

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Графен: методы получения и теплофизические свойства

А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков

Представлен обзор современного состояния исследований в области графена — двумерной гексагональной структуры, составленной из атомов углерода. Рассмотрены структурные особенности графена и основные методы его получения. Анализируются фоновые свойства графена и его характеристики, которые определяются этими свойствами. В частности, обсуждается проблема определения теплопроводности графена и последние экспериментальные и теоретические достижения в этом направлении. Обсуждаются проблемы стабильности двумерных кристаллических структур и размерные эффекты, которые проявляются в зависимости характеристик графена от его поперечных размеров. Анализируются методы моделирования, направленные на установление фоновых характеристик и коэффициента теплопроводности графена.

PACS numbers: 61.48. – c, 63.22.Rc, 65.80.Ck

DOI: 10.3367/UFNr.0181.201103a.0233

Содержание

1. Введение (233).
2. Структурные особенности графена (235).
 - 2.1. Структура границы графена. 2.2. Структурные дефекты графена. 2.3. Нарушения плоской структуры графена. 2.4. Одномерные углеродные цепочки. 2.5. Графеноксидная бумага.
3. Методы получения графена (238).
 - 3.1. Микромеханическое расслоение графита. 3.2. Жидкофазное расслоение графита. 3.3. Окисление графита. 3.4. Синтез графена методом химического осаждения паров. 3.5. Получение графена в электрической дуге. 3.6. Термическое разложение карбида кремния. 3.7. Эпитаксиальное выращивание графена на металлической поверхности.
4. Фоонные свойства графена (251).
 - 4.1. Фоонный спектр графена. 4.2. Решёточные свойства графена при конечной температуре.
5. Теплопроводность графена (255).
 - 5.1. Методы и результаты измерения теплопроводности графена. 5.2. Методы расчёта теплопроводности графена. 5.3. Результаты расчётов теплопроводности графена.
6. Заключение (266).
7. Список литературы (266).

1. Введение

Уже после того, как данная статья была принята к публикации в *УФН*, из Стокгольма пришло сообщение, что за новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена двум физикам российского происхождения К. Новоселову и А. Гейму была присуждена Нобелевская премия по физике за 2010 год. Эта новость ещё раз подтвердила актуальность исследований в области графена, затронутых в данном обзоре, и важное место, которое занимает графен в ряду новых физических объектов.

Графен представляет собой однослойную двумерную углеродную структуру, поверхность которой регулярным образом выложена правильными шестиугольниками со стороной 0,142 нм и атомами углерода в вершинах. Подобная структура является составляющим элементом кристаллического графита, в котором такие графеновые плоскости расположены на расстоянии примерно 3,4 нм друг от друга. В результате открытия сравнительно простого способа выделения индивидуального образца графена [1–4] в последние годы резко возрос интерес к получению, исследованию и практическому использованию графена. Этот интерес обусловлен в первую очередь уникальными физико-химическими свойствами графена, такими как высокая электро- и теплопроводность, зависимость электронных характеристик от наличия на поверхности графена присоединённых радикалов различной природы, регулируемая ширина запрещённой зоны, квантовый эффект Холла, чрезвычайно высокая подвижность носителей, высокая упругость и хорошие электромеханические характеристики. Указанные свойства чрезвычайно привлекательны с точки зрения возможного прикладного использования графена в качестве основы для новых наноматериалов с улучшенными механическими, электрическими и теплофизическими характеристиками, а также в качестве

А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник.
Российский научный центр "Курчатовский Институт"
пл. Курчатова 1, 123182 Москва, Российская Федерация
Тел./Факс (499) 196-99-78
E-mail: eletskaa@imp.kiae.ru
Д.Н. Красиков. "Кинтех Лаб",
пл. Курчатова 1, 123182 Москва, Российская Федерация

Статья поступила 27 мая 2010 г.,
после доработки 13 сентября 2010 г.

элемента нанoeлектронных устройств. Реализация этих перспектив станет возможной после проведения детальных исследований характеристик графена, а также в результате разработки надёжных и относительно недорогих методов синтеза этих экзотических структур. Данная статья содержит обзор работ, выполненных в последние годы и направленных на решение перечисленных задач.

Следует отметить, что открытие графена подстегнуло интерес исследователей, направивших свои усилия на изучение электронных свойств этого материала [1–6]. За короткий период, прошедший с момента открытия графена, число публикаций на эту тему превысило тысячу и продолжает возрастать ускоренными темпами. Достаточно полный обзор указанных публикаций выполнен авторами [7]. Более поздний обзор, содержащий наряду с описанием электронных свойств также краткий обзор методов синтеза графена и анализ перспектив его прикладного использования, представлен авторами работы [108]. Это позволяет нам не углубляться в вопросы, касающиеся электронных свойств графена, отсылая читателя к цитированному обзору и имеющимся там ссылкам.

Фундаментальная физическая проблема, возникающая в связи с открытием способов получения изолированного графена, связана с вопросом о возможности существования правильных двумерных кристаллических структур. Строгий термодинамический анализ, основанный на суммировании флуктуаций положений атомов в такой структуре [8–10], приводит к выводу о неустойчивости как одномерных, так и двумерных кристаллических структур. Этот вывод, подтверждённый результатами более поздних исследований [11, 12], на первый взгляд, противоречит самому факту существования графена. Однако указанные выше заключения о неустойчивости двумерных кристаллических образований получены при использовании ряда упрощающих предположений, к которым в первую очередь относятся гармоническое приближение и предположение об абсолютно плоской структуре двумерного кристалла. Похоже, что отказ от любого из перечисленных предположений снимает запрет на существование стабильных двумерных кристаллов. Об этом говорят, в частности, результаты эксперимента [13], в котором обнаружена тенденция свободно подвешенного графена образовывать волнистую структуру. По-видимому, сформулированный выше запрет не действует в отношении подобной неплоской структуры. Результаты цитированного эксперимента находятся в качественном соответствии с расчётами [14], выполненными методом молекулярной динамики и также указывающими на волнистую структуру поверхности графена. Влияние ангармонизма на термодинамическую устойчивость двумерных кристаллических мембран атомарной толщины детально обсуждается в работах [15–17], где делается вывод о том, что учёт ангармонизма снимает запрет на существование двумерных кристаллов. Следует отметить, что полная ясность в данном вопросе до сих пор не достигнута, и можно надеяться, что проводимые во многих лабораториях активные экспериментальные исследования и *ab initio* расчёты приведут к пониманию природы устойчивости двумерных кристаллов, наиболее ярким представителем которых является графен.

Среди многих замечательных свойств графена следует выделить его аномально высокую теплопровод-

ность. Согласно измерениям [18] и последовательным численным расчётам [19], коэффициент теплопроводности графена находится в диапазоне между 3500 и 5500 Вт м⁻¹ К⁻¹, что составляет рекордное значение среди всех известных материалов. Графен, теплопроводность которого имеет фононную природу, является уникальным объектом для изучения этого явления, поскольку процессы, происходящие в столь миниатюрных системах, можно с достаточно высокой точностью моделировать на основании первых принципов. Тем самым открывается возможность научного разрешения одного из парадоксов физики твёрдого тела, известного ещё с 1930-х годов. Этот парадокс связан с монотонно возрастающей зависимостью коэффициента фононной теплопроводности бездефектного кристалла от его размера, что обусловлено увеличением числа фононных степеней свободы по мере увеличения размеров объекта. Открытие графена и развитие методов измерения его физических характеристик, включая теплопроводность, с одной стороны, и стремительный рост вычислительных возможностей исследования материалов на атомном уровне, с другой стороны, позволяет на примере графена установить факторы, ограничивающие теплопроводность правильных двумерных структур.

Ещё одна проблема, возникающая в связи с исследованием теплопроводности графена, связана с зависимостью этого параметра от числа слоёв графена, наложенных друг на друга. Теплопроводность индивидуального графена более чем вдвое превышает значение этого параметра для кристаллического графита (≈ 2000 Вт м⁻¹ К⁻¹). Тем самым оказывается, что коэффициент теплопроводности плёнки, составленной из некоторого количества графеновых слоёв, должен уменьшаться по мере увеличения числа слоёв. Это связано с дополнительным каналом рассеяния фононов, обусловленным взаимодействием между соседними слоями в плёнке. Экспериментальное исследование характера зависимости коэффициента теплопроводности от числа графеновых слоёв [138] позволяет пролить свет на характер распространения фононов в двумерной среде.

Следует добавить, что графен, обладающий рекордным значением коэффициента теплопроводности, рассматривается в качестве основы материалов для нанoeлектроники будущего. Реализация огромного потенциала прикладного использования, заложенного в графене, возможна лишь в результате разработки простых и сравнительно недорогих методов получения этих материалов в макроскопических количествах с желаемыми характеристиками. На протяжении нескольких лет, прошедших с момента открытия первого метода выделения графена, основанного на механическом расщеплении графитовых слоёв [1–4], усилия многих исследовательских лабораторий были направлены на развитие новых, более эффективных подходов к решению данной задачи. Это привело к разработке ряда новых технологических подходов к выделению и очистке графена, причём ценность этих технологий выходит за рамки решения конкретной практической задачи. Продвижение в данном направлении стимулировало не только развитие новых подходов к получению графена, но также разработку измерительных методик, позволяющих контролировать процедуру выращивания этого материала и следить за его параметрами в процессе синтеза.

Всё сказанное выше позволяет рассматривать тематику, связанную с получением и исследованием физико-химических свойств графена, как новое интересное направление химической физики, представляющее как фундаментальный, так и прикладной интерес. В данной статье отражены основные тенденции развития этого направления, связанные с исследованием структуры графена, разработкой методов его получения, а также с изучением физико-химических свойств и, в частности, механизмов переноса тепла в таких структурах.

2. Структурные особенности графена

2.1. Структура границы графена

Листы графена бесконечного размера, не содержащие дефектов, неотличимы друг от друга. Реальные образцы графена имеют, разумеется, конечные размеры и отличаются друг от друга не только размерами, но также структурой границ. Эти отличия заметно влияют на характеристики графена и, в частности, на его электронные и транспортные свойства. Иногда по аналогии с однослойными углеродными нанотрубками (УНТ) для характеристики структуры границы графена используется угол хиральности, который определяется как угол ориентации линии границы графена относительно линии, составленной из шестиугольников, стоящими на вершинах и граничащими друг с другом. Это свойство графена иллюстрируется на рис. 1 [21], где показаны фрагменты образцов графена с различной структурой границы. Среди таких структур выделяются зигзагообразная (zig-zag) и кресельная (armchair) структуры, для которых угол хиральности составляет 0° и 30° соответственно. Возможны также и промежуточные структуры, для которых угол хиральности находится в интервале между указанными значениями. Индивидуальный графен может обладать границами различной структуры, как это показано на рис. 1 справа. Для определения структуры границ графена используется спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) [21]. Структура границы графена определяет анизотропию его транспортных характеристик, что обусловлено различием в значениях постоянной решётки в различных направлениях.

2.2. Структурные дефекты графена

Трудно надеяться на то, что графен достаточно большого размера будет иметь совершенную структуру.

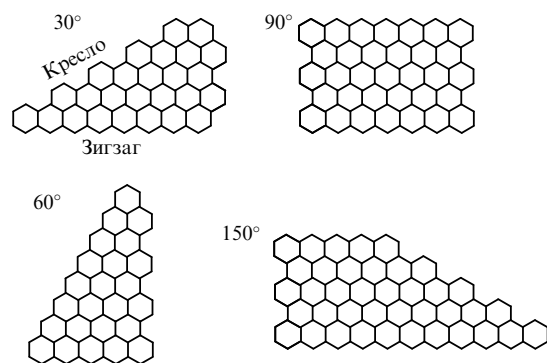


Рис. 1. Иллюстрация типов хиральности границ графенового листа и различных структур графена [21].

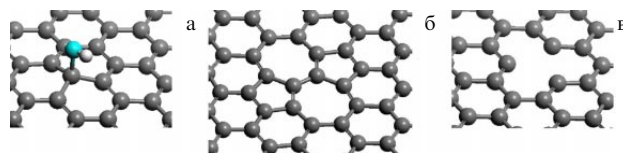


Рис. 2. Структурные дефекты графенового листа: (а) фрагмент графена с присоединённым радикалом OH; (б) дефект Стоуна–Уэльса; (в) вакансионный дефект.

Обычно, в зависимости от метода синтеза, температуры и других условий, поверхность графена содержит структурные дефекты, наличие которых отражается на его механических, электронных и транспортных характеристиках. Структурные дефекты изменяют электронный и фононный спектр графена, являясь центрами рассеяния для фононов и электронов, так что их наличие сказывается на транспортных характеристиках графена. На рисунке 2 представлены наиболее существенные типы структурных дефектов графена. Вакансионный дефект соответствует отсутствию атома углерода в гексагональной решётке графена. Дефекты Стоуна–Уэльса соответствуют замене пары шестиугольников парой пятиугольника–семиугольника. Адсорбатный дефект образуется в результате присоединения атома, радикала или функциональной группы к поверхности графена. Поскольку все перечисленные дефекты приводят, как правило, к изменению расстояний между атомами в гексагональной ячейке графена, то это зачастую вызывает искажение его плоской структуры.

Наряду с дефектами, показанными на рис. 2, в образцах графена могут существовать дефекты, образованные в результате изотопического либо химического замещения атомов углерода в структуре, а также дефекты дислокационного типа, которые проявляются в смещении фрагментов графенового слоя друг относительно друга. Наличие указанных дефектов также влияет на транспортные характеристики графена.

2.3. Нарушения плоской структуры графена

Как уже упоминалось во введении, плоские двумерные кристаллические структуры неустойчивы относительно поперечных колебаний [9–12]. Существование стабильных листов графена, противоречащее этому заключению, может быть объяснено тем, что в равновесном состоянии поверхность графена является не плоской, а волнообразной [13, 14]. Данное предположение подтверждается результатами ряда экспериментов, выполненных в последнее время, а также модельными численными расчётами. Указанные публикации вкратце рассмотрены ниже.

Убедительные экспериментальные доказательства нарушения плоской структуры графена, подвешенного между двумя опорами, представлены авторами работ [13, 22]. Образцы графена были получены методом микромеханического расщепления кристаллического графита, описанным в разделе 3.1. Образцы помещались на плёнку SiO_2 толщиной 300 нм, покрывающую кремниевую подложку, и характеризовались с помощью оптического или сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). На поверхность плёнки, покрытую графеновыми листами, методом электронно-лучевой литографии и термического осаждения наносилась металличе-

ская сетка, состоящая из полосок хрома толщиной 3 нм и полосок золота толщиной 100 нм, разделённых расстоянием от 400 до 1000 нм. После этого подложка в области нахождения графена подвергалась химическому травлению, в результате которого оставались листы графена, подвешенные на металлической сетке. Эти образцы с поперечным размером подвешенных листов графена в несколько микрометров исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Число слоёв в образцах подвешенного графена определялось на основании наблюдений в ПЭМ при различных углах ориентации электронного пучка по отношению к поверхности графена. Результаты таких измерений указывают на отклонения структуры поверхности подвешенного графена от плоской, что проявляется в уширении брэгговских дифракционных пиков, наблюдаемых при фиксированном угле ориентации. Обработка результатов дифракционных измерений показывает, что среднеквадратичное отклонение угла ориентации поверхности однослойного графена от нуля составляет 5° , в то время как для двухслойного графена отклонение составляет $\sim 2^\circ$. Характерный размер области, превышение которого сопровождается нарушением плоской структуры поверхности графена, оценивается значением 15 нм. Характерная высота "морщин" на графеновой поверхности составляет, согласно измерениям, около 1 нм.

Волнообразная структура поверхности графена наблюдалась также авторами работы [23], которые использовали для этой цели СЭМ в сочетании с атомным силовым микроскопом (АСМ). Образцы графена шириной от 0,5 до 20 мкм и толщиной от 0,35 до ~ 16 нм подвешивались в виде мостика над продольным углублением в подложке Si/SiO₂. Типичные результаты измерений, выполненных с помощью АСМ, показаны на рис. 3. Как видно, поверхность графена содержит волнообразные продольные неоднородности, ориентированные перпендикулярно направлению продольного углубления в подложке. Согласно результатам измерений для пятидесяти различных образцов период этих неоднородностей изменяется от 0,37 до 5 мкм, а амплитуда находится в диапазоне 0,7–30 нм.

Важной особенностью поверхности подвешенного графена, обнаруженной в результате измерений [23], является зависимость амплитуды и поперечного размера неоднородностей от температуры. Так, при нагреве образцов подвешенного графена до 700 К наблюдалось либо увеличение амплитуды и длины волны этих неоднородностей, либо сморщивание поверхности графена

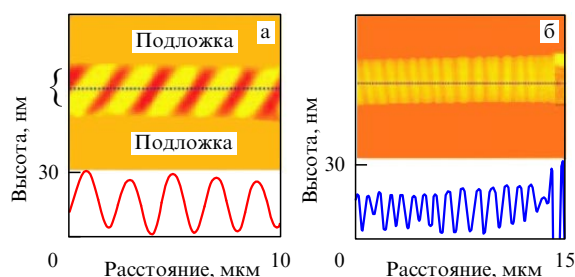


Рис. 3. Результаты исследования структуры двух графеновых листов, подвешенных над углублением в подложке Si/SiO₂ [23]. Скобкой слева отмечены границы углубления. Сверху: топографическое изображение графена; внизу: зависимость высоты листа от продольной координаты, восстановленная на основе измерений АСМ.

