

УДК 536.413

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ ГРАФЕНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 100–700°K

А.В. ЕГАНЫАН^{1,2*}, Э.П. КОКАНЯН^{1,2}, Н.Э. КОКАНЯН^{3,4},
М. АЙЛЕРИ^{3,4}, Т. АУБЕРТ^{3,4}

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

²Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

³The optical materials, photonics and systems laboratory LMOPS,
Lorraine University, Metz, France

⁴The optical materials, photonics and systems laboratory LMOPS,
CentraleSupélec, Paris-Saclay University, France

*e-mail: aveganyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 10 апреля 2019 г.)

В настоящей работе по аналогии с 3D-системами в квазигармоническом приближении и в результате анализа размерностей вовлеченных величин получено выражение, позволяющее оценить значение коэффициента линейного теплового расширения однослойного графена (представляющего 2D-систему) при температурах близких к комнатной. Показано, что по сравнению со значениями, рассчитываемыми для коэффициента теплового расширения графена при комнатной температуре с использованием иных методов (метод молекулярной динамики или метод применения аппроксимации с помощью неравновесной функции Грина, при которых полученные значения отличаются от измеряемого в эксперименте значения минимум на 7%), значение, выдаваемое предлагаемым выражением, имеет в 5 раз большую точность (отличие от измеренного значения составляет примерно 1.4%).

1. Введение

Атомы углерода способны присоединяться друг к другу различными способами, образуя в итоге ряд структурно аллотропных систем – графит, алмаз, фуллерен [1], нанотрубки [2] и т.д., которые отличаются многообразием своих физических свойств. Из углеродных структур особое значение имеет графен, являющийся базисом для упомянутых модификаций [3]. Элементарная ячейка кристаллической решетки графена представляет собой конструкцию типа двумерной углеродной гексагонали (2D-шестиугольника) (обратная решетка которой опять-таки является гексагональю), в чьих вершинах либо узлах располагаются атомы

углерода, образуя правильный шестиугольник ((C)₆, класс симметрии – 6/mmm) со стороной $a = 1.42 \text{ \AA}$ [3]. На каждую такую элементарную ячейку приходится 2 атома углерода. Концентрация атомов определяется по формуле $N_0 = 4/(3\sqrt{3}a^2) = 3.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, а площадь поверхности одной элементарной ячейки – по $S = 3\sqrt{3}a^2/2 = 0.051 \text{ нм}^2$. Прямая и обратная решетки Бравэ – тригональные, составленные из 2-х подрешеток, для которых верно утверждение, что каждый атом данной решетки находится в окружении 3-х атомов другой подрешетки и наоборот. Расстояния между атомами $\delta_1 = (a/2)(1, \sqrt{3})$, $\delta_2 = (a/2)(1, -\sqrt{3})$, $\delta_3 = (a/2)(-1, 0)$, где постоянная решетки элементарной ячейки равна $a = 1.42 \text{ \AA}$, а базисные векторы, которые определяются следующим образом: $\mathbf{a}_1 = (a/2)(3, \sqrt{3})$, $\mathbf{a}_2 = (a/2)(3, -\sqrt{3})$; $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3})$, $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})$. Такие (графеноподобные) слои, разнесенные друг от друга на расстояние 34 \AA , наличествуют также и в кристаллическом графите; взаимодействие между ними носит характер ван-дер-ваальсовых сил. Исследования температурной зависимости постоянной решетки показали, что она минимальна в районе температуры 1000°K [4]. Зона Бриллюэна имеет 3 выделенные точки

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{-2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \mathbf{M} = \left(\frac{2\pi}{3a}, 0 \right),$$

называемые точками Дирака, в которых прослеживается симметрия высокого порядка (в них зона проводимости и валентная зона пересекаются). Вектор \mathbf{K} эквивалентен вектору $-\mathbf{K}'$, а друг от друга они отличаются на величину разности $\mathbf{b} = \mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2$ векторов обратной решетки. Одним из основных средств исследования структурных элементов и свойств графена является рамановская спектроскопия [5]. Большой интерес по отношению к графену и, в частности, двуслойным материалам, получаемым на его основе (графен осаждается на подложки, изготовленные из материалов с иной структурой), обусловлен в основном 2-мя факторами – как вопросами широкого применения и выявления возможностей для использования в нанoeлектронике и в иных областях техники (в настоящее время среди исследователей заметен интерес, связанный с изучением гибридного материала «ниобат лития – графен» на предмет использования в качестве высокотемпературных сенсоров поверхностных акустических волн [5]), так и тем обстоятельством, что указанные материалы являются идеальными системами для проверки различных теоретических работ.

