100–700 К) температурная зависимость линейного коэффициента расширения графена описывается выражением

$$|\alpha| \cong 2.38 \times 10^{-8} T, \quad (4)$$

здесь знак модуля использован, так как линейный коэффициент расширения графена отрицательна.

Таким образом, из выражений (3) и (4) получаем соотношение, характеризующее взаимосвязь между коэффициентами теплового расширения и теплопроводностью

$$k \cong 4150 V_m (|\alpha|/\theta)^{1/2}. \quad (5)$$

Отметим, что имеющиеся в литературе данные по величинам скоростей продольных и поперечных акустических волн значительно отличаются и, как следствие величины средних скоростей распространения звука и значения температуры Дебая в графене также сильно отличаются, например, при $V_L = 37.4$ км/с и $V_T = 29.5$ км/с, имеем (1) $V_m = 23.2$ км/с и $\theta = 2750$ К [7] и (2) $V_m = 16.2$ км/с, $\theta = 1911$ К [6], соответственно. В случае использования первых из приведенных значений, получаем для коэффициента теплопроводности из (3) зависимость от температуры

$$k \cong 284 \times T^{1/2}, \quad (6)$$

а из (5) зависимость от линейного коэффициента теплового расширения

$$k \cong 1.86 \times 10^6 (|\alpha|)^{1/2}. \quad (7)$$

При использовании вторых значений, соответственно,

$$k \cong 239 \times T^{1/2} \quad (8)$$

и

$$k \cong 1.6 \times 10^6 (|\alpha|)^{1/2}. \quad (9)$$

Подставляя из [8] значение $|\alpha| \cong 7 \times 10^{-6}$ град⁻¹, при $T = 300$ К, в первом случае, с использованием выражений (6) или (7) получаем $k \cong 4920$ Вт/мК, а во

втором, из выражений (8) или (9) – $k \cong 4200$ Вт/мК. Отметим, что в первом случае величина рассчитанного коэффициента теплопроводности находится в пределах экспериментальных значений, приведенных в [5,7], а во втором - близка к измеренному значению ($k \approx 4000$ Вт/мК) из [9]. Таким образом, сравнение показывает, что в диапазоне температур близком к 100–700 К, вычисленные по полученным выражениям значения, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Как было уже отмечено, разница в величинах полученных оценочных значений коэффициентов теплопроводности определяется разницей в средней скорости распространения звука в среде и точностью определения температуры Дебая, и, следовательно, последующие исследования, а также более точные измерения покажут какому из полученных выражений лучше отдать предпочтение.

3. Заключение

Сформулируем и обобщим полученные результаты. С учетом размерности величин и наблюдаемых между ними экспериментальных зависимостей, путем преобразования формулы для определения двумерного коэффициента теплопроводности в баллистическом режиме получена выражения для оценки коэффициента теплопроводности графена в широком диапазоне температур (100–700 К). Получены также простые выражения, описывающие зависимость коэффициента теплопроводности как от температуры, так и от линейного коэффициента теплового расширения. Показано, что значения коэффициента теплопроводности, оцененные по полученными выражениями, достаточно хорошо согласуются с измеренными в экспериментах значениями.

Работа осуществлена при финансовой поддержке Комитета по науке Министерства образования, науки, культуры и спорта РА по гранту «Лаборатория новых материалов для квантовой электроники и интегральной оптики».

ЛИТЕРАТУРА

1. С.В. Морозов, К.С. Новоселов, А.К. Гейм. УФН, **178**, 776 (2008).
2. N. Margaryan, N. Kokanyan, E. Kokanyan. Journal of Saudi Chemical Society, **23**, 13 (2019).
3. L. Bandhu, L.M. Lawton, G.R. Nash. Appl. Phys. Lett., **103**, 133101 (2013).
4. С.Н. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Y. Li, A. Majumdar. Nano Lett., **5**(9), 1842 (2005).
5. E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai. Nano Lett., **6**(1), 96 (2006).
6. А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков. УФН, **181**, 3 (2011).
7. Р.А. Браже, А.И. Кочаев, Р.М. Мефтахундинов. Графены и их физические свойства, УлГТУ, 2016.
8. А.В. Еганян, Э.П. Коканян, Н.Э. Коканян, М. Айлери, Т. Ауберт. Известия НАН Армении, Физика, **54**, 405 (2019).

9. **A.A. Balandin.** Nature Materials, **10**, 569 (2011).

ԳՐԱՖԵՆԻ ՋԵՐՄԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍԵՆՅԱԿԱՅԻՆ
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ԴՐԱ ԿԱՊԸ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԸՆԴԱՐՁԱԿՄԱՆ ՀԵՏ

Ա.Վ. ԵԳԱՆՅԱՆ, Կ.Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԵՍՅԱՆ, Ն. ԿՈԿԱՆՅԱՆ,
Մ. ԱՅԼԼԵՐԻ, Է.Պ. ԿՈԿԱՆՅԱՆ

Ստացվել են գրաֆենի ջերմահաղորդականության գործակցի գնահատման, ինչպես նաև ջերմահաղորդականության գործակցի ջերմաստիճանից և ջերմային ընդարձակման գծային գործակցից կախվածությունները բնութագրող նոր արտահայտություններ: Ցույց է տրված, որ լայն ջերմաստիճանային տիրույթում (մոտ 100–700 Կ) ստացված արտահայտություններով ջերմահաղորդականության գործակցի հաշված և փորձերից որոշված արժեքները լավ համապատասխանության մեջ են:

GRAPHENE THERMAL CONDUCTIVITY AT ROOM TEMPERATURES
AND ITS RELATIONSHIP WITH THERMAL EXPANSION

A.V. YEGANYAN, K.L. HOVHANNESYAN, N.KOKANYAN,
M.AILLERIE, E.P. KOKANYAN

New expressions have been obtained which characterize evaluation of the graphene thermal conductivity coefficient together with the temperature dependences, as well as the linear coefficient of their thermal expansion. It has been shown that, within a wide range of temperatures (about 100–700 K), the thermal conductivity values – both calculated and experimental ones are in good agreement with each other.