"в гармошку". Сморщивание сопровождается проседанием некоторых образцов графена в направлении дна углубления. Описанные выше поверхностные неоднородности графеновых листов практически полностью исчезают в результате нагрева образцов до температур 450–600 К. Однако при охлаждении до комнатной температуры эти неоднородности возникают вновь, при этом амплитуда морщин оказывается существенно выше, чем в исходных образцах. Наряду с поперечными, на поверхности образцов графена наблюдаются продольные морщины, а также провисание графена внутрь углубления. Причиной такого поведения может оказаться различие в коэффициентах теплового расширения (КТР) материала подложки (кремний) и графена. Вопрос о КТР для графена детально обсуждается ниже.

Следует отметить, что, в соответствии с результатами экспериментальной работы [24], различие в коэффициентах термического расширения графена и подложки может быть единственной причиной нарушения плоской структуры графена. Для исследования этого механизма авторами работы [24] использовалась спектроскопия КР в сочетании с атомной силовой микроскопией. Образцы графена шириной от 0,5 до 20 мкм и толщиной от 0,35 до 2 нм, полученные методом механического расщепления графита и состоящие из одного или нескольких слоёв, помещались в виде мостика над продольным углублением в подложке Si/SiO₂ шириной 3 мкм. Эти образцы исследовались при атмосферном давлении с помощью микро-КР спектрометра с пространственным разрешением 0,5 мкм в условиях изменяющейся температуры. Наряду с измерением спектра КР образцы подвешенного графена изучались также с помощью АСМ. Согласно наблюдениям, исходный образец имеет практически плоскую структуру. Небольшой сдвиг пика КР, $\Delta\omega_G = 25 \text{ см}^{-1}$, между подвешенной частью графена и участком, контактирующим с поверхностью подложки, указывает на механическое напряжение, которое испытывает подвешенный фрагмент. В результате циклического изменения температуры в диапазоне между 300 и 700 К положение пика КР, соответствующего участку графена, находящемуся в контакте с подложкой, ещё более смещается, в то время как положение пика, соответствующего подвешенному фрагменту графена, остаётся неизменным. Кроме того, в результате циклического изменения температуры на поверхности подвешенного графена возникают периодические складки высотой до 5,2 нм и со средним шагом около 0,26 мкм. Причиной такого поведения, безусловно, является различие в значениях КТР для графена и подложки и, в частности, отрицательное значение КТР для графена.

Обнаруженную в цитированной работе [24] плоскую структуру поверхности исходного образца графена, подвешенного над углублением в подложке, вряд ли можно рассматривать в качестве демонстрации термодинамической стабильности такой структуры, поскольку в данном случае графен подвержен воздействию растягивающей силы со стороны опоры и не может считаться свободным.

2.4. Одномерные углеродные цепочки

Открытие графена подстегнуло фантазию исследователей, ищущих возможности получения и исследования новых углеродных структур. Естественным шагом на

этом пути является переход от двумерных объектов, каковыми являются листы графена, к одномерным системам, представляющим собой протяжённую цепочку из атомов углерода, соединённых между собой химической связью. До сих пор подобные объекты изучались лишь теоретически, поскольку не существовало ни эффективного способа их синтеза, ни достаточно надёжных подходов к экспериментальному подтверждению такого синтеза. Решение описанной проблемы удалось получить недавно благодаря эффективному использованию электронной микроскопии [25]. В качестве исходного материала использовались графеновые хлопья, содержащие от 4 до 20 слоёв. Такие хлопья являются побочным продуктом синтеза углеродных нанотрубок электродуговым методом. Суспензия небольшого количества сажи, содержащей подобные хлопья, в этаноле подвергалась ультразвуковой обработке (УЗО) с целью отделения листов графена друг от друга. Капля полученной жидкости наносилась на углеродную сетку, которая помещалась в камеру ПЭМ для наблюдений и манипуляций. Листы графена, находящиеся на сетке, облучались сфокусированным электронным пучком с энергией от 80 до 120 кэВ при плотности тока около 100 А см^{-2} , что приводило к частичному разрушению двумерной структуры графена и образованию узких графеновых нанополосок (ГНП). Во избежание полного разрушения ГНП их дальнейшая обработка проводилась при пониженном значении плотности электронного тока в пучке (около 4 А см^{-2}).

Как показывают наблюдения, выполненные с помощью ПЭМ высокого разрешения, результатом такого воздействия является образование цепочек шириной в один либо два атома углерода. Детальное изучение динамики формирования цепочек под воздействием электронного облучения показывает, что на первой стадии процесса на поверхности образцов графена образуются отверстия, разделённые перешейком шириной около 1,7 нм, что соответствует графеновой полоске шириной в 6–7 атомов углерода. Дальнейшее облучение сопровождается уменьшением ширины полосок и в некоторых случаях приводит к образованию одномерных цепочек углерода. Одна из таких цепочек имеет длину 2,1 нм, что соответствует 16 атомам углерода, и ведёт себя подобно упругой струне. Контакт между концом цепочки и краем соседнего графена нестабилен, так что цепочка мигрирует вдоль поверхности графена дискретными скачками, длина которых соответствует расстоянию между атомами углерода. Такая цепочка выдерживает облучение электронным пучком с энергией 120 кэВ и плотностью тока 4 А см^{-2} в течение примерно 100 с, после чего разрушается.

Результаты квантово-химических расчётов, выполненных на основании теории функционала плотности (DFT), указывают на зависимость длины межатомных связей в углеродной цепочке от координаты. Эта зависимость проявляется, в частности, в структуре (рис. 4), которая представляет собой две графеновые плоскости, соединённые углеродной цепочкой. Возрастание длины межатомной связи по мере приближения к краю цепочки объясняет тот факт, что наблюдаемое в эксперименте разрушение углеродной цепочки под действием электронного облучения происходит не в центральной области, а вблизи концов. Структура, изображённая на рисунке, может рассматриваться как иллюстрация

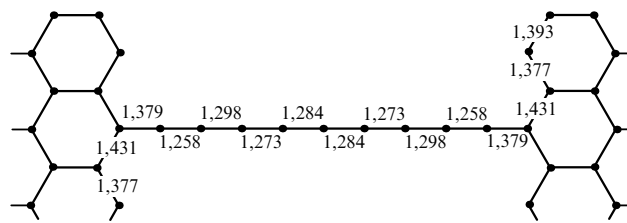


Рис. 4. Результаты квантово-химических расчётов длин межатомных связей для структуры из двух графеновых плоскостей, соединённых одномерной углеродной цепочкой. Длины связей указаны в ангстремах [25].

возможного применения одномерных углеродных цепочек, которые могут служить соединительными элементами в наносхемах, содержащих листы графена.

2.5. Графенокисидная бумага

Одно из направлений прикладного использования графена связано с разработкой и созданием графеновой бумаги, которая состоит из нескольких листов графена. В зависимости от условий получения графеновая бумага может содержать заметное количество воды (графенокисидная бумага). К настоящему времени известно, что графенокисидная бумага состоит из неповреждённых графитовых областей с вкраплениями sp^3 -гибридизированных атомов углерода, содержащими гидроксильные и эпоксидные функциональные группы на верхней и нижней поверхностях каждого листа, и sp^2 -гибридизированного углерода, содержащего карбоксильные и карбонильные группы, главным образом, на краях листа.

Имеется множество работ, посвящённых исследованиям свойств как чистого графена [27, 28] (включая многослойные системы [26, 29–32]), так и оксида графита [33–36]. В экспериментах с использованием различных методов установлено, что графенокисидная бумага содержит различное количество третичных групп $C-OH$, эфирных групп $C-O-C$, двойные связи $>C=C<$, так же как енольные и кетонные группы. Например, линии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{13}C в [37] свидетельствуют о наличии групп $C-OH$, $C-O-C$, и $>C=C<$ в объёме материала (содержание воды составляло приблизительно 8–15 % при комнатной температуре). Концентрация изолированных двойных связей $C=C$, вероятно, очень низка, поскольку они легко окисляются, и меняется в зависимости от степени окисления графенокисидной бумаги.

В диапазоне температур 123–473 К характер спектров инфракрасного (ИК) поглощения практически не зависит от температуры [37], но при 473 К интенсивность линии воды резко уменьшается до 1/20 исходной интенсивности. Это указывает на удаление молекул воды, сопровождающееся нарушением структуры графенокисидной бумаги. Рентгенодифракционные исследования (РД) также показывают [69], что в результате высокотемпературной обработки, включающей удаление внедрённых молекул воды, структура графенокисидной бумаги становится значительно менее упорядоченной.

Основываясь на результатах ЯМР-исследований, в [62] была построена структурная модель графенокисидной бумаги, в соответствии с которой графенокисидная бумага состоит из ароматических "островков" переменного размера, которые не окислены и отделены друг от друга алифатическими 6-координированными кольцами,



Рис. 5. Схематическое представление кристаллической структуры графена и его производных: (а) графен; (б) графан; (в) слой графенокисидной бумаги после восстановления.

содержащими группы $\text{C}-\text{OH}$, а также эпоксидные группы и двойные связи. Такая модель указывает только на химическую возможность соединения, а не на ориентацию функциональных групп в пространстве. Гидроксильные группы перпендикулярны плоскости графита, в то время как межплоскостной объём содержит также молекулы воды. Ароматические соединения, двойные связи и эпоксидные группы располагаются почти в плоскости углеродной сетки. Только углерод, присоединённый к группам OH , образует несколько искажённую тетраэдрическую конфигурацию, которая проявляется в некоторой деформации слоёв. Функциональные группы лежат выше и ниже углеродной сетки, формируя слой кислородных атомов переменной концентрации.

Структурные исследования графенокисидной бумаги были проведены в работе [38] с использованием методов спектроскопии КР и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Наблюдаемый синий сдвиг G -полосы спектра КР (пик G даёт мода E_{2g} , соответствующая симметричным колебаниям растяжения-сжатия sp^2 -связей) по сравнению с графитом нашёл своё качественное объяснение в рамках расчётов, выполненных на основании DFT в приближении плоских волн. Сравнение измеренных и рассчитанных спектров привело к заключению, что причиной сдвига является чередующаяся картина одиночных/двойных углеродных связей внутри sp^2 -гибридизованных лент, с атомами углерода в состоянии sp^3 -гибридизации на краях зигзагообразной углеродной ленты (рис. 5в).

В результате присоединения атомарного водорода к каждой стороне чистой графеновой решётки образуется графан [39] (рис. 5б), в котором характер гибридизации углеродных атомов изменяется от sp^2 к sp^3 . Это сопровождается удалением проводящей r -зоны и открытием запрещённой зоны, в результате чего хорошо проводящий полуметалл с нулевым перекрытием преобразуется в изолятор [40]. Наблюдения с помощью ПЭМ показывают, что полученный графан прозрачен и сохраняет гексагональную структуру, однако постоянная решётки в такой структуре примерно на 5 % меньше, чем в графене (2,46 Å). При этом сжатие решётки не является однородным, и отдельные части мембраны показывают локальные различия в периодичности. Реакция с водородом обратима, так что в результате отжига могут быть восстановлены исходное металлическое состояние, параметр решётки и даже квантовый эффект Холла.

Расчёты, выполненные на основании DFT, позволили получить оптимизированные структуры оксида графита [35] для различных степеней покрытия кислородом и гидроксильными группами. Получены также значения концентраций этих радикалов, соответствующие мини-

муму полной энергии. Предложенная модель описывает хорошо известные экспериментальные результаты. Продemonстрировано, в частности, что 100 %-ное покрытие графенокисидной бумаги энергетически менее выгодно, чем 75 %-ное. Кроме того, показано, что в случае 25 %-ного покрытия функционализация одновременно атомами кислорода и гидроксильными группами энергетически более выгодна, чем одними гидроксильными группами. Расчёты показывают также, что восстановление покрытия графенокисидной бумаги с 75 % до 6,25 % (отношение $\text{C}:\text{O}$ равно 16:1) происходит сравнительно легко, но дальнейшее восстановление значительно затруднено. Электрические свойства графенокисидной бумаги определяются степенью покрытия: при степени покрытия свыше 25 % такой материал является изолятором, в то время как при меньших покрытиях он проводит электричество.

3. Методы получения графена

Опыт работы с наноструктурами показывает, что физические характеристики подобных объектов весьма чувствительны не только к методу их получения, но также к конкретным условиям синтеза. Подобная особенность в значительной степени присуща также графену. Она проявляется, в частности, в весьма существенном разбросе (2–3 порядка величины) результатов измерений коэффициента теплопроводности образцов, синтезированных в различных условиях. В связи с этим представляется целесообразным, прежде чем перейти к изложению материала, касающегося теплопроводности графена, детально рассмотреть и обсудить наиболее распространённые методы синтеза этого материала, с тем чтобы читатель получил представление о технических трудностях, с которыми сталкивается экспериментатор, работающий с образцами нанометровых размеров.

За несколько лет, прошедших после первой публикации о получении и исследовании индивидуальных образцов графена, было разработано так много разнообразных подходов к синтезу этого материала, что приходится удивляться тому, что графен не был обнаружен на много десятилетий раньше. В качестве объяснения этой загадки можно отметить, что при получении графена наиболее трудной стадией является не столько синтез образцов, сколько идентификация и установление их основных параметров (размеры, число слоёв). Как отмечают сами авторы пионерских работ [1–4], в которых сообщается о первых удачных попытках получения и наблюдения индивидуальных образцов графена, успех этих работ стал возможным благодаря тому, что графен, помещённый на кремниевую подложку, покрытую слоем SiO_2 , тщательно подобранной толщины, оказывается видимым с помощью оптического микроскопа. Возникающая при этом интерференционная картина отличается от изображения пустой подложки, что позволяет идентифицировать графен путём сравнения микроизображений [2, 4]. При этом обращается внимание на строгие требования к толщине оксидного слоя — при изменении этого параметра в пределах 5 % графен становится абсолютно невидимым. Дальнейшие исследования показали, что наряду с оптической микроскопией для надёжной идентификации графена может использоваться также спектроскопия КР. Учитывая важность экспериментальных методик для развития

исследований в области графена, представленное ниже рассмотрение способов получения графена сопровождается детальным описанием методик его экспериментального исследования.

3.1. Микромеханическое расслоение графита

Впервые образцы графена были выделены в результате микромеханического расщепления кристаллического графита [1–4]. Согласно этому подходу, графеновые листы отделяются от кристаллического графита либо в результате трения небольших кристалликов графита друг о друга, либо с помощью липкой ленты, последующее растворение которой в кислоте приводит к получению индивидуальных графеновых слоёв. Исследования показывают, что подобный подход позволяет выделять однослойные листы графена, обладающие упорядоченной структурой и имеющие порядка 10 мкм в ширину и порядка 100 мкм в длину.

Основная проблема, возникающая при получении листов графена микромеханическим методом, связана с трудностью их идентификации. Процедура микромеханического отделения листов графена от кристаллического графита напоминает процесс написания текста с помощью карандаша [4]. При этом в результате микромеханического воздействия образуется значительное количество фрагментов, представляющих собой образцы графена с различным числом слоёв (от одного до сотни). Доля однослойных образцов в этом конгломерате относительно невелика, так что основная трудность рассматриваемого метода синтеза связана с обнаружением таких однослойных образцов. Для идентификации подобных объектов непригодны стандартные методы наблюдения, основанные на использовании сканирующей зондовой микроскопии, которая не позволяет определить число слоёв многослойной структуры. Решающим фактором, позволившим существенно продвинуться на пути получения и идентификации образцов однослойного графена, стало использование оптического микроскопа. Наблюдения показывают [1–4], что однослойный графен, помещённый на подложку кремния, покрытую тонким слоем SiO_2 , создаёт интерференционную картину, которая является однозначным свидетельством существования графена. Возможность получения подобной картины весьма чувствительна как к толщине оксидного слоя, так и к степени очистки его поверхности. Так, использование подложки с оксидным слоем толщиной не 300, а 315 нм приводит к полному исчезновению интерференционной картины. Отметим, что в дальнейшем в качестве эффективного метода экспериментального исследования графена хорошо себя зарекомендовал метод КР [21], позволяющий определять не только число слоёв, но также взаимное расположение слоёв в графеновой структуре.

3.2. Жидкофазное расслоение графита

Простейший способ расслоения графита на отдельные графеновые листы основан на использовании поверхностно-активных органических жидкостей. Подобный подход использует слоистую структуру кристаллического графита, благодаря которой возможно проникновение атомов или молекул различной природы в пространство между слоями [41]. Это приводит к увеличению расстояния между слоями и соответственно к снижению энергии взаимодействия между ними. В ре-

зультате оказывается возможным разделение графитовых слоёв при механическом воздействии на них. Отметим, что подобный подход хорошо себя зарекомендовал при решении проблемы отделения углеродных нанотрубок [42–46], которые обычно образуются в виде плотноупакованных жгутов, нуждающихся в процедуре разделения. В этом случае в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) использовался N-полиметилпирролидон (NMP), который характеризуется высокой энергией взаимодействия с графеновыми слоями.