2. Методы определения коэффициента теплового расширения графена и сравнение полученных результатов

Приходящиеся на долю одной ячейки 2 атома углерода обуславливают существование 6 фононных ветвей – 3-х оптических (LO, TO, ZO) и 3-х акустических (LA, TA, ZA) [6]. Фононные моды LA и TA соответствуют продольным и поперечным колебаниям в плоскости графена, а мода ZA перпендикулярна им. Измерения показали, что скорости их распространения составляют $v(LA) = 21.3$ км/с, $v(TA) = 13.6$ км/с и имеют линейную дисперсию. В случае моды ZA данные различаются. В основном фигурирует значение $v(ZA) = 1.6$ км/с, а дисперсия, по аналогии с вышеназванными модами, также линейная [6]. Наиболее существенной характеристикой ангармонических свойств графена является зависимость фононной частоты от постоянной решетки, которая определяется посредством параметра Грюнайзена

$$\gamma(\mathbf{q}, j) = \left. \frac{-a_0}{2\omega_{\mathbf{q},j}^0} \frac{\partial \omega_{\mathbf{q},j}}{\partial a} \right|_0, \quad (1)$$

где a – постоянная решетки, \mathbf{q} – вектор зоны Бриллюэна, j – индекс данной фононной моды, а индекс 0 указывает на равновесное состояние решетки. Как показано в [6], согласно мембранному эффекту И. Лифшица, по мере растяжения графеновой пленки поперечные колебания атомов решетки всё больше и больше подавляются (амплитуда уменьшается, а частота увеличивается), и для ZA-моды параметр Грюнайзена становится отрицательным. В гармоническом приближении, в перпендикулярном направлении среднее квадратичное отклонение равно $\sqrt{\langle h^2 \rangle} \sim L\sqrt{T/k}$, где k – это упругость относительно изгиба, а L – длина пленки. Размер неровностей поверхности составляет обычно 1 нм, при котором имеет место соотношение $\sqrt{\langle h^2 \rangle} \sim L^\xi$; $\xi \approx 0.6 \div 0.7$. Коэффициент теплового расширения определяется из

$$\alpha \approx \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial T} = \sum_{q,j} \frac{c_V(q,j) \gamma(q,j)}{a_0^2 \left(\left. \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \right|_0 \right)}, \quad (2)$$

где $c_V(q, j)$ – вклад каждой моды в теплоемкость, а $\gamma(q, j)$ – параметр Грюнайзена для каждой из этих мод. Длина свободного пробега фононов составляет $l_p \approx 775$ нм это означает, что теплота в основном распространяется по механизму диффузии [4]. Коэффициент α теплового расширения однослойного графена исследовался в работах [4,7–11]. В работе [4] показано, что несмотря на то, что в диапазоне температур от 0 до 2250°К коэффициент линейного

расширения растет с температурой, однако вследствие отрицательных значений параметра Грюнайзена для акустических ветвей колебаний этот коэффициент остается отрицательным во всем указанном диапазоне. В [7] показано, что в диапазоне температур от 0 до 900°K постоянная решетки убывает, а в диапазоне от 0 до 300°K коэффициент теплового расширения отрицателен и равен $-(4.8 \pm 1.0) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Измерения показали, что при комнатной температуре ($T = 300^\circ\text{K}$) он составляет $-7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [10]. Начиная с 900°K, α меняет знак и при $T > 1000^\circ\text{K}$ принимает значение $\sim 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. При анализе литературных данных [8] отмечается, что результаты исследований, касающихся коэффициента теплового расширения однослойного графена, довольно противоречивы. В частности, в широком температурном диапазоне у разных авторов α изменяется от $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до значения $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (как, например, в [6]). В [8], в приближении неравновесной функции Грина, при температуре $T = 300^\circ\text{K}$ получено значение $\alpha = -6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В [9–11] значение α определялось по методу молекулярной динамики