Длительная ультразвуковая обработка или (и) центрифугирование мелкодисперсного графита в поверхностно-активной жидкости приводит к образованию суспензии, содержащей подвешенные однослойные листы графена, а также образцы графена, состоящие из небольшого числа слоёв. Термодинамически такая возможность обусловлена более высокой энергией взаимодействия ПАВ с поверхностью графенового листа, чем энергия взаимодействия соседних слоёв друг с другом. Удачным примером разделения графеновых слоёв с помощью ПАВ может служить работа [47], в которой в качестве исходного материала использовался графитовый порошок, просеянный через тонкое сито. Суспензия, образуемая в результате введения этого порошка в NMP, подвергалась УЗО, что приводило к образованию однородной жидкости серого цвета, содержащей макроскопические частицы, видимые невооружённым глазом. После удаления таких частиц с помощью центрифугирования образуется однородная тёмная суспензия, сохраняющая свои свойства в течение пяти месяцев после изготовления. Наряду с NMP, в качестве ПАВ успешно использовались такие соединения, как N,N-диметилацетамид (DMA), g-бутиролактон (GBL) и 1,3-диметил-2-имидазолидинон (DMEU), хорошо себя зарекомендовавшие для разделения углеродных нанотрубок.

Листы графена, которые содержатся в суспензиях, полученных вышеописанным способом, исследовались с помощью ПЭМ. С этой целью капля суспензии наносилась на отверстие в углеродной сетке. Наблюдения указывают на существование трёх типов объектов. Прежде всего, это плоские однослойные графеновые листы. Наблюдались также изогнутые графеновые листы. Наконец, можно было видеть двухслойные и многослойные образцы графена. Поперечные размеры этих объектов во всех случаях составляли несколько микрометров. В некоторых случаях концы графеновых листов проявляли тенденцию к сворачиванию или изгибу.

Для определения числа слоёв в образцах графена использовался метод дифракции медленных электронов (ДМЭ). Согласно этому методу, отношение интенсивностей дифракционных пиков $\{1100\}$ и $\{2110\}$, $I_{(1100)}/I_{(2110)}$, несёт информацию о числе слоёв. Статистическая обработка дифракционных картин для большого числа образцов [22] позволяет получить распределение образцов графеновых листов по числу слоёв, представленное в виде гистограммы. Бимодальный характер распределения с пиками $I_{(1100)}/I_{(2110)} \sim 0,35$ и $\sim 1,5$ указывает на наличие двухслойных и однослойных образцов графена [22]. При этом доля однослойных листов графена в суспензии составляет примерно 28 %, что соответствует массовой доле ~ 12 % и полному выходу листов однослойного графена (отношение массы однослойных листов к полной массе исходного графитового порошка) ~ 1 %. Факт идентификации однослойных листов гра-

фена подтверждается совпадением измеренных значений отношений интенсивностей с результатами ранних измерений [22] $I_{(1100)}/I_{(2110)} \sim 0,4$ для двухслойных листов графена и $I_{(1100)}/I_{(2110)} \sim 1,4$ для однослойных, а также с результатами измерений методом КР.

Сравнение спектров КР графеновых листов с соответствующими спектрами кристаллического графита показывает, что в результате процедуры разделения графеновых листов их структура не подвергается сколь угодно существенным искажениям. Особенностей, указывающих на появление в структуре окисленных атомов углерода, не наблюдается. Аналогичный вывод делается также на основании результатов исследования образцов методами рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и ИК-спектроскопии. Однако из результатов измерений методом РФЭС следует вывод о наличии в образцах некоторого остаточного количества ПАВ (на уровне 10 % по массе). Эта примесь не удаляется ни после просушки образцов при комнатной температуре и остаточном давлении около 10^{-3} торр, ни в результате вакуумного отжига при 400°C . Проводимость полученных графеновых плёнок составила величину $\sim 6500 \text{ См м}^{-1}$, близкую к соответствующему значению для окисленного графена, а измеренное значение прозрачности — около 42 %.

Ещё один подход к проблеме жидкофазного расслоения кристаллического графита продемонстрирован в работе [68]: авторы получили качественные листы графена, используя как исходный материал мелкодисперсный порошок графита, который подвергается кратковременной (1 мин) термообработке при 1000°C . Затем смесь, содержащая 10 мг порошка и микрокристаллический NaCl, подвергается дальнейшему измельчению, что приводит к образованию серого порошка. Для выделения из полученной смеси микрокристаллического графита порошок заливался водой и фильтровался. Осадок на фильтре обрабатывался в течение суток дымящейся серной кислотой, содержащей около 20 % свободного SO_3 . После удаления кислоты с помощью фильтрации образец помещался в 40 %-ный водный раствор гидроокиси тетрабутилалюминия (ТВА) (130 мл), содержащий 10 мл N,N-диметилформамида (DMF), и в течение 5 мин подвергался УЗО. Полученная суспензия в течение трёх суток выдерживалась при комнатной температуре с тем, чтобы дать возможность молекулам ТВА полностью проникнуть в межслойное пространство кристаллов графита. Затем 5 мл такой суспензии смешивалось с 15 мг 1,2-distearoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine-N-[methoxy(polyethyleneglycol)-5000] (DSPE-mPEG) и в течение часа подвергалось УЗО, что приводило к образованию однородной суспензии. После центрифугирования этой суспензии в течение 3 мин получался материал, содержащий преимущественно однослойные графеновые листы. Исследование этого материала, осаждённого из суспензии на подложку, с помощью АСМ показало, что он содержит примерно 90 % однослойных графеновых листов различной формы и размера. Обработка изображений, полученных для сотен образцов, позволила установить, что средний поперечный размер графена составляет $\sim 250 \text{ нм}$, а средняя высота над поверхностью подложки — 1 нм. Однослойные листы графена были изучены также с помощью ПЭМ и методом ДМЭ. Наблюдения показывают, что микроизображения этих объектов примерно такие же, какие наблюдались ранее в случае образцов графена, получен-

ных в результате микромеханического расслоения графита [1–4].

Для наблюдения образцов графена с помощью АСМ подложка из SiO_2 смачивалась в графеновой суспензии в течение 20 мин, после чего промывалась водой и просушивалась в потоке аргона. Затем подложка подвергалась кальцинированию при 350°C и отжигу в атмосфере H_2 при 800°C . Для измерения спектров ИК-поглощения использовался фурье-спектрометр. В этом случае объектом измерения служила прозрачная таблетка, приготовленная из смеси графена с микрокристалликами KBr в качестве фона. Исследование графеновых листов с помощью ПЭМ проводилось при ускоряющем напряжении 120 кВ. Для приготовления образцов капля графеновой суспензии наносилась на сетку из углеродной нити. При измерении РФЭС образцов графена использовалась линия Al (K_α). При этом размер облучаемого пятна составлял $150 \times 800 \text{ мкм}$. Для приготовления образца капля графеновой суспензии наносилась на кремниевую подложку и просушивалась. С целью сравнения наряду со спектрами РФЭС графена были получены также спектры окисленного графена (ОГ) и высокоориентированного пиролитического графита (НОРГ).

С целью измерения электрических характеристик образцы графеновых листов и (для сравнения) ОГ наносились на предварительно протравленную подложку $\text{SiO}_2/\text{p}^{++}\text{-Si}$ толщиной 500 нм. После кальцинирования при 350°C и отжига в водороде при 800°C , необходимых для удаления ПАВ, на подложку методом электронно-лучевой литографии наносились полоски из палладия (20 нм) или $\text{Ti}(1,5 \text{ нм})\text{Au}(20 \text{ нм})$, обеспечивающие контакты с графеновыми слоями. С целью улучшения контакта образцы отжигались в течение 15 мин в аргоне при 300°C . Суспензия графеновых листов в DMF использовалась для получения плёнок Ленгмюра–Блоджетт на основе стандартной методики.

Измерения электрических характеристик индивидуальных графеновых листов показывают, что типичное сопротивление листа шириной 100 нм при комнатной температуре находится в диапазоне 10–30 кОм. При этом значения сопротивления отожжённых и неотожжённых образцов примерно одинаковые, в то время как сопротивление ОГ в сотни раз превышает соответствующее значение для графена. В диапазоне температур от 50 до 300 К температурная зависимость сопротивления графена представляет собой монотонно спадающую функцию, которую можно аппроксимировать степенной зависимостью с показателем степени –2.

3.3. Окисление графита

Весьма эффективный подход к проблеме разделения графитовых слоёв основан на использовании химических окислителей [48]. Согласно этому подходу, при воздействии на графит сильных газообразных окислителей, к которым в первую очередь относятся кислород и галогены, происходит окисление внутренних слоёв графита. Это сопровождается увеличением межслойного расстояния в кристалле и соответственно снижением энергии взаимодействия между слоями. В результате облегчается возможность разделения графитовых слоёв в жидкой фазе, что позволяет синтезировать образцы оксида графена с поперечным размером порядка сотен микрометров [49–53]. Последующее восстановление графена из оксида производится также с использова-

нием химического воздействия. Так, листы ОГ, полученные в результате окисления графита в атмосфере кислорода, могут быть восстановлены в результате использования таких восстановителей, как гидразин, водород и т.п.

Процедура объёмного окисления графита, сопровождающаяся увеличением межслойного расстояния в кристалле, известна уже с начала XX века [54–61]. Степень окисления, а также химический состав образующихся при этом оксидов определяются условиями процесса, типом исходного материала (графита) и сортом реагентов [37, 62–65]. Исследования показывают, что обычно поверхность окисленных слоёв графита содержит гидроксильные и эпоксидные группы, в то время как края листов могут заканчиваться карбонильными и карбоксильными группами. Существенное влияние на структуру окисленного графита оказывает присутствие молекул воды, в результате которого межслойное расстояние в кристалле может возрасти от стандартного значения 0,34 нм до 1,2 нм [65]. Гидрофильность слоёв оксида графита даёт возможность их разделения в результате длительного перемешивания или ультразвукового воздействия на водную суспензию, содержащую мелкодисперсный ОГ [66, 67].

Среди различных подходов к окислению графита наибольшее распространение получил метод Хаммерса [57], основанный на использовании безводной смеси концентрированной серной кислоты, нитрата натрия и перманганата калия. Согласно работе [57], 100 г мелкодисперсного графитового порошка и 50 г нитрата натрия вводятся в 2,3 л технической серной кислоты и тщательно перемешиваются при температуре 0 °С. Затем, продолжая перемешивание, в суспензию медленно добавляют 300 г перманганата калия, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 20 °С. После этого в суспензии в течение 30 мин при температуре 35 °С проводится реакция окисления. Протекание реакции сопровождается увеличением объёма смеси и выделением пузырьков. По завершении реакции суспензия приобретает тестообразную структуру и серовато-коричневый цвет. Паста заливается 4,6 л воды при помешивании, что приводит к бурному газовыделению и повышению температуры до 98 °С. При этой температуре полученная суспензия выдерживается в течение 15 мин. По истечении указанного времени суспензия заливается 14 л тёплой воды, содержащей 3 % перекиси водорода, которая способствует восстановлению остатков перманганата калия и оксида марганца до бесцветного растворимого сульфата марганца. В результате обработки перекисью водорода суспензия приобретает ярко-жёлтый цвет. Фильтрация суспензии приводит к образованию жёлто-коричневой массы, многократное промывание которой в большом количестве тёплой воды позволяет избавиться практически от всех примесей и получить суспензию чистого оксида графита в воде. С целью обезвоживания материала используется центрифугирование с последующей вакуумной обработкой при 40 °С в присутствии фосфорного ангидрида P_2O_5 . Химический состав полученного оксида графита определялся на основании анализа продуктов сгорания материала. Измерения показывают, что материал содержит 47 % углерода, 28 % кислорода и 23 % воды. Имеются незначительные примеси золы (на уровне 2 %).

Слои оксида графена, содержащиеся в водной суспензии, обладают значительным отрицательным зарядом,

что обусловлено присоединением присутствующих в воде катионов. Это приводит к электростатическому отталкиванию графеновых слоёв в воде, которое облегчает их разделение и повышает стабильность суспензии.

Пользуясь указанными выше особенностями, авторы работы [52] продемонстрировали относительно простой подход к проблеме выделения образцов окисленного графена. Мелкодисперсный оксид графита, полученный с помощью модифицированного метода Хаммерса [58–61, 68], заливался водой повышенной степени очистки до образования коричневой суспензии, которая затем подвергалась диализу с целью полного удаления остатков солей и кислот. Концентрация суспензии составляла 0,05 % по массе. Расслоение оксида графита на ОГ происходило в результате УЗО суспензии в течение 30 мин. С целью удаления частиц оксида графита, не испытавших расслоения, суспензия в течение 30 мин подвергалась центрифугированию с частотой 3000 оборотов в минуту (радиус ротора составлял 14 см). С целью последующего восстановления графена из ОГ 5 мл суспензии смешивалось в ампуле с 5 мл воды, 5 мл 35 %-ного водного раствора гидразина и 35 мл 28 %-ного водного раствора аммиака. Массовое отношение гидразина к ОГ составляло 7 : 10. После тщательного перемешивания в течение нескольких минут ампула помещалась в водяную баню, где выдерживалась в течение часа при ~ 95 °С. Полученная таким образом суспензия, содержащая графеновые листы, использовалась далее для исследований и получения плёнки. По завершении процедуры восстановления остатки гидразина удалялись с помощью диализа. Для получения графеновой бумаги суспензия подвергалась фильтрации с использованием фильтра диаметром 47 мм с размером пор 0,2 мкм.

Полученные образцы листов графена, заполняющих суспензию, исследовались методами спектроскопии в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области в режиме поглощения и пропускания. В процессе восстановления графеновых листов их средний размер непрерывно измерялся с помощью анализатора частиц. Спектры отражения графеновых плёнок измерялись методом ИК фурье-спектроскопии. Для получения изображений листов графена использовался АСМ, работающий в режиме простукивания. Электропроводность плёнок измерялась четырёхконтактным методом с расстоянием между контактами около 1 мм. Механические испытания плёнок проводились при начальной нагрузке 0,001 Н и скорости её изменения 0,01 % мин⁻¹.

Исследования показывают, что стабильность суспензии весьма чувствительна к наличию остаточных примесей солей металла и кислот, которые часто присутствуют в исходном оксиде графита. Эти примеси могут нейтрализовать заряд графеновых слоёв, что приводит к ухудшению стабильности. С целью увеличения плотности заряда на графеновых листах к исходному реакционному раствору добавляется аммиак, присутствие которого повышает значение pH до 10. Летучий аммиак легко удаляется из образцов графена в процессе формирования плёнок или композитов. Повышению значения pH раствора способствует также избыточное содержание гидразина, который, однако, ограничен в применении в силу своей токсичности. Было установлено, что в процессе восстановления графеновые слои, находящиеся на границе вода/воздух, проявляют тенденцию к агрегации, которая приводит к образованию видимых чёрных

частиц на поверхности суспензии. Эта проблема легко преодолевается добавлением в суспензию несмешивающейся с водой жидкости, такой как минеральное масло, устраняющей границу раздела вода/воздух.

Процесс восстановления графена в ходе реакции с гидразином контролировался методом спектроскопии поглощения в УФ и видимой области. Измерения показывают, что в процессе реакции пик поглощения ОГ на $\lambda = 231$ нм постепенно смещается в красную сторону, достигая значения $\lambda = 270$ нм по завершении реакции, примерно через час после начала. Описанный подход к получению суспензии графена открывает простую возможность выделения индивидуальных образцов графена для исследования. Для этого достаточно нанести каплю суспензии на подложку и удалить жидкую фракцию путём просушивания. В отличие от бумаги, изготовленной из ОГ, графеновая бумага не может быть редиспергирована в воде в результате УЗО, что указывает на её хорошие водоотталкивающие свойства.

Описанный подход к получению водной суспензии, содержащей графеновые листы, был использован в дальнейшем авторами работы [69] при изготовлении плотного материала на основе графена (графеновой бумаги). С этой целью суспензия пропусклась через мембранный фильтр диаметром 47 мм с размером пор 0,2 мкм, после чего осадок снимался с фильтра и просушивался на воздухе. В зависимости от объёма суспензии, подлежащей фильтрации, толщина графеновой бумаги могла изменяться от нескольких десятков нанометров до 10 мкм. Типичная толщина исследуемых образцов составляла 6 мкм. Образцы бумаги в течение часа отжигались на воздухе при температуре ниже 220 °С либо в аргоне при температуре выше 220 °С. Таким же образом изготавливалась бумага из ОГ, которая использовалась для сравнения.

Термические свойства графеновой бумаги исследовались методом термогравиметрического анализа (ТГА). Согласно этому подходу, исследуемый образец располагается на аналитических весах, помещённых в термостат, через который дозируемым образом прокачивается воздух либо кислород. Температура термостата медленно увеличивается, что приводит к частичному окислению образца и уменьшению его веса вследствие выделения летучих продуктов окисления. Связь между температурой и скоростью уменьшения веса позволяет судить о термической стабильности материала. Измерения проводились в потоке воздуха либо (для сравнения) азота (40 мл мин⁻¹) в диапазоне температур 30–800 °С со скоростью изменения температуры 5 °С мин⁻¹. Наряду с этим образцы графеновой бумаги исследовались при комнатной температуре методом дифракции рентгеновских лучей. С целью проведения механических испытаний графеновая бумага разрезалась лезвием бритвы на прямоугольные полоски размером 4 × 15 мм. Электрическая проводимость образцов измерялась четырёхконтактным методом. Микроизображения графеновой бумаги были получены с помощью СЭМ.