$$\alpha_m = \frac{3mk_B}{n_m \bar{C}_0^m}, \quad (3)$$

где m – мерность структуры, которая в данном случае равна ($m = 2$), n_m – число ближайших соседей по решетке, которая в этом случае ($n_m = 3$), а \bar{C}_0^m – энергетический параметр центрального взаимодействия, который показывает приходящуюся на одну связь молярную теплоемкость. Из (3) для комнатной температуры получено значение $\alpha = 6.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [9]. Таким образом, в случае с однослойным графеном, из сравнения полученных для комнатных температур по разным схемам значений коэффициента теплового расширения с измеренными в эксперименте значениями видно, что эти результаты друг от друга отличаются по крайней мере на 7%.

3. Методика оценки коэффициента теплового расширения графена при комнатных температурах

Исходя из представлений термодинамики и с точки зрения нормальных колебаний поля кристалла, в квазигармоническом приближении коэффициент теплового расширения определяется по формуле

$$\alpha = \gamma \frac{C^{(2)}}{2B^{(2)}}, \quad (4)$$

где $C^{(2)}$ – теплоемкость единичной поверхности, $B^{(2)}$ – модуль всестороннего сжатия [12]. Аналогично описанию, данному в работах [13,14] для 3D систем (в приближении Френкеля $\alpha E \approx R/(2V) \approx \text{const}$, где V – молярный объем,

$R = 8.314$ – газовая постоянная, а модуль E Юнга определяется по формуле $E = \rho v_L^2$, куда входят плотность ρ и скорость v_L распространения продольных акустических волн), учитывая размерности величин и особенности перехода с 3D- на 2D-систему (в частности, с объема и плотности, соответственно, на поверхность и на удельную поверхностную плотность $V \rightarrow S$; $\rho^{-1} = S_2 = 2.63 \cdot 10^6$ м²/кг), представим формулу (4) в виде

$$|\alpha| = \frac{nkC_V^{(2)}}{2\mu v_L^2}. \quad (5)$$

Здесь n – количество атомов в формульной единице, иными словами, в элементарной ячейке решетки ($n = 6$), μ – молярная масса ($\mu = 12 \cdot 10^{-3}$ кг/моль), а коэффициент k , который задает степень кристалличности (в частности, для аморфных веществ $k \approx 2$ [13]), определяется соотношением между скоростями распространения акустических волн – продольных (v_L) и поперечных (v_T):

$$k = \gamma \left(\frac{v_T}{v_L - v_T} \right), \quad (6)$$

где γ – параметр Грюназейна, чье усредненное по фононным ветвям значение составляет для графена значение $\gamma = 1.24$ [15]. Учитывая, что

$$\frac{v_L}{v_T} = \sqrt{\frac{2(1-\sigma)}{1-2\sigma}}, \quad (7)$$

где $\sigma \approx 0.17$ – коэффициент Пуассона [6], коэффициент k может быть представлен также в следующем виде

$$k = \gamma \left(\sqrt{\frac{2(1-\sigma)}{1-2\sigma}} - 1 \right)^{-1}. \quad (8)$$

Двумерная молярная теплоемкость определяется согласно [16]

$$\left\{ \begin{array}{l} C_V^{(2)} \cong 2R; T \gg \vartheta \\ C_V^{(2)} \cong 28.9R \left(\frac{T}{\vartheta} \right)^2; T \ll \vartheta \end{array} \right\}, \quad (9)$$

где дебаевская температура ϑ для двумерной решетки определяется согласно [16] как

$$\vartheta = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B} \sqrt{\frac{4\pi N_0}{\frac{1}{v_L^2} + \frac{1}{v_T^2}}} = \frac{\hbar v_m}{k_B} \sqrt{2\pi N_0}. \quad (10)$$

Выше учитывалось, что средняя скорость распространения 2D акустических

волн определяется из соотношения $1/v_L^2 + 1/v_T^2 = 2/v_m^2$. Подставляя в (10) соответствующие значения: атомной концентрации $N_0 = 4/(3\sqrt{3}a^2) = 3.9 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$, постоянной Планка $\hbar = 1.054 \times 10^{-34} \text{ Дж с}$, постоянной Больцмана $k_B = 1.38 \times 10^{23} \text{ Дж/Ки}$ средней скорости распространения $v_m = 16.2 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ акустических волн, для температуры Дебая получим $\vartheta = 1911 \text{ °К}$, что совпадает с приведенным в работе [17] значением. Опыты показали [6], что при температурах $T < 20 \text{ °К}$ зависимость коэффициента теплопроводности графена от температуры из-за специфики поведения температурной зависимости теплоемкости имеет вид $k \sim T^{1.5}$, а при $20 < T < 1000 \text{ °К}$ – вид $k \sim T^2$. Это означает, что при температурах, близких к комнатной, в выражении (5) в качестве двумерной молярной теплоемкости в квазигармоническом приближении можно использовать $C_V \cong 28.9R(T/\vartheta)^2$. Таким образом, подставляя в (5) численные значения соответствующих величин ($n = 6; k = 2.19; \mu = 12 \cdot 10^{-3}; C_V = 5.918; v_L = 21.3 \cdot 10^3$), для коэффициента линейного теплового расширения при температуре $T = 300 \text{ °К}$ получим значение $|\alpha| = 7.1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, которое отличается от измеренного значения ($7 \cdot 10^{-6}$) примерно на 1.4%. Подставляя значения всех величин и дифференцируя выражение (5) по температуре, получим

$$|\alpha(T)| = \frac{d\alpha}{dT} \cong 2.38 \cdot 10^{-8} T, \quad (11)$$

где T – температура Кельвина. Сравнение с опытом показывает, что в температурном диапазоне ($100^\circ \leq T \leq 700^\circ$) значение, даваемое выражением (11), сопоставимо с измеренными в экспериментах значениями.

4. Заключение

В рамках квазигармонического приближения, на основе анализа особенностей перехода от 3D- к 2D-системе, равно как и анализа размерностей вовлеченных величин, получено выражение, с чьей помощью возможно с высокой точностью оценить коэффициент теплового расширения однослойного графена при комнатной температуре. Показано, что для температур, близких к комнатной, значения коэффициента теплового расширения однослойного графена, вычисляемые с использованием формул, предложенных на основе описанного в настоящей работе подхода, более сопоставимы с получаемыми при измерениях значениями, нежели те, что получаются при расчетах по иным методикам. Путем сравнений вычисляемых по формулам и измеряемых в опытах значений коэффициента теплового расширения графена было

продемонстрировано, что выражением для температурной зависимости можно с удовлетворительной точностью пользоваться в температурном диапазоне ($100^{\circ} \leq T \leq 700^{\circ}$) К. Чтобы располагать критериями для более точных измерений коэффициента теплового расширения вне указанного температурного диапазона, отметим, что необходимо вовлечь в рассмотрение и иные факторы, в частности, зависимость дебаевской температуры от температуры – $\vartheta = \vartheta_0 + Ce^{-\vartheta/(2T)}$, где ϑ_0 – дебаевская температура при фиксированной температуре (например, при комнатной), а ϑ – дебаевская температура при текущей температуре T [17].

Исследование проводилось при финансовой поддержке со стороны Государственного комитета Министерства образования и науки РА в рамках научной темы с шифром 18Т-1С271.