Результаты исследования свойств графеновой бумаги термогравиметрическим методом [49] указывают на её высокую термическую стабильность. Небольшая потеря массы образца в области температур ниже 200 °С приписывается испарению молекул воды. Потеря массы в диапазоне между 200 и 500 °С связана с разложением остатков кислородсодержащих групп. В отличие от

бумаги на основе ОГ, ТГА-характеристика графеновой бумаги не содержит резкого излома при 200 °С, что указывает на отсутствие большей части кислородсодержащих групп, удалённых в результате восстановления гидразином. Полная потеря массы графеновой бумаги в диапазоне температур между 200 и 500 °С не превышает 10 %, что значительно ниже соответствующего показателя для бумаги на основе ОГ (около 30 %). Прогрев графеновой бумаги в области температур 200–500 °С не приводит ни к изменению её внешнего вида (блестящая гладкая поверхность), ни к нарушению целостности. Этим данный материал выгодно отличается от бумаги на основе ОГ, которая в результате нагрева выше 200 °С заметно сминается, что связано с сильным газовыделением в результате термического разложения [70]. Таким образом, термическая стабильность графеновой бумаги значительно выше, чем бумаги на основе ОГ.

Как следует из результатов РД-анализа [49], отжиг образцов оказывает влияние на микроструктурное упорядочение графеновой бумаги. Так, межслойное расстояние в неотожжённом образце составляет 0,387 нм, что более чем на 10 % превышает соответствующее расстояние в кристаллическом графите. По мере повышения температуры отжига межслойное расстояние уменьшается, достигая при температуре отжига 500 °С значения 0,341 нм, близкого к величине соответствующего параметра в кристаллическом графите. Наблюдаемая падающая зависимость межслойного расстояния в графеновой бумаге от температуры отжига объясняется процессом термического удаления присоединённых радикалов кислорода, гидроксила ОН и карбонила СО, присутствие которых увеличивает межслойное расстояние в графеновой бумаге.

Измерения [49] показывают, что электропроводность графеновой бумаги, полученной в результате термического разложения ОГ, остаётся ниже соответствующего значения, характеризующего графеновую бумагу, полученную описанным выше способом. Это обусловлено структурными нарушениями графеновых слоёв, возникающими при удалении присоединённых радикалов в результате термообработки. Так, электропроводность бумаги на основе ОГ, обработанной при температурах 220 и 500 °С, составляет 0,8 и 59 См см⁻¹ соответственно, в то время как образцы графеновой бумаги, отожжённой при тех же температурах, характеризуются значениями электропроводности 118 и 351 См см⁻¹ соответственно. Электропроводность образца графеновой бумаги, отожжённого при температуре 500 °С, на порядок превышает значение, характеризующее спрессованный мелкодисперсный порошок графита, что указывает на сильное взаимодействие между слоями в графеновой бумаге.

Результаты выполненных исследований указывают на хорошие механические характеристики графеновой бумаги, которые обусловлены высокой степенью упорядочения слоёв. Измеренные значения жёсткости и прочности на разрыв графеновой бумаги не сильно отличаются от соответствующих характеристик бумаги на основе ОГ [66]. Эти характеристики возрастают по мере увеличения температуры отжига образцов, достигая при 220 °С величин 41,8 ГПа для модуля Юнга и 293,3 МПа для прочности на разрыв. Указанные значения существенно ниже тех, которые характеризуют индивидуальные графеновые слои, что связано с относительно слабым межслойным взаимодействием, однако они существенно

превышают соответствующие характеристики бумаги на основе ОГ и более чем в 10 раз превышают показатели гибкой графитовой плёнки [66]. В результате термообработки при температурах свыше 220 °С графеновая бумага становится ломкой, и измеренные значения её жёсткости и прочности проявляют падающую зависимость от температуры отжига.

Описанный подход к восстановлению графена из ОГ, основанный на использовании для этой цели гидразина, модифицирован авторами работы [71], которые на предварительной стадии процесса обрабатывали образец борогидридом натрия и арилдиазониевой солью сульфанильной кислоты. Этим достигается водорастворимость графеновых листов, которые, благодаря отрицательному заряду, присущему присоединённому радикалу SO_3^- , отталкиваются в растворе друг от друга в силу действия кулоновских сил. В качестве исходного образца использовался мелкодисперсный порошок ОГ, полученный из поликристаллического графита методом Хаммерса (см. выше). Процедура восстановления графена из ОГ проводится в три стадии: (1) обработка образцов ОГ борогидридом натрия в течение 1 ч при 80 °С, приводящая к удалению большей части кислородсодержащих групп; (2) сульфонирование образца арилдиазониевой солью сульфанильной кислоты в течение 2 ч в ледяной бане; (3) обработка гидразином в течение 24 ч при 100 °С, приводящая к удалению остальных кислородсодержащих групп. Подвергнутые сульфонированию графеновые листы легко образуют в воде однородную суспензию с концентрацией до 2 мг мл^{-1} , имеющую рН в диапазоне от 3 до 10. Изолированные графеновые слои сохраняются также в разбавленных водой органических растворителях, таких как метанол, ацетон, ацетонитрил и др. Предварительное восстановление графена на стадии (1) необходимо как для возможно более полного восстановления на стадии (3), так и для увеличения доли площади образцов графена, содержащей углерод в состоянии sp^2 и доступной для реакции сульфонирования на стадии (2). Как следует из результатов элементного анализа, в результате реакции сульфонирования образца, подвергнутого предварительному восстановлению на стадии (1), отношение S : C составляет 1 : 35, в то время как в отсутствие первой стадии сульфонирование приводит к отношению S : C = 1 : 148. Выполненный элементный анализ указывает также на присутствие в конечном продукте азота с содержанием на уровне 3 %.

Добавление большего количества борогидрида натрия в сульфонированную суспензию приводит к немедленному осаждению графитовых хлопьев из раствора, в то время как после введения гидразина на третьей стадии процесса даже двухдневная выдержка при 100 °С не приводит к выпадению осадка.

В отличие от работ [52, 66], где обработка ОГ гидразином в воде приводила к необратимой коагуляции и осаждению графеновых листов, в рассматриваемом эксперименте [71] водная суспензия, содержащая сульфонированный графен, оставалась стабильной и после обработки гидразином в течение 24 ч. Это обусловлено присутствием на поверхности графеновых листов отрицательно заряженных групп SO_3^- , что приводит к электростатическому отталкиванию этих листов в процессе восстановления.

Степень восстановления графена по мере протекания реакции определялась на основании спектров ЯМР. Так,

спектры ОГ содержат два пика: при 134 миллионных долях (ppm), соответствующий неокисленному углероду в состоянии sp^2 , и при 60 ppm, соответствующий эпоксидной группе. Кроме того, при 70 ppm имеется плечо, соответствующее углероду с присоединённой гидроксильной группой. При низкой степени окисления два последних пика перекрываются, и при 167 ppm наблюдается слабый широкий резонанс, соответствующий атомам углерода с присоединённой карбонильной группой. В результате проведения первой стадии восстановления пик при 60 ppm исчезает, а пики при 70 и 167 ppm существенно ослабевают. Пик при 134 ppm смещается в точку 123 ppm вследствие изменения химического окружения атомов углерода в состоянии sp^2 . В результате проведения конечной стадии восстановления образуется слабосульфонированный графен, у которого отсутствуют резонансы при 70 и 167 ppm. Небольшой пик при 140 ppm, не наблюдаемый в спектре ОГ, приписывается атомам углерода с ковалентно присоединённой группой фенил- SO_3H . Описанная кинетика восстановления графена находит также своё качественное подтверждение в результатах исследования ИК-спектров образцов на каждой стадии процесса.

Наблюдения, выполненные с помощью АСМ, указывают на однослойную структуру образцов ОГ и графена, содержащихся в суспензиях. Согласно наблюдениям, поперечные размеры листов ОГ составляют 1–10 мкм при толщине порядка 1 нм. Слишком длительная УЗО суспензии ОГ приводит к уменьшению их поперечных размеров, а также к повреждению их поверхности, которая в этом случае покрывается небольшими разрывами. Изображения в ПЭМ индивидуальных графеновых листов показывают, что края этих листов изогнуты. В целом микроизображения водорастворимых графеновых листов практически неотличимы от изображений образцов графена, полученного в результате механического расслоения графита [1–4].

В таблице 1 результаты измерения электропроводности образцов ОГ, сульфонированного ОГ и графена сравниваются с электропроводностью кристаллического графита. В качестве образцов использовалась плёнка ОГ толщиной ~ 3 мкм, нанесённая на стеклянную подложку. Перед проведением измерений плёнка просушивалась с целью удаления остатков влаги. Согласно измерениям, проводимость ОГ практически равна нулю, что связано с отсутствием свободных электронов. Восстановление графена на первой стадии приводит к увеличению проводимости до 17 См м^{-1} , что указывает на возникновение некоторого количества свободных электронов. Дальнейшее восстановление образца до чистого графена с помощью гидразина сопровождается примерно 70-кратным увеличением проводимости до значения 1250 См м^{-1} . Эта величина приближается к проводимости кристаллического графита (6120 См м^{-1}). Различие проводимостей образцов графеновой плёнки и

Таблица 1. Электропроводность графена и родственных материалов [71]

Материал	Оксид графита	Сульфонированный оксид графита	Графен	Графит
Электропроводность, См м^{-1}	0	17	1250	6120

графита обусловлено, по-видимому, ограниченными размерами графеновых листов, составляющих плёнку. В такой ситуации несовершенство контактов между соседними графеновыми листами может стать причиной снижения проводимости образца.

Альтернативный подход к проблеме восстановления графена из ОГ развит в работе [72], авторы которой представили детальное исследование структуры и химического состава листов ОГ, синтезированных методом Хаммерса. В качестве исходного материала для получения ОГ использовался мелкодисперсный графитовый порошок. После окисления с помощью модифицированного метода Хаммерса [57, 60] и очистки образец окисленного графита в течение недели выдерживался над фосфорным ангидридом P_2O_5 с целью удаления остатков воды. Просушенные образцы ОГ заливались деионизованной водой в пропорции 1 г л^{-1} , что приводило к образованию коллоидного раствора. С целью повышения значения pH этого раствора до 9–10 в него добавлялось 5 % бикарбоната натрия. 100 г полученной суспензии заливалось 800 г борогидрида натрия и в течение часа помешивалось при температуре 80°C . Это приводило к образованию листов частично восстановленного графена, которые затем многократно промывались в большом количестве воды с целью удаления остатков ионов и повторно в течение двух суток выдерживались в вакуумной камере над фосфорным ангидридом. Затем сухой образец частично восстановленного графена заливался концентрированной серной кислотой и в течение 12 ч перемешивался при температуре 120°C . Полученный продукт в виде порошка подвергался фильтрации и многократному промыванию в воде, что приводило к удалению большинства примесей. Порошок спрессовывался в таблетку толщиной несколько сотен микрометров и плотностью около $1,1 \text{ г см}^{-3}$, которая в течение 15 мин отжигалась при температуре 1100°C в потоке Ar с добавлением 15 % (по объёму) H_2 . Образцы графена до и после процедуры восстановления исследовались методами рентгеновской дифракции, ИК фурье-спектроскопии, спектроскопии КР, АСМ, спектроскопии ЯМР и РФЭС. Кроме того, образцы графена подвергались элементному анализу.

Результаты исследований, выполненных методом ^{13}C спектроскопии ЯМР, указывают на наличие небольшого количества 2-гидроксинафталиновых и 1,3-гидрокси-

ксантоновых групп, присоединённых к пяти- и шестичленным кольцам на периферии листов ОГ. Наряду с этим, определённый вклад в сигнал ЯМР вносят пяти- и шестичленные кольца с присоединёнными лактольными группами.

Анализ химического состава образцов на основании обработки спектров ЯМР и РФЭС, проводимый на каждой стадии восстановления, позволяет получить представление о механизме данного процесса. Как следует из этого анализа, процесс восстановления содержит две стадии, которые иллюстрируются на рис. 6. Здесь для окисленных листов графена использовано обозначение GO, а для образцов графена, частично и полностью восстановленных, применяются обозначения CCG1, CCG2 и CCG3. На первой стадии процесса происходит удаление кислорода и некоторых кислородсодержащих радикалов в результате реакции с NaBH_4 . На это указывают спектры ЯМР образца CCG1, которые практически не содержат особенностей, связанных с присутствием эпоксидных групп, спиртов, эфиров и кетонов. Образец CCG1 по своему внешнему виду ближе к графиту, чем к ОГ; его электропроводность в 200 раз превышает проводимость ОГ. На второй стадии в результате реакции с концентрированной серной кислотой происходит удаление радикалов, содержащих водород, так что в образце CCG2 остаётся только углерод в состоянии sp^2 -гибридизации и некоторое количество карбонильных групп, которые проявляются в кросс-поляризационных ЯМР-спектрах. Наблюдения, выполненные с помощью ПЭМ, указывают на тенденцию индивидуальных листов CCG2 к агрегации с образованием более крупных хлопьев размером от 200 нм до 2 мкм. Однако на периферии этих хлопьев часто наблюдаются также однослойные листы графена.

Последующая термообработка образца CCG2 в течение 15 мин в потоке Ar/H_2 при температуре 1100°C приводит к увеличению проводимости в 12 раз, до уровня $2 \times 10^4 \text{ См м}^{-1}$, присущего кристаллическому графиту, и к исчезновению у образца CCG3 сигнала ЯМР ^{13}C . В результате отжига образец становится неотличимым от чистого графита. Описанный двухстадийный подход к получению графена выгодно отличается как от описанной выше процедуры, основанной на использовании гидразина, так и от процедуры термического восстановления графена, поскольку в этом случае продукты

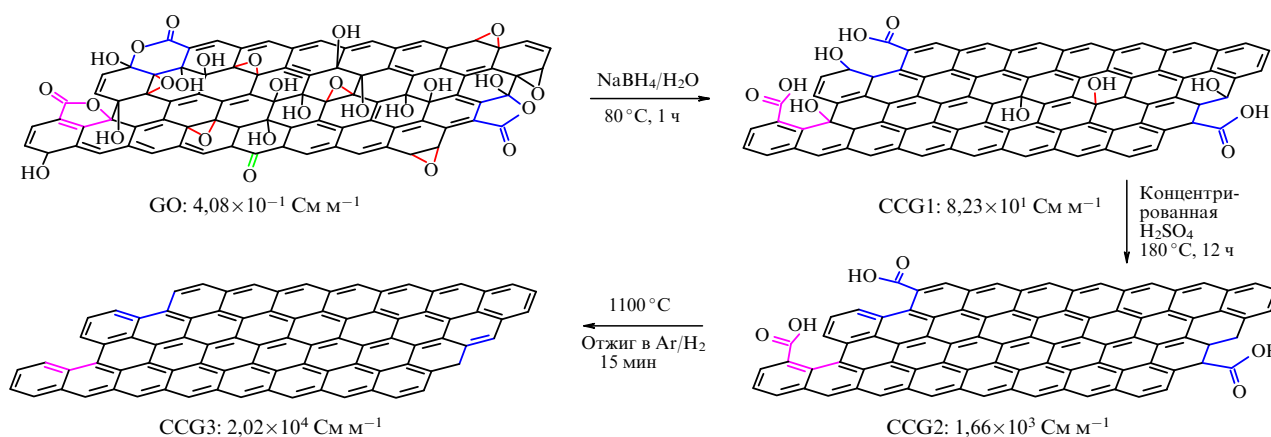


Рис. 6. Схематическое представление процедуры восстановления ОГ [72]. Приведены структура и результаты измерения электропроводности образцов на каждой стадии процесса.

восстановления содержат минимальное количество функциональных групп и обладают более высокой электропроводностью. Кроме того, описанный подход не требует использования таких высокотоксичных соединений, как гидразин или диметилгидразин.

Результаты электрических измерений, проводимых на каждой стадии восстановления графена, позволяют проследить за изменениями электронной структуры образца в процессе восстановления. Исходный образец ОГ представляет собой изолятор, который характеризуется проводимостью на уровне $0,5 \text{ См м}^{-1}$. В результате описанной выше процедуры восстановления проводимость возрастает примерно на 4 порядка, что указывает на эффективное восстановление π -сопряжённой структуры. При этом контрольный эксперимент, в котором не использовалась обработка NaBH_4 и образец обрабатывался только концентрированной кислотой, привёл к увеличению проводимости только до уровня $46,4 \text{ См м}^{-1}$.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры C1s, измеренные на каждой стадии получения графена, также указывают на эффективное восстановление связи C–C в процессе обработки и на наличие небольшого числа карбонильных групп на конечной стадии. Сигнал РФЭС исходного образца ОГ, содержащий двойной пик, указывает на высокий процент окисленных атомов углерода. Спектры образцов восстановленного графена содержат единственный пик с небольшой особенностью в высокоэнергетической области, что свидетельствует о преобладании C–C связи. Небольшая особенность в спектре образца CCG2 в области 288,5 эВ соответствует присоединённым группам кетона и карбоксила. Пик в области 291 эВ, наблюдаемый в спектрах как образца CCG3, так и графита, указывает на то, что в образцах сохраняется делокализованное π -сопряжение. Исследование химического состава образцов CCG3, выполненное на основании обработки РФЭС-спектров и химического анализа, привело к выводу о незначительном содержании в конечном продукте серы ($\sim 0,5\%$ по массе) и азота ($0,5\%$ по массе). Тем самым полученные образцы графена отличаются от синтезированных ранее с использованием гидразина [52, 71] (содержание азота достигает 3,25 %, содержание серы — 2,8 %). Массовое содержание кислорода в образце CCG2 составило 12,7 %, что соответствует результатам измерений [52, 71] для таких же образцов. В результате отжига массовое содержание кислорода в образце CCG3 снижается до уровня 0,5 %, присущего мелкодисперсному графиту. Для сравнения можно указать, что в результате прямой термообработки образцов ОГ в атмосфере аргона при температуре 1050°C содержание кислорода остаётся на уровне 9,3 % [73].

Образцы CCG3 способны образовывать стабильную суспензию не только в воде, но также и в диметилформамиде. Подвергнутая в течение 50 мин процедуре УЗО, такая суспензия сохраняет свою стабильность по крайней мере в течение нескольких недель. В то время как растворимость ОГ в деионизованной воде превышает его растворимость в DMF, химически восстановленные графеновые листы демонстрируют более высокую растворимость в DMF, чем в воде, что связано с их гидрофобной природой. В этом состоит отличие образцов графена, полученных в работе [72], от ранее синтезированных образцов [52, 71], которые проявляют более высокую растворимость в воде, нежели в DMF.

3.4. Синтез графена

методом химического осаждения паров

Метод химического осаждения паров (CVD) широко используется для синтеза углеродных наноструктур. Так, начиная с 1970-х годов этот метод эффективно применяется для получения углеродных нитей, составляющих основу композитного материала с исключительными механическими характеристиками [74]. Метод CVD является одним из наиболее распространённых при получении УНТ в макроскопических количествах [75]. В основе данного метода лежит возможность термokatалитического разложения газообразных углеводородов на поверхности некоторых металлов с образованием различных наноуглеродных структур. Примером удачного использования метода CVD для синтеза графена может служить работа [76], где в качестве подложки, играющей роль катализатора, применялась никелевая плёнка толщиной менее 300 нм. Плёнка наносилась электронно-лучевым напылением на подложку SiO_2/Si . Синтез графена проводился в кварцевой трубе, через которую при температуре 1000°C прокачивалась смесь $\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{Ar}$ в отношении 50:65:200. По завершении реакции синтеза образцы охлаждались в потоке аргона со скоростью $\sim 10^\circ\text{C с}^{-1}$ до комнатной температуры. Как показывает опыт, столь быстрое охлаждение является важным фактором, препятствующим агломерации графеновых листов в многослойные структуры и способствующим отделению этих листов от подложки для дальнейшего использования.

На изображениях, полученных с помощью СЭМ, ясно различимы образцы графена с различным числом слоёв. Толщина плёнки также может быть оценена с помощью ПЭМ. После переноса плёнки на кремниевую подложку, покрытую слоем SiO_2 толщиной 300 нм, были проведены оптические исследования, а также исследования спектров КР образцов. Наблюдения показывают, что среднее число графеновых слоёв и степень покрытия подложки определяются толщиной никелевой плёнки и длительностью процесса роста. Так, плёнка, синтезированная в течение 7 мин на никелевой подложке толщиной 300 нм, содержала преимущественно двухслойные образцы графена. Анализ изображений, полученных с помощью АСМ, указывает на волнистую структуру поверхности графеновых листов. Хотя авторы [76] объясняют это различием коэффициентов теплового расширения никеля и графена, причиной возникновения такой структуры может быть обсуждавшаяся выше неустойчивость чисто двумерной кристаллической структуры графена.

Для удаления никелевой подложки с целью выделения индивидуальных образцов графена использовался водный раствор хлорного железа FeCl_3 (1 М). Это позволяло проводить процесс травления подложки без дополнительного газовыделения или выпадения осадка. Через несколько минут такого травления графеновая плёнка легко отделялась от подложки и всплывала на поверхность раствора. После переноса на подложку остатки никелевой плёнки удалялись с помощью плавиковой кислоты.

Наряду с описанным выше подходом к переносу графеновых листов на подложку, основанным на использовании кислотного травления, в работе [76] был также развит метод, связанный с применением мягкой подложки, такой как штамп из полидиметилсилоксана (PDMS). Согласно этому методу, вначале штамп PDMS

прижимается к графеновой плёнке, выращенной на никелевой подложке. После удаления никелевой подложки травлением с помощью FeCl_3 графеновая плёнка оказывается прикреплённой к подложке PDMS. Варьируя форму никелевой подложки, получают графеновые плёнки различного размера и формы, которые могут быть перенесены на произвольную подложку.

Для измерения оптических и электрических характеристик графеновых плёнок размером 1×1 см использовались спектрометр и четырёхзондовое измерительное устройство соответственно. Для измерения спектров пропускания в видимом и УФ-диапазоне плёнки наносились на кварцевую подложку. Согласно измерениям, коэффициент пропускания плёнки, выращенной в течение 7 мин на никелевой подложке толщиной 300 нм, составляет $\sim 80\%$. Для проведения электрических измерений на каждый угол квадратной плёнки был нанесён контакт из индия. Измеренное значение сопротивления плёнки составило ~ 280 Ом. Величина сопротивления возрастает по мере увеличения длительности обработки плёнки озоном и УФ-излучением, что связано с уменьшением числа слоёв в результате такой обработки.

С целью измерения подвижности носителей образцы графеновой плёнки были перенесены на пластину легированного кремния, покрытую оксидным слоем толщиной 300 нм. Местонахождение индивидуальных образцов однослойного графена на подложке легко определялось по оптическому контрасту и спектрам КР. Электрические измерения, выполненные многоконтактным методом, привели к значению подвижности электронов $3750 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при плотности носителей $\sim 5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

Результаты проведённых измерений указывают на наличие у графеновых плёнок электромеханических свойств. Это следует из измеренных зависимостей сопротивления плёнки, помещённой на гибкую полимерную подложку, от радиуса изгиба плёнки. Наблюдаемый в эксперименте многократный обратимый рост электрического сопротивления плёнки по мере уменьшения радиуса изгиба указывает на возможность использования графена в нанoeлектронике в качестве основы нанoeлектромеханического устройства, преобразующего механический сигнал в электрический и наоборот. Простейшим примером такого устройства является телефон, преобразующий звуковые колебания воздуха в электромагнитные колебания. Максимальный изгиб, при котором возможно восстановление исходного электрического сопротивления плёнки после снятия механической нагрузки, соответствует радиусу кривизны 0,8 мкм при относительном растяжении 18,7 %. Более значительный изгиб часто сопровождается механическим повреждением и разрушением графеновой плёнки.

Результатом последующих усилий на пути совершенствования метода CVD получения графеновых листов стало существенное увеличение размеров синтезируемых образцов, что поставило данный метод на первое место среди различных подходов к решению этой задачи. Так, в работе [81] сообщается о получении образцов однослойного графена с поперечным размером около 1 см. Этот результат, в десятки раз превышающий достигнутые ранее показатели, позволяет с большим оптимизмом относиться к перспективам применения графена в нанoeлектронике. Графен выращивался на медной фольге толщиной 25 мкм при температуре 1000°C в потоке метана и водорода методом CVD. Полученная графено-

вая плёнка площадью 1×1 см исследовалась с помощью оптического, просвечивающего и сканирующего электронных микроскопов, а также методом КР. Обработка результатов этих измерений показывает, что плёнка имеет, как правило, непрерывную структуру и содержит в основном однослойный графен, который иногда перемежается двух- и трёхслойными образованиями. При этом, согласно оценкам, выполненным на основе результатов измерений спектров КР, доля площади плёнки, занятой однослойным графеном, превышает 95 %. Оценённая доля двухслойного графена составляет 3–4 %, так что количество графена с числом слоёв более двух не превышает 1 %. Исследования показали, что рост графена является самоограниченным процессом, т.е. он практически прекращается через 10 мин синтеза. Отсюда следует, что на поверхности подложки, покрытой однослойной графеновой плёнкой, дальнейший рост графена практически не происходит. Это указывает на каталитический механизм роста, для реализации которого важную роль играет наличие медной поверхности.

С целью исследования электрических характеристик полученных графеновых плёнок была использована конфигурация полевого транзистора, где в качестве подзатворного диэлектрика применялся Al_2O_3 . Согласно выполненным измерениям подвижность носителей составила $\sim 4050 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, в то время как концентрация носителей в точке Дирака оказалась равной $n_0 = 3,2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Результаты измерений примерно на порядок ниже значений, присущих образцам графена, полученным при механическом расщеплении графита, однако можно надеяться, что дальнейшая модификация описанного метода выращивания может привести к улучшению этих показателей.

Оптимистические надежды подкрепляются результатами более позднего эксперимента [82], авторам которого удалось увеличить размер графенового листа до 75 см по диагонали. Это достижение даёт основание полагать, что рассматриваемый метод может стать основой для промышленного производства графеновых листов макроскопического размера с целью создания гибких прозрачных проводящих плёнок, используемых в экранах ноутбуков, мобильных телефонов и других устройств, которые работают от прикосновения к поверхности экрана. Синтез графеновых листов проводился методом CVD в цилиндрическом реакторе диаметром 20 см. В качестве подложки использовался свёрнутый в цилиндр лист медной фольги размером 75 см по диагонали. С целью обеспечения однородного распределения температуры по поверхности подложки внутрь цилиндра, образуемого фольгой, вводилась кварцевая трубка диаметром 18,75 см. На первой стадии процесса образец в течение 30 мин при температуре 1000°C обдувался водородом при давлении 90 мторр со скоростью $8 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ (приведено к нормальным условиям). Это проводило к увеличению размера зёрен в структуре медной фольги от нескольких микрометров до ~ 100 мкм. Синтез графена проводился при той же температуре в течение 30 мин в результате пропускания через реактор смеси CH_4 и H_2 в отношении 3 : 1 при давлении 460 мторр со скоростью $32 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$. По окончании этой процедуры образец быстро (со скоростью $10^\circ\text{C} \text{ с}^{-1}$) охлаждался в потоке водорода при давлении 90 мторр до комнатной температуры. Последующая процедура отделения графенового листа от медной

подложки осуществляется в несколько стадий. Прежде всего, графеновый лист, выращенный на медной фольге, в результате прокатывания между двумя валками при небольшом сжимающем давлении ($\sim 2 \text{ кг см}^{-2}$) присоединяется к полимерной плёнке. Затем медная фольга подвергается электрохимическому травлению в водном растворе (0,1 М) персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, что приводит к образованию прозрачной проводящей плёнки графена на полимерной основе. После удаления остатков меди с помощью деионизованной воды графеновая плёнка может быть перенесена с полимерной подложки на любую другую поверхность. С этой целью плёнка вместе с будущей подложкой прокатывается при повышенной температуре (90–120 °С) между валками со скоростью 150–200 мм мин⁻¹. В результате образуется гибкая прозрачная плёнка, электрические свойства которой определяются характеристиками графена. Повторение описанной процедуры позволяет получить многослойные графеновые листы с повышенной электрической проводимостью. В качестве подложки для таких плёнок используется полиэтилентерефталат (PET).

Исследования спектров КР показывают, что полученные плёнки графена имеют преимущественно однослойную структуру. Однако на микроизображениях в АСМ и ПЭМ наблюдаются отдельные островки двухслойного и даже многослойного графена. Как следует из анализа спектров КР, при последовательном формировании многослойных графеновых плёнок из однослойных каждый из отдельных слоёв сохраняет свою индивидуальность, так что, в отличие от кристаллического графита, взаимная ориентация гексагональных плоскостей, соответствующих различным слоям, является произвольной. С целью воздействия на электронные характеристики образцы графеновых плёнок в течение 5 мин выдерживались в водном растворе (63 %) HNO_3 . Такое р-легирование привело к смещению на 18 см^{-1} положения G-пика в спектре КР, причём смещённый пик в области нахождения островков двухслойного графена расщеплялся, что указывает на различную степень легирования верхнего и нижнего слоёв.

Измерения показали, что электрическое сопротивление графеновой плёнки с прозрачностью 97,4 %, нанесённой на подложку из полиметилметакрилата (ПММА), составляет $125 \text{ Ом } \square^{-1}$. Сопротивление р-легированного четырёхслойного графенового листа с прозрачностью $\sim 90 \%$ составило около $30 \text{ Ом } \square^{-1}$, что примерно соответствует обратно пропорциональной зависимости сопротивления от числа слоёв. Подвижность носителей, определённая на основании холловских измерений, составила при температуре 6 К значение $7350 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

3.5. Получение графена в электрической дуге

Как известно, дуговой разряд с графитовыми электродами, происходящий в атмосфере инертного газа, является одним из наиболее эффективных способов преобразования кристаллического графита в поверхностные углеродные структуры. На основе подобного подхода были разработаны методы получения фуллеренов [77] и УНТ [78, 79] в макроскопических количествах, что сделало эти структуры доступными для широкого круга исследователей. Исходя из этого, можно было рассчитывать на то, что электродуговой метод окажется полезным также и для получения графена. Такая идея была реализована недавно авторами работы [80],

которые использовали для этой цели разряд в водороде.

В качестве исходного материала для получения графена служили образцы ОГ, полученные описанным выше методом Хаммерса [57]. В условиях типичного эксперимента 0,5 г мелкодисперсного графитового порошка и 0,5 г NaNO_3 смешивались при температуре 0 °С с 23 мл концентрированной серной кислоты. Затем в полученную суспензию медленно, при помешивании добавлялись 3 г KMnO_4 , при этом поддерживалась низкая температура. После непрерывного помешивания в течение 12 ч в суспензию добавлялось 46 мл дистиллированной воды, и полученная таким образом суспензия перемешивалась в течение 15 мин. Затем суспензия заливалась 140 мл тёплой воды (40–50 °С) и 10 мл 30 %-ного раствора перекиси водорода. Наконец, образованная таким способом суспензия профильтровывалась, промывалась деионизованной водой и в течение 24 ч просушивалась в вакуумной печи при температуре 60 °С. Описанная процедура приводила к образованию ОГ, который подвергался обработке в электрической дуге постоянного тока в смеси водорода и аргона при атмосферном давлении и отношении $\text{H}_2:\text{Ar} = 1:9$. В качестве катода использовался графитовый стержень диаметром 10 мм и длиной 150 мм, а анодом служил вращающийся графитовый цилиндр, имеющий 8 отверстий диаметром 20 мм и глубиной 10 мм, которые заполнялись порошком ОГ. Межэлектродное расстояние поддерживалось на уровне 2 мм, а ток разряда изменялся между 100 и 150 А. В результате такой обработки происходило восстановление графена из ОГ. 10 мг изготовленного материала, содержащего графен, заливалось 10 мл N-метилпиролидона, и полученная суспензия в течение 2 ч подвергалась УЗО, а затем центрифугированию. Это приводило к удалению крупных частиц графита и агрегатов. Взвесь, образованная в результате центрифугирования, подвергалась фильтрации и вакуумному просушиванию в течение 24 ч при температуре 60 °С.

В целях сравнения были синтезированы образцы, для получения которых использовались все описанные выше процедуры, за исключением того, что в одном случае дуговой разряд осуществлялся не в смеси H_2-Ar , а в чистом аргоне, а в другом случае вместо дугового разряда использовалась термообработка в аргоне при температуре 1050 °С.

Изготовленные образцы исследовались методами РД, РФЭС, ИК фурье-спектроскопии, спектроскопии КР, ТГА в диапазоне изменения температур от 30 до 1000 °С, криосорбции азота, СЭМ (энергия электронов 15 кэВ), ПЭМ (энергия электронов 200 кэВ), а также АСМ. Образцы, предназначенные для наблюдений методом ПЭМ, были приготовлены нанесением капли графеновой суспензии на медную сетку и последующим просушиванием; образцы для АСМ наносились на подложку Si со слоем SiO_2 толщиной 300 нм. Электропроводность графеновых листов измерялась в камере ПЭМ с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), оснащённого пьезоманипулятором. Измерения проводились при значениях приложенного напряжения от $-2,5$ до $+2,5 \text{ В}$ с использованием золотых контактов.

Как показывает анализ данных РД-измерений, в результате окисления графита расстояние между слоями возросло от 0,335 до 0,83 нм. Зажигание дугового разряда вызывает быстрый рост температуры

образца (менее чем за 20 с температура поднимается выше 2000 °С). Это приводит к термическому отделению кислородсодержащих групп, присоединённых к внутренним слоям графита, которое сопровождается резким повышением внутреннего давления, способного преодолеть ван-дер-ваальсово притяжение графеновых слоёв. Характер дифракционной картины указывает на существенное разупорядочение слоёв в образце. Из анализа СЭМ-изображений графеновых листов следует, что они обладают сморщенной поверхностью, подобной гармошке. Измеренное значение удельной поверхности образцов ($570 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) существенно ниже соответствующего показателя для индивидуального графенового слоя ($\sim 3000 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$). Отсюда следует, что в образце присутствует значительное количество многослойных графеновых структур либо графеновых листов с частично перекрытыми поверхностями.

Дальнейшее отделение графеновых слоёв производится стандартными методами с использованием центрифугирования и УЗО. Это приводит к получению однородной взвеси, содержащей преимущественно однослойные графеновые листы. Большинство индивидуальных образцов графена, изученных с помощью ПЭМ, содержит небольшое число изгибов. В этом отношении полученные образцы отличаются от графеновых листов, синтезированных в результате термического расслоения графита [83–85] и содержащих значительное количество изгибов и других нарушений плоской структуры, хорошо видных на ПЭМ-изображениях при небольшом увеличении. На высокое качество структуры образцов графена, полученных в электрической дуге, указывают также результаты исследований с помощью АСМ. Согласно этим исследованиям, характерная высота графеновых листов, расположенных на подложке, составляет 0,9–1,1 нм, что указывает на их однослойную структуру. Этот вывод также подтверждается результатом измерений спектров КР, содержащих особенность на частоте $\sim 2644 \text{ см}^{-1}$, присущую однослойным графеновым структурам, полученным как методом микромеханического расслоения графита [86, 87], так и химическим восстановлением ОГ [49].

Оценки показывают, что электродуговой метод характеризуется коэффициентом превращения графита в однослойные графеновые листы на уровне 18 % (по массе). Количество остаточных кислородсодержащих функциональных групп в графеновых слоях оценивалось методом РФЭС. Для сравнения аналогичные измерения были проведены с исходным графитовым материалом, а также с образцами графена, полученными в результате термического расслоения или расслоения в разряде аргона. Измерения показывают, что C1s РФЭС-спектры графеновых листов, полученных в дуговом разряде водорода, не содержат сигнала, относящегося к группе C=O. Тем самым указанные спектры весьма близки к спектрам исходного графита. Как следует из результатов элементного химического анализа, содержание кислорода в синтезированных образцах графена составляет 6–7 %. В качестве сравнения можно отметить, что указанный показатель для графеновых листов, полученных в дуговом разряде аргона, составляет 8,5 %, для листов, полученных в результате термического расслоения графита, — 10 %, для графеновых структур, полученных в результате термического расслоения графита с последующей обработкой водородом, — 6,5 % [88], для

образцов графена, восстановленных химическим путём с помощью гидразина, — 10 % [70]. Образцы графена, полученные в работах [38, 73] из ОГ в результате термического восстановления, характеризуются содержанием кислорода в диапазоне 5–10 %.

Вывод о низком содержании кислорода в образцах, полученных в электродуговом разряде водорода, подтверждается результатами анализа ИК-спектров, которые имеют весьма слабую особенность на частоте 1730 см^{-1} , соответствующей продольному колебанию C=O. В образцах, полученных в электродуговом разряде аргона, а также в образцах, синтезированных в результате термического расслоения графита, указанная особенность выражена заметно сильнее, что свидетельствует о более высоком содержании кислородных групп.

Для сравнения образцов графена, полученных различными методами, использовалась также спектроскопия КР. Спектры КР всех образцов содержат ярко выраженные особенности на частотах ~ 1330 и $\sim 1590 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют известным D- и G-полосам, присущим графиту. Отношение интенсивностей указанных полос (I_D/I_G) является мерой разупорядочения графеновых слоёв. Отношение I_D/I_G , измеренное для образцов графена, синтезированных в электродуговом разряде, оказалось значительно ниже соответствующих данных для образцов, полученных методом термического расслоения. При этом графеновые листы, полученные в разряде водорода, характеризуются существенно более низким значением указанного отношения, чем образцы, полученные в разряде аргона.

Информативным методом исследования качества графеновых листов является термогравиметрический анализ (см. раздел 3.3). Сравнение результатов ТГА для графена, полученного различными методами, показывает, что наиболее высокой термической стабильностью в атмосфере кислорода характеризуются образцы, синтезированные в электродуговом разряде в присутствии водорода. Характерная температура термического разложения указанных образцов (601 °C) превышает значение соответствующего параметра как для образцов, полученных в результате термического расслоения графита (507 °C), так и для образцов, синтезированных в электродуговом разряде в присутствии аргона (525 °C). Это связано с более совершенной структурой образцов, синтезированных в разряде с примесью водорода, и с отсутствием у этих образцов присоединённых кислородсодержащих групп, которые удаляются в разряде с образованием молекул H_2O .

Электрические характеристики графеновых листов измерялись авторами работы [80] в камере ПЭМ с использованием стандартной схемы, в которой в качестве зонда применялся вольфрамовый наконечник СТМ. Результаты измерений показывают, что электропроводность образца, синтезированного в электродуговом разряде в присутствии водорода ($2 \times 10^3 \text{ См см}^{-1}$), значительно превышает соответствующий показатель как для образца, полученного в разряде аргона ($2 \times 10^2 \text{ См см}^{-1}$), так и для образца, синтезированного в результате термического расслоения графита ($\sim 80 \text{ См см}^{-1}$). Более высокая электропроводность образцов, синтезированных в разряде водорода, также свидетельствует о совершенстве их структуры по сравнению с образцами, синтезированными другими методами.

3.6. Термическое разложение карбида кремния

Ещё один эффективный подход к синтезу графена основан на термическом разложении карбида кремния, результатом которого является эпитаксиальный рост графеновой плёнки на поверхности кристалла SiC [4, 89–92]. Преимущества подобного подхода связаны, в первую очередь, с тем, что размер синтезируемого образца при хорошем качестве исходного кристалла SiC может быть сопоставим с размером кристалла. Кроме того, для исследования электрических характеристик графена его необходимо располагать на диэлектрической подложке, поэтому в данном случае благодаря диэлектрическим свойствам SiC не возникает технических проблем, связанных с необходимостью переноса образца с металлической подложки на диэлектрическую.

Результаты первых экспериментов по получению графена методом термического разложения SiC [90–95] указывают на высокую чувствительность качества синтезируемых образцов к степени совершенства структуры исходного кристалла. Поперечные размеры таких образцов не превышали нескольких сотен нанометров, что связано с поликристаллической структурой исходных кристаллов. Кроме того, как показывают наблюдения с помощью электронного микроскопа, в цитированных экспериментах поверхность выращенной плёнки была неоднородной. Авторы работы [92] в результате тщательной обработки поверхности исходного кристалла достигли существенного улучшения степени однородности графеновых плёнок, полученных термическим разложением карбида кремния. В качестве исходного материала использовались пластины 6H-SiC(0001) с высокой степенью ориентации. В некоторых экспериментах применялись подложки, легированные азотом при концентрации $(1-2) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Перед процедурой термообработки, приводящей к формированию графеновой плёнки, образцы в течение 15 мин подвергались травлению в водороде при атмосферном давлении и $T = 1550^\circ\text{C}$ для удаления остатков шлифовального материала с поверхности. Синтез графена проводился в вертикально ориентированной кварцевой трубе с двойными стенками и водяным охлаждением, через которую медленно прокачивался аргон. Повышение температуры до номинального значения производилось со скоростью $2-3^\circ\text{C s}^{-1}$; с такой же скоростью происходило охлаждение камеры по окончании процедуры синтеза. Синтез проводился либо в условиях вакуума, либо при давлении аргона в диапазоне 10–900 мбар; типичная длительность синтеза составляла 15 мин, температура 1500–2000 °C.

Химический состав поверхности и толщина графеновых плёнок определялись методом РФЭС при энергии фотонов 700 эВ с разрешением ~ 350 мэВ. Наряду с этим для исследования плёнок использовался метод фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) (энергия фотонов 94 эВ, полное разрешение 25 мэВ, температура образца 20 К). Измерения показывают, что даже после выдержки на воздухе в течение часа содержание кислорода в синтезированных графеновых плёнках не превысило 1 %. Однако более длительная выдержка на воздухе сопровождается образованием на поверхности графена сорбированных слоёв углеводородов и воды, которые могут быть удалены в результате вакуумной термообработки при 600 °C. Морфология поверхности графеновых плёнок исследовалась с помощью АСМ в бесконтактном режиме. Структура плё-

нок изучалась методом ДМЭ, обеспечивающим пространственное разрешение лучше 10 нм. При измерении спектров КР использовалось лазерное излучение с длиной волны 532 нм. При этом пространственное разрешение около 2 мкм обеспечивалось применением конфокального оптического микроскопа.

При измерениях электрических характеристик полученных графеновых плёнок в качестве контактов использовались полоски Ti/Au, нанесённые на подложку термическим напылением. При измерениях четырёхконтактным методом размер плёнки составлял 100×100 мкм, при холловских измерениях размер графеновых плёнок составлял 4×50 мкм, а напряжённость магнитного поля равнялась $\sim 0,66$ Тл. Температура образцов изменялась в диапазоне между 27 и 300 К.

Наблюдения с помощью АСМ и ПЭМ показывают, что в результате травления водородом исходная поверхность пластины 6H-SiC(0001) распадается на плоские продольные террасы шириной от 300 до 700 нм, которые характеризуются высокой степенью однородности. Направление и ширина террас определяются случайной ориентацией поверхности подложки относительно кристаллографической плоскости (0001). Характерная высота террас составляет 1,5 нм, что соответствует размеру единичной ячейки кристалла 6H-SiC в направлении, перпендикулярном поверхности подложки. Длина террас может превышать 50 мкм. В результате проведения вакуумной термообработки с целью синтеза графена поверхность подложки существенно изменяется; на ней возникают ямки глубиной до 10 нм, а исходные террасы становятся едва различимыми. Графеновые плёнки, выращенные на столь неоднородной поверхности, также неоднородны по толщине: участки размером в несколько сотен нанометров, покрытые однослойными графеновыми плёнками, перемежаются с областями, заполненными графеновыми структурами из двух и более слоёв, а также с участками, не содержащими графена вовсе.

В отличие от вакуумных условий синтеза, не обеспечивающих высокое качество графена, термическая обработка SiC в атмосфере аргона (900 мбар) позволяла получать плёнки с улучшенной морфологией поверхности. На АСМ-изображениях таких плёнок различимы террасы, которые по своим размерам в 5–8 раз превышают исходные террасы. Высота террас также увеличена и составляет в среднем 8–15 нм. Наряду с террасами на поверхности подложки наблюдаются также более крупные, неоднородные по поверхности ступени длиной более 50 мкм. Более высокое качество образцов графена, а также больший поперечный размер образцов, синтезируемых в атмосфере аргона, по сравнению с условиями вакуума, обусловлены возможностью проводить в атмосфере аргона синтез при существенно более высокой температуре (1500 °C вместо 1200 °C в условиях вакуума). Использование повышенных температур способствует синтезу графена с более высокой поверхностной однородностью, поскольку рост температуры сопровождается экспоненциальным ростом скорости диффузии дефектов и, в конечном итоге, открывает возможность для "самозалечивания" дефектов.

Наблюдения, выполненные с помощью электронного микроскопа низкой энергии с пространственным разрешением, позволяют заключить, что описанные выше ступени покрыты плоскими, однородными по поверхности, однослойными полосками графена. Характерный

Таблица 2. Результаты измерения подвижности носителей в образцах графена, полученных в результате термического разложения SiC в вакууме и в атмосфере аргона [92]

Метод синтеза	Метод измерения	Подвижность, $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ при температуре, К	
		300	27
Отжиг в атмосфере аргона	Эффект Холла	900	1850
	Четырёхконтактный метод	930	2000
Вакуумный отжиг	Эффект Холла	470	—
	Четырёхконтактный метод	550	710

размер этих полосок во много раз превышает соответствующее значение для образцов, полученных в результате вакуумного отжига. Похоже, что размер полосок ограничен только размерами ступеней на подложке SiC. Наряду с однослойными графеновыми структурами на краях ступеней наблюдаются также листы графена, состоящие из двух или даже трёх слоёв. Отсюда можно сделать вывод, что образование новых графеновых слоёв начинается с краевых областей на поверхности подложки.

Исследования методом ДМЭ указывают на ориентацию графенового слоя относительно кристаллографического направления подложки. Угол ориентации составляет 30° . Рентгеновский фотоэлектронный спектр C1s графена отличается от соответствующего спектра углерода, входящего в состав подложки SiC. Отсюда следует, что графен не связан с исходной подложкой химической связью.

Результаты измерения подвижности носителей приведены в табл. 2. Видно, что подвижность носителей слабо зависит как от размера образца, так и от метода измерения, однако заметно снижается с ростом температуры. Значение поверхностной концентрации носителей, определённое на основании холловских измерений, составляет $\approx 10^{13} \text{ см}^{-2}$, что соответствует результатам измерений методом ARPES. Указанное значение концентрации носителей сопоставимо с данными измерений [3, 96], согласно которым поверхностная концентрация носителей в образцах графена, полученных механическим расщеплением графита и нанесённых на поверхность SiO_2 , составляет $5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Однако подвижность носителей ($10000 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$), измеренная в цитированных работах [3, 96], оказалась существенно выше значений, приведённых в табл. 2. Можно отметить, что приведённые в табл. 2 значения подвижности носителей в образцах графена находятся в хорошем соответствии с результатами измерений других авторов [90, 97], которые использовали для синтеза метод термического разложения SiC. Детальное обсуждение механизма эпитаксиального роста графена в результате термического разложения SiC представлено в работе [98].

3.7. Эпитаксиальное выращивание графена на металлической поверхности

Наряду с монокристаллами SiC, в качестве подложки для эпитаксиального роста графена успешно используются также поверхности металлов с хорошо упорядоченной кристаллической структурой [99–105]. Удачным приме-

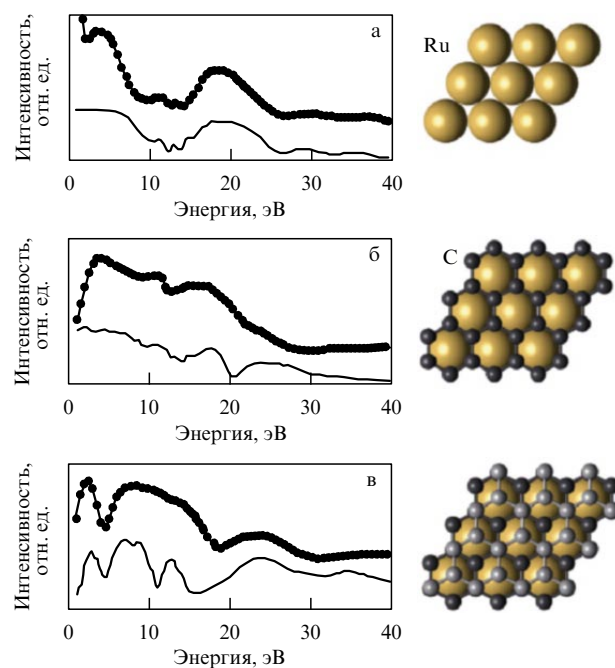


Рис. 7. Иллюстрация механизма эпитаксиального роста графеновых листов на поверхности Ru(0001). (а) Измеренная (верхняя линия) и вычисленная (нижняя линия) электронные дифрактограммы кристалла Ru(0001); (б) измеренная и вычисленная дифрактограммы поверхности рутения, покрытой однослойным графеновым листом; (в) то же для поверхности рутения, покрытой двухслойным графеновым листом. Справа показаны соответствующие структуры [99].

ром такого подхода может служить работа [99], где подложкой служила поверхность рутения Ru(0001). Синтез графена, который производился в условиях глубокого вакуума, контролировался *in situ* методом ДМЭ. Это позволяло не только наблюдать за процессом формирования однослойных листов графена, но также фиксировать момент возникновения второго слоя.

В основе используемого подхода к послойному росту графена большой площади на поверхности Ru(0001) лежит возрастающая температурная зависимость растворимости углерода в переходных металлах. Механизм роста иллюстрируется на рис. 7, где приведены также измеренные и рассчитанные электронные дифрактограммы, относящиеся к различным стадиям роста. При высоких температурах (порядка 1150°C), когда растворимость углерода достаточно велика, металлический образец насыщается по объёму углеродом. Медленное охлаждение образца до $\sim 825^\circ\text{C}$ приводит к примерно шестикратному снижению растворимости [105], в результате чего происходит выделение избыточного углерода на поверхности металла. Поверхность покрывается обширными (размером более 100 мкм) островками плёнки, которые видны на СЭМ-изображениях. Наблюдения с помощью электронного микроскопа указывают, что плёнка представляет собой однослойные эпитаксиальные графеновые листы, имеющие муаровую структуру [100]. Следует заметить, что аналогичная муаровая структура присуща также образцам графена, полученным эпитаксиальным выращиванием на поверхности иридия Ir(111) [103, 104]. Указанный размер графеновых листов (свыше 100 мкм) существенно превышает значения, достигнутые ранее при эпитаксиальном росте на поверхности 4H-SiC(0001) (менее 1 мкм)

[95], Ru(0001) (порядка 1 мкм) [101] и Ir(111) (порядка 1 мкм) [104]. Результаты дифракционных измерений указывают на совпадение ориентации графеновых слоёв с направлением (1010) подложки. При этом характерная длина волны муаровой структуры составляет 2,93 нм, что примерно в 11 раз превышает расстояние между ближайшими соседями в кристалле Ru(0001). Измерения указывают также на существенно более низкое значение работы выхода электрона графена по отношению как к исходному кристаллу рутения, так и к материалу графита. Это свидетельствует о наличии электронного взаимодействия между подложкой и графеном, которое обусловлено передачей заряда от металла к графеновому листу. На эффект подобного снижения указывают также результаты модельных расчётов [106] для графеновых листов, выращенных на поверхности SiC.

Для изучения пространственной структуры графеновых слоёв на поверхности рутения были измерены спектры КР, высокое пространственное разрешение которых (400 нм) достигалось благодаря применению конфокального рамановского микроскопа. Спектры возбуждались сфокусированным лазерным пучком на длине волны 532 нм, мощностью на уровне 1 мВт. В результате измерений были получены карты поверхности графена размером 25×25 мкм.

Транспортные характеристики образцов графена измерялись по стандартной четырёхконтактной схеме с использованием контактов на основе вольфрамового острия, ориентированных под углом 45° к поверхности образца и перемещаемых с помощью пьезоэлектрических манипуляторов. При исследовании транспортных характеристик двухслойных графеновых листов использовались две различные конфигурации зондов: либо каждый из слоёв контактирует с двумя зондами, либо все четыре зонда контактируют с первым слоем. Эти измерения сочетались с получением изображения поверхности с помощью полевого эмиссионного СЭМ. Результаты измерений указывают на существенное различие в значениях электрического сопротивления графена и контакта между соседними слоями графена. Так, сопротивление участка первого графенового слоя размером 10 мкм составило 10 Ом, в то время как сопротивление контакта между соседними слоями оказалось примерно в тысячу раз выше. Для установления механизма межслойной проводимости были выполнены измерения зависимости сопротивления межслойного контакта от расстояния между слоями, которое могло регулироваться в результате наложения механической нагрузки, сближающей соседние слои. Экспоненциальный характер полученной зависимости указывает, что основной механизм межслойной проводимости связан с туннелированием электронов, принадлежащих π -орбитали. Оценка высоты соответствующего барьера, выполненная на основании обработки указанной зависимости, даёт значение 5 эВ.

Расстояние между слоями в образцах двухслойного графена, а также между слоем графена и подложкой определялось на основании измерений методом ДМЭ. Согласно этим измерениям, среднее расстояние между первым графеновым слоем и рутениевой подложкой составляет 1,45 Å, а расстояние между первым и вторым слоями в двухслойном графеновом листе равно 3,0 Å. Приведённое значение расстояния между подложкой и первым графеновым слоем сопоставимо с результатом

(1,65 Å), полученным для графеновых листов, выращенных на поверхности 4H-SiC(0001) [107].

Наблюдения показывают, что характерный размер однослойных графеновых листов, образующихся на поверхности рутения в результате охлаждения образца, соответствует типичному расстоянию между центрами конденсации — около 200 мкм. По достижении однослойными графеновыми листами поперечных размеров порядка 100 мкм на поверхности этих структур происходит интенсивное образование второго слоя. При этом на поверхности наблюдаются одновременно как однослойные, так и двухслойные листы графена. Первый слой ковалентным образом связан с поверхностью рутения, что является следствием гибридизации электрона, принадлежащего орбитали углерода $2p_z$, с d -электронами рутения, энергия которых соответствует уровню Ферми. Для второго графенового слоя описанный процесс передачи заряда не является столь существенным, поэтому расстояние между первым и вторым слоями определяется, в основном, ван-дер-ваальсовым механизмом, а величина расстояния приближается к 3,34 Å, что присуще кристаллическому графиту. В то же время добавление второго слоя практически не изменяет расстояние между первым слоем и металлической подложкой (1,45 Å), а следовательно, и характер взаимодействия между графеном и металлом.

4. Фононные свойства графена

4.1. Фононный спектр графена

Теплофизические характеристики графена (теплоёмкость, коэффициент теплопроводности, коэффициент термического расширения) определяются фононами. Особенности фононного спектра графена и материалов на основе графена связаны с двумерной структурой листа графена. Графен имеет гексагональную структуру с двумя атомами углерода в каждой ячейке, что обуславливает наличие шести фононных ветвей в спектре дисперсии — трёх оптических (LO, TO, ZO) и трёх акустических (LA, TA, ZA). Фононные моды LA и TA соответствуют продольным и поперечным колебаниям атомов углерода в плоскости графена. Мода ZA соответствует колебаниям атомов углерода в направлении, перпендикулярном направлению колебаний мод LA и TA, с выходом атомов из плоскости графена. В настоящее время имеются многочисленные данные по измерению фононной дисперсии графита и расчёту соответствующих кривых для графита и графена (см. работы [19, 31] и ссылки в них). Согласно этим данным моды LA и TA имеют линейную дисперсию, соответствующие этим модам значения скорости звука составляют $v(LA) = 21,3$ км с^{-1} , $v(TA) = 13,6$ км с^{-1} [19]. Относительно дисперсии моды ZA вблизи центра зоны Бриллюэна в литературе нет полного согласия. В некоторых работах имеются данные о квадратичном характере дисперсии моды ZA в точке Г (см., например, [109]), тогда как результаты расчётов, выполненных в работе [110], свидетельствуют о том, что мода ZA имеет линейную дисперсию и характеризуется скоростью звука $v(TA) = 1,6$ км с^{-1} .

Фононное дисперсионное соотношение может быть получено на основании последовательных расчётов из первых принципов. При этом теория функционала плот-

ности (DFT) [111, 112] используется для определения основного состояния системы, а теория возмущений для функционала плотности (DFPT) [113–115] — для определения линейного отклика системы на возмущение, связанное со смещением ионов. Расчёты спектров фононов в графене и производных материалах на основе DFPT были проведены в работах [31, 32, 116, 117].

Основной величиной, определяющей фононный спектр материала, является матрица силовых констант, которая описывает вторую производную энергии системы E по смещениям ионов u :

$$C_{\alpha i, \beta j}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}(\mathbf{R}) \partial u_{\beta j}(\mathbf{R}')}, \quad (1)$$

где \mathbf{R} и \mathbf{R}' — векторы решётки Браве, i и j обозначают соответственно i -й и j -й атомы элементарной ячейки, α и β обозначают направления осей координат. На основе известной матрицы силовых констант можно определить динамическую матрицу системы:

$$D_{\alpha i, \beta j}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_{\mathbf{R}} C_{\alpha i, \beta j}(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}), \quad (2)$$

где M_i — масса i -го атома. Тогда частоты фононов в любой точке \mathbf{q} зоны Бриллюэна являются решениями задачи на собственные значения:

$$\omega^2(\mathbf{q}) u_{\alpha i}(\mathbf{q}) = \sum_{\beta j} u_{\beta j}(\mathbf{q}) D_{\alpha i, \beta j}(\mathbf{q}). \quad (3)$$

Матрица силовых констант описывает взаимодействие возмущений в разных узлах кристаллической решётки, при этом величина взаимодействия уменьшается с увеличением расстояния между узлами. Для практических расчётов фононных спектров необходимо ограничить количество взаимодействующих узлов конечным числом. Рассчитанная зависимость частоты фононов в графене для разных мод показана на рис. 8 [32]. Как видно из рисунка, результат расчёта существенно зависит от числа учитываемых соседних узлов. Минимальное число ближайших оболочек соседних узлов, которое необходимо учесть для получения результата, практически не зависящего от этого параметра, составляет 4 для фононных мод $\Gamma_{\text{LO/TO}}$, K_{TO} , M_{ZO} , в то время как сходимость моды ZA по числу соседних узлов

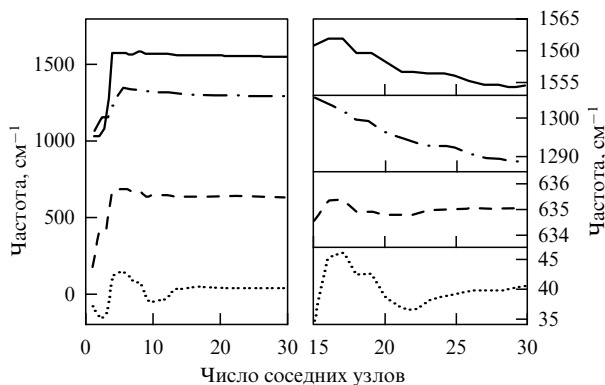


Рис. 8. Зависимость частоты фононов в графене от числа соседних узлов, включаемых в расчёт матрицы силовых констант, для разных мод фононов ($\Gamma_{\text{LO/TO}}$ (сплошная линия), K_{TO} (штрихпунктирная), M_{ZO} (штриховая), и пунктирная линия обозначает моду ветви ZA , $1/4$ её пути в направлении $\Gamma - \text{M}$) [32].

значительно более медленная; для получения результата, не зависящего от числа учитываемых соседних узлов, требуется включить в расчёт не менее 13 оболочек. Расчёты, основанные на эмпирической параметризации матрицы силовых констант для графена, обычно включают 3–5 ближайших соседей [109, 118], причём параметры аппроксимации определяются в результате согласования с экспериментальными данными для графита или рассчитанными дисперсионными кривыми графена.

Результаты расчётов спектров фононной дисперсии с использованием DFT несколько расходятся с экспериментальными результатами, полученными до 2007 г. В частности, экспериментальные результаты, полученные в работе [119] на основании измерения спектров потерь энергии электронов (СПЭЭ), дают более высокие частоты для ветви TA в направлении $\Gamma - \text{M}$ и предсказывают пересечение ветвей TA и ZO между Γ и M , тогда как результаты всех расчётов показывают, что эти ветви пересекаются вблизи точки M с небольшим сдвигом в направлении точки K [32, 38, 120]. Кроме того, результаты измерений СПЭЭ [121, 122] предсказывают наличие зазора между модами ZO и ZA в точке K , тогда как расчёты указывают на пересечение этих мод (рис. 9а).

На рисунке 9б результаты измерений дисперсии акустических фононных ветвей, выполненных методом неупругого рентгеновского рассеяния для всей области $\Gamma - \text{K} - \text{M} - \Gamma$ [123], сравниваются с данными, полученными тем же методом ранее [105], а также с результатами расчётов [122]. Как видно, данные [123] имеют существенно лучшее согласие с результатами DFPT-расчётов.

Высокочастотные оптические моды графена TO и LO вырождены в точке Γ и принадлежат к двумерному представлению E_{2g} . Эти моды, характерная частота которых находится в области $\approx 1580 \text{ см}^{-1}$, используются при исследованиях графена и производных материалов методом спектроскопии КР. Подробный обзор результатов таких исследований представлен в работе [21].

В многослойных структурах на основе графена появляются моды, описывающие относительные колебания слоёв графена. В наиболее простом случае двухслойного графена в колебательном спектре появляется новая низкочастотная мода ZO' с частотой около 100 см^{-1} в Γ -точке, соответствующая оптическим межплоскостным колебаниям двух слоёв перпендикулярно плоскости. Также появляется низкочастотное оптическое колебание слоёв TO' вдоль плоскости с частотой около 40 см^{-1} . Кроме того, происходит слабое расщепление (около 5 см^{-1}) других имеющихся оптических фононных мод [38]. Зависимость частот низкочастотных мод от числа слоёв графена была исследована теоретически в работе [116] (рис. 10). Было показано, что частоты низкочастотных межслоевых оптических колебаний растут с ростом числа слоёв и достигают предельных значений при числе слоёв около 7.

Определённое влияние на фононные свойства графена при конечных температурах оказывает ангармонический характер колебаний решётки. Одной из наиболее важных характеристик ангармонических свойств графена является зависимость частоты фонона от размера ячейки — параметр Грюнайзена:

$$\gamma(\mathbf{q}, j) = \frac{-a_0}{2\omega_{\mathbf{q}, j}^0} \left. \frac{\partial \omega_{\mathbf{q}, j}}{\partial a} \right|_0, \quad (4)$$

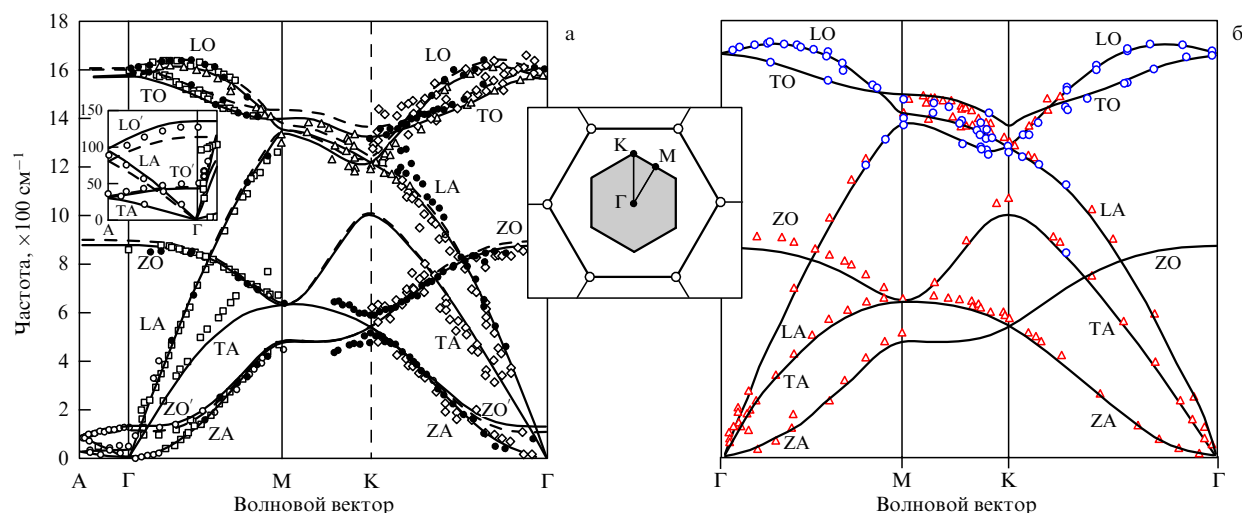


Рис. 9. Дисперсионные кривые фононов в графене. (а) (Рисунок из работы [32]): расчёт методами GGA (Generalized Gradient Approximation, сплошные линии) и LDA (Local Density Approximation, штриховые линии), измерения методом СПЭЭ (квадраты, ромбы и тёмные круги), рассеяния нейтронов (светлые круги) и рентгеновского рассеяния (треугольники). (б) (Рисунок из работы [123]): расчёт методом DFT (сплошные линии), измерения методом неупругого рентгеновского рассеяния (круги, треугольники). На вставке приведено изображение первой зоны Бриллюэна графена и направления, соединяющие точки высокой симметрии Γ , М, К.

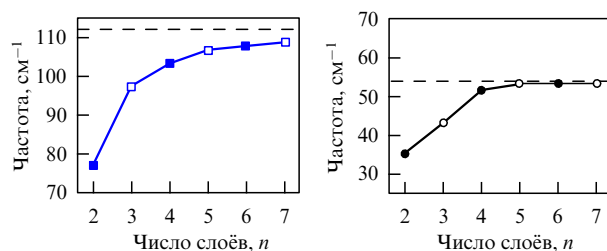


Рис. 10. Зависимость частоты низкочастотных мод от числа слоёв графена [116].

где a — размер ячейки графена, \mathbf{q} — вектор зоны Бриллюэна, j — индекс фононной моды, а индекс 0 указывает на величины, соответствующие равновесной структуре решётки. Параметр Грюнайзена может быть вычислен на основе расчёта дисперсии фононов с небольшим отклонением от равновесного параметра решётки. Как правило, параметр Грюнайзена положителен, поскольку с увеличением амплитуды колебаний увеличивается средний параметр решётки и уменьшается частота колебаний. Однако при определённых условиях в слоистых кристаллах параметр Грюнайзена может быть отрицательным [124].

На рисунке 11 показаны значения параметра Грюнайзена, рассчитанные для всех фононных мод однослойного и двухслойного графена [117]. Как видно из рисунка, параметр Грюнайзена для некоторых мод принимает отрицательные значения. Самые большие отрицательные значения параметра Грюнайзена соответствуют акустической поперечной фононной моде ЗА. Частота этой моды увеличивается при увеличении параметра решётки, так как при растяжении слоя графена движение атомов в перпендикулярном направлении становится более ограниченным (аналогично поведению струны, которая при растяжении колеблется с большей частотой и меньшей амплитудой). Этот эффект носит название "мембранный эффект", он был предсказан И.М. Лифшицем в 1952 г. [125].

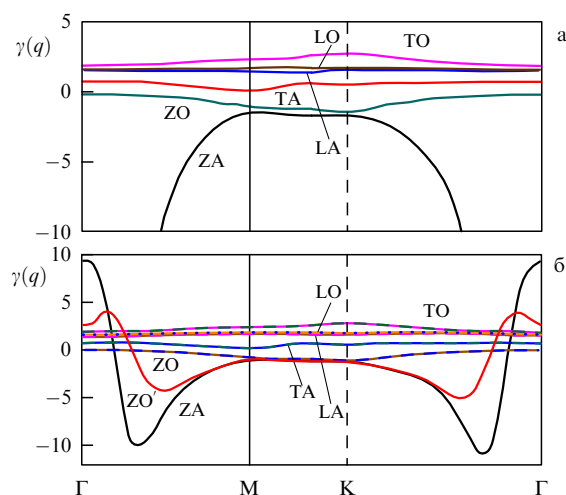


Рис. 11. Параметры Грюнайзена, вычисленные для однослойного (а) и двухслойного (б) графена [117].

Другой характеристикой, описывающей взаимодействие фононов друг с другом и с другими квазичастицами, является ширина линии оптических фононов. Экспериментально было найдено, что полуширина рамановской моды E_{2g} равна 13 cm^{-1} [126]. Расчёты из первых принципов [127] показали, что ширина линии моды E_{2g} и её зависимость от температуры в основном определяются электрон-фононным взаимодействием.

4.2. Решёточные свойства графена при конечной температуре

Поведение решётки графена при конечных температурах имеет ряд особенностей, которые отражают двумерную природу данного материала. Прежде всего, следует отметить саму возможность существования двумерных структур. Как было показано Ландау и Пайерлсом [8–10], для двумерных кристаллических систем в гармоническом приближении величина флуктуаций колебаний атомов в плоскости в длинноволновом пределе логарифмически расходится. Мермин и Вагнер установили [11,

12], что длинноволновые флуктуации разрушают дальний порядок в двумерных кристаллах. Кроме того, расходятся и длинноволновые флуктуации смещений атомов в перпендикулярном плоскости кристалла направлении [128]. Это указывает на термодинамическую нестабильность подобных кристаллов. Графен, являющийся структурой толщиной в один атомный слой, представляет собой наиболее точную реализацию двумерного материала. Поэтому указанная расходимость длинноволновых флуктуаций атомов в графене означает невозможность существования данного материала в изолированном виде. Действительно, можно показать, что в гармоническом приближении среднеквадратичное отклонение в перпендикулярном направлении выражается как

$$\sqrt{\langle h^2 \rangle} \propto L \sqrt{\frac{T}{\kappa}}, \quad (5)$$

где κ — упругость по отношению к изгибу, и растёт пропорционально характерному размеру листа графена L .

Указанные утверждения о неограниченности флуктуаций были получены в гармоническом приближении. Флуктуации могут быть, однако, ограничены ангармонической связью изгиба с натяжением. Таким образом, в ангармоническом приближении графен может существовать, но при этом должен иметь большие флуктуации в перпендикулярном направлении. Действительно, экспериментальные исследования структуры изолированного графена, результаты которых приведены в разделе 2.3, указывают на наличие на поверхности графена волнообразных неоднородностей с длиной волны 50–100 Å.

Для более точной характеристики структуры графена при конечных температурах было выполнено моделирование равновесной структуры графена при помощи метода Монте-Карло [14]. Было показано, что на поверхности графена самопроизвольно образуются волны длиной около 80 Å, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. При этом среднеквадратичное отклонение в перпендикулярном направлении (шероховатость) имеет степенную зависимость от размера листа [128, 129],

$$\sqrt{\langle h^2 \rangle} \propto L^\xi, \quad \xi \approx 0,6-0,7, \quad (6)$$

и остаётся много меньше характерного размера графена L , хотя абсолютные значения шероховатости могут существенно превышать атомные размеры, достигая ~ 1 нм [13].

Самопроизвольное возникновение шероховатости поверхности графена при конечных температурах сопровождается изменением длин связей и размера ячейки графена. Равновесная структура графена при заданной температуре может быть получена путём минимизации свободной энергии системы. В гармоническом приближении свободная энергия графена может быть записана как сумма внутренней энергии, энергии нулевых колебаний и колебательной свободной энергии:

$$F(a, T) = E(a) + \sum_{\mathbf{q}, j} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, j}(a)}{2} + k_B T \sum_{\mathbf{q}, j} \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, j}(a)}{k_B T} \right) \right], \quad (7)$$

где a — размер ячейки графена, а суммы берутся по всем векторам зоны Бриллюэна и всем фоновым модам. Минимизация этой свободной энергии по параметру ячейки даёт равновесную структуру графена для заданной температуры в квазигармоническом приближении. Отсюда можно получить для коэффициента термического расширения графена выражение

$$\alpha \equiv \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial T} = \sum_{\mathbf{q}, j} \frac{c_v(\mathbf{q}, j) \gamma(\mathbf{q}, j)}{a_0^2 (\partial^2 E / \partial a^2)} \Big|_0, \quad (8)$$

где $c_v(a, j)$ — вклад в теплоёмкость от каждой колебательной моды, $\gamma(\mathbf{q}, j)$ — коэффициенты Грюнрайзена для каждой моды, а индекс 0 соответствует величинам для равновесной структуры решётки. Поскольку, как было показано выше, параметр Грюнрайзена для моды ZA имеет большие отрицательные значения, то при низких температурах, когда оптические моды с положительным вкладом отрицательных параметров Грюнрайзена, и коэффициент теплового расширения графена является отрицательным. Согласно расчётам в квазигармоническом приближении [32], коэффициент теплового расширения графена имеет минимум при комнатной температуре, при этом он составляет значение $-3,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, которое по абсолютной величине в три раза превышает коэффициент теплового расширения графита в плоскости при той же температуре ($-1,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Однако при высоких температурах, когда нужно учитывать более высокие ангармонические поправки, квазигармоническое приближение не является достаточно точным. Прямой расчёт равновесной структуры графена в зависимости от температуры был проведён в [130] с использованием метода Монте-Карло и эмпирических потенциалов. Результаты расчёта температурной зависимости параметра решётки графена и среднего расстояния между соседними атомами показаны на рис. 12. Как видно, параметр решётки графена принимает минимальное значение при температуре около 1000 К. Следует отметить, что расстояние до ближайших соседей также вначале уменьшается с ростом температуры, что обусловливается сжимающим давлением в плоскости графена.

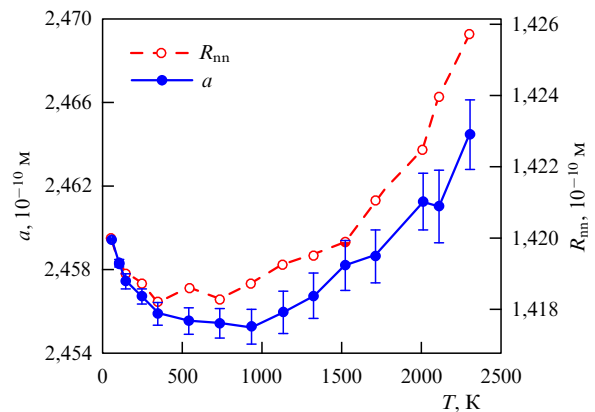


Рис. 12. Зависимость параметра решётки графена a и среднего расстояния до ближайших соседей R_{nn} от температуры, рассчитанная в [130].

5. Теплопроводность графена

5.1. Методы и результаты измерения теплопроводности графена

Согласно имеющимся экспериментальным данным, графен имеет самую высокую среди твёрдых тел теплопроводность при комнатной температуре. Его теплопроводность ($4840\text{--}5300\text{ Вт м}^{-1}\text{ К}^{-1}$ [18, 131]) выше, чем у изотопически чистого алмаза ($3320\text{ Вт м}^{-1}\text{ К}^{-1}$ [132]) и однослойных УНТ ($3500\text{ Вт м}^{-1}\text{ К}^{-1}$ [133, 134]).

Для исследования динамики колебаний решётки широко используется спектроскопия КР. Взаимодействие падающего оптического излучения с колебаниями атомов кристаллической решётки приводит к его неупругому рассеянию на атомах кристалла, в результате чего спектр рассеянного излучения содержит, наряду с линией падающего излучения, также линии-спутники, симметрично отстоящие от линии падающего излучения на величины собственных частот колебаний решётки. Положение и интенсивность линий рассеянного света меняется с температурой и длиной волны падающего излучения. В графене, как и в графите, наиболее интенсивными являются пики G и D (1580 и 1350 см^{-1}), первый из которых соответствует моде, связанной с симметричными колебаниями растяжение–сжатие sp^2 -связей, второй связывается с дефектами в структуре графена.

Методика, основанная на спектроскопии КР, ранее успешно применялась для измерения теплопроводности плохо проводящих материалов и тонких плёнок [135, 136], а также для измерения теплопроводности УНТ [137]. Применимость этой методики для графена основана, во-первых, на высокой чувствительности положения G-пики в спектре КР к локальному значению температуры, а во-вторых, — на возможности локального нагрева определённого участка графена размером свыше нескольких микрометров лазерным лучом с длиной волны менее 1 мкм . Указанные соображения легли в основу весьма изящного метода измерения коэффициента теплопроводности графена с помощью конфокальной микроспектроскопии КР [18, 131]. Согласно этому подходу, лазерный луч определённой мощности фокусируется на середину подвешенного между опорами однослойного графенового листа в пятно размером $0,5\text{--}1\text{ мкм}$, вызывая нагрев центрального участка образца на несколько десятков кельвин. Температура нагретого участка графена определяется по результатам измерения сдвига положения пика G. При относительно небольшом нагреве зависимость приращения температуры от мощности лазерного излучения имеет линейный характер, причём коэффициент в этой зависимости пропорционален значению коэффициента теплопроводности графена.

Схема эксперимента [131] показана на рис. 13. В качестве подложки использовалась пластина Si/SiO₂, на поверхности которой с помощью ионного травления был проделан ряд продольных канавок глубиной около 300 нм и шириной до 5 мкм . Листы графена, полученные методом механического расслоения высокоориентированного пиролитического графита (см. раздел 3.1), наносились в большом количестве на подложку. Затем с помощью микроспектрометра КР подбирались продолговатые образцы графена с формой, близкой к прямоугольной, которые перекрывали углубление наподобие

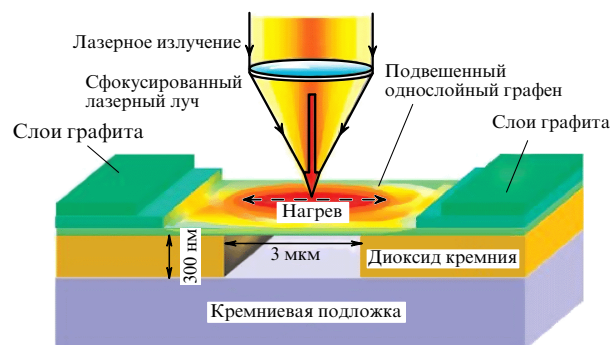


Рис. 13. Схема экспериментальной установки для измерения теплопроводности графена [131].

мостика. При этом исследуемые листы графена были в термическом контакте с частицами графита, также находящимися на поверхности подложки. Эти частицы поглощают тепло, выделяемое при облучении графеновых листов сфокусированным лучом аргонного ионного лазера, $\lambda = 0,48\text{ мкм}$. Размер фокального пятна составляет примерно $0,5\text{ мкм}$, однако диффузия электронов приводит к увеличению размера нагретой области примерно на 1 мкм . Измеренные таким образом значения коэффициента теплопроводности однослойного графена при комнатной температуре оказались в диапазоне $4840\text{--}5300\text{ Вт м}^{-1}\text{ К}^{-1}$. Обработка экспериментальных данных позволила также оценить значение средней длины свободного пробега фонона относительно рассеяния $l_p \approx 775\text{ нм}$. Тем самым значение l_p оказалось много меньше характерного размера образцов графена ($5\text{--}10\text{ мкм}$), что указывает на преобладающую роль диффузионного механизма переноса тепла по отношению к баллистическому.

Основной источник погрешности описанного метода измерений теплопроводности графена связан с неопределённостью значения толщины графенового слоя, знание которой необходимо для определения коэффициента теплопроводности. Используемое авторами [131] значение толщины $0,35\text{ нм}$ является условной величиной, которая соответствует расстоянию между соседними плоскостями в кристаллическом графите и вряд ли правильно характеризует толщину индивидуального графенового слоя.

Результаты измерений показывают, что коэффициент теплопроводности индивидуального графена более чем вдвое превышает соответствующее значение для кристаллического графита $\kappa \approx 2000\text{ Вт м}^{-1}\text{ К}^{-1}$. Таким образом, коэффициент теплопроводности двумерной гексагональной структуры (графена) заметно превышает соответствующее значение для трёхмерной структуры, составленной из графеновых слоёв. Переход от двумерной структуры к трёхмерной, который происходит при увеличении числа графеновых слоёв, должен сопровождаться снижением коэффициента теплопроводности. Такая зависимость обусловлена возникновением дополнительного механизма рассеяния фононов, связанного со взаимодействием между соседними слоями. Экспериментальное исследование указанной зависимости было выполнено авторами работы [138], которые использовали описанный выше подход, основанный на спектроскопии КР. В этом случае в качестве подложек также использовались пластины Si/SiO₂, поверхность которых

содержала ряд параллельных канавок глубиной 300 нм и шириной до 5 мкм. Вблизи краёв углублений были напылены тонкие металлические полоски, которые служили для отвода тепла, подаваемого на графен. Образцы графена, содержащие несколько слоёв, были получены методом механического расслоения пиролитического графита. Количество атомных слоёв в исследуемых образцах определялось на основании обработки спектров КР [129]. Продольный размер подвешенной части графена составлял от 5 до 16 мкм. Значения коэффициента теплопроводности образцов определялись по результатам измерений температурного сдвига частоты G-линии КР ($\approx 1579\text{ см}^{-1}$) под действием лазерного облучения, которые согласовывались с решением уравнения теплопроводности для образца методом конечных элементов.

На рисунке 14 приведена измеренная авторами [138] зависимость коэффициента теплопроводности плёнок, составленных из индивидуальных графеновых слоёв, от числа таких слоёв. С целью исключения зависимости коэффициента теплопроводности графена от его поперечного размера, эти данные приведены к единому размеру 5 мкм. Штриховыми линиями отмечены пределы, в которых находятся значения коэффициента теплопроводности кристаллического графита (по данным различных авторов). Показаны также результаты модельных расчётов, выполненных при использовании

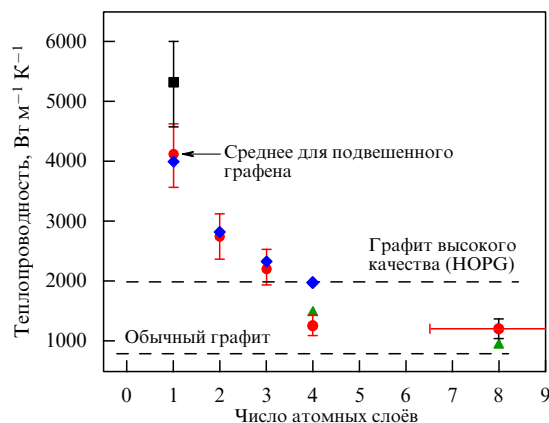


Рис. 14. Зависимость коэффициента продольной теплопроводности плёнок, составленных из нескольких графеновых слоёв, от числа слоёв [138]. Штриховыми линиями показаны пределы изменения коэффициента теплопроводности кристаллического графита. Ромбы — вычисления с учётом всех возможных механизмов рассеяния фононов, за исключением рассеяния на дефектах. Треугольники — расчёт на основании модели Клеменса для многослойных графеновых структур [149, 152, 155] с учётом шероховатости. Квадрат — максимум [131]. Чёрный кружок — усреднённое значение для размера подвешенной части графена 5 мкм. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

различных методов, а также, для сравнения, результат измерения коэффициента теплопроводности индивидуального однослойного графена. Как видно, уже нескольких слоёв достаточно, чтобы коэффициент теплопроводности такой структуры приблизился к значению, характерному для кристаллического графита.

Альтернативный подход к измерению коэффициента теплопроводности графена использовался в работе [20], где объектом исследования служили образцы, восстановленные из оксида графена. В этой работе теплопроводность определялась на основании результатов измерения температуры образца при пропускании через него электрического тока в сочетании с решением одномерного уравнения теплопроводности. Температура образца измерялась с помощью Pt-термосопротивлений. Образцы графена были получены в результате восстановления оксида графена, синтезированного стандартным методом Хаммерса, детально описанным в разделе 3.3. Процедура восстановления оксида графена проводилась в потоке азота при температуре 450 °С и продолжалась от 5 до 60 мин.

Теплопроводность образцов измерялась в условиях вакуума при остаточном давлении менее 0,03 торр. Измерительное устройство включало в себя подложку из нитрида кремния (SiN), на которой располагались продольные контактные кремниевые полоски. Расстояние между полосками находилось в диапазоне от 0,5 до 3 мкм. Образец графена накладывался на подложку таким образом, чтобы обеспечить электрический и тепловой контакт с полосками. При этом в одной конфигурации графен находился в подвешенном между полосками состоянии, не испытывая контакта с подложкой, а в другой конфигурации графен частично лежал на подложке. Подобная структура измерительной системы позволяла одновременно измерять как теплопроводность, так и электропроводность графена. Результаты измерений этих параметров при комнатной температуре для четырёх образцов приведены в табл. 3. Образцы отличаются размерами, сопротивлением контактов, а также длительностью термообработки τ , применяемой для восстановления графена. Кроме того, образцы 2 и 3 находились в подвешенном состоянии, в то время как образцы 1 и 4 располагались на поверхности подложки.

Результаты измерений, представленные в табл. 3, указывают на существенную зависимость транспортных коэффициентов графена от времени термической обработки: чем продолжительнее