ЛИТЕРАТУРА

1. **R.F. Curl.** Rev. Mod. Phys., **69**, 691 (1997).
2. **S. Iijima.** Nature, **354**, 56 (1991).
3. **С.В. Морозов, К.С. Новоселов, А.К. Гейм.** УФН, **178**, 776 (2008).
4. **N. Mounet, N. Marzari.** Phys. Rev., **В 71**, 205214 (2005).
5. **N. Margaryan, N. Kokanyan, E. Kokanyan.** Journal of Saudi Chemical Society, **85**, 30502 (2018).
6. **А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков.** УФН, **181**, 3 (2011).
7. **K.V. Zakharchenko, M.I. Katsnelson, A. Fasolino.** Phys. Rev. Lett., **102**, 046808 (2009).
8. **J.W. Jiang, J.S. Wang, B. Li.** Phys. Rev. B., **80**, 205429 (2009).
9. **M. Pozzo, D. Alfe, P. Lacovig, P. Hofmann, S. Lizzit, A. Baraldi.** Phys. Rev. Lett., **106**, 135501 (2011).
10. **W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, N. Lau.** Nat. Nanotechnol., **4**(9), 562 (2009).
11. **С.Ю. Давыдов.** Письма в ЖТФ, **37**(24), 42 (2011).
12. **Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц,** Статистическая физика, ч. 1, М., Наука, 1979.
13. **A.V. Yeganyan, A.S. Kuzanyan, V.N. Stathopoulos.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **51**, 61, (2016).
14. **A.V. Yeganyan, E.P. Kokanyan, K.L. Hovhannesian, T.I. Butaeva, L.E. Ovsepyan.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **53**, 152 (2018).
15. **S. Rech, H. Jantoljak, C. Thomsen.** Phys. Rev., **V. 61**, p.13389, (2000).
16. **Р.А. Браже, А.И. Кочаев, Р.М. Мефтахундинов.** Графены и их физические свойства, УлГТУ, 2016.
17. **Y. Xie, Z. Xu, Z. Cheng, N. Hashemi, C. Deng and X. Wang.** Nanoscale «Royal Society of chemistry», Issue 22, 10101, (2015).

ԳՐԱՖԵՆԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԸՆԴԱՐՁԱԿՄԱՆ ԳՈՐԾԱԿՑԻ ԳՆԱՀԱՏՈՒՄԸ
100-700°Կ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա.Վ. ԵԳԱՆՅԱՆ, Է.Պ. ԿՈԿԱՆՅԱՆ, Ն.Է. ԿՈԿԱՆՅԱՆ,
Մ. ԱՅԼԵՐԻ, Տ. ԱՈՒԲԵՐՏ

Ներկա աշխատանքում 3D համակարգերի անալոգիայով, քվազիհարմոնիկ մոտավորությամբ և մեծությունների չափայնությունների վերլուծությունների արդյունքում ստացվել է արտահայտություն, որը հնարավորություն է տալիս գնահատելու միաշերտ գրաֆենի (2D համակարգ) ջերմային ընդարձակման գծային գործակիցը սենյակային ջերմաստիճաններին մոտ ջերմաստիճաններում: Ցույց է տրված, որ սենյակային ջերմաստիճանում գրաֆենի ջերմային ընդարձակման գործակցի որոշման այլ մեթոդներով (մոլեկուլյար դինամիկայի մեթոդ, Գրինի անհավասարակշիռ ֆունկցիայի մոտավորության կիրառման մեթոդ, որոնց հիման վրա ստացված արժեքները փորձում չափված արժեքից տարբերվում են առնվազն 7%-ով) հաշված արժեքների հետ համեմատած նշված արտահայտությամբ գնահատված արժեքն ունի մոտ 5 անգամ ավելի մեծ ճշտություն (չափված արժեքից տարբերվում է մոտ 1.4%-ով):

ESTIMATION OF THE THERMAL EXPANSION COEFFICIENT
OF GRAPHENE IN THE TEMPERATURE RANGE OF 100-700°K

A.V. YEGANYAN, E.P. KOKANYAN, N.E. KOKANYAN,
M.AILLERIE, T. AUBERT

In the quasiharmonic approximation, while analyzing the involved variables for their dimensionalities, in the present paper, by analogy with 3D-systems, an expression is derived that allows estimation of the linear thermal expansion coefficient for a single-layered graphene (a representative of a 2D-system) at about the room temperatures. It is shown that, as compared to other methods to evaluate the thermal expansion coefficient of graphene subject to room temperatures (say, molecular dynamics method or a method of approximation with the help of nonequilibrium Green's function, for which the obtained results differ from experimentally measured values at least by 7%), the accuracy of the value suggested by the mentioned expression is 5 times higher (discrepancy between the latter and the measured one does not exceed 1.4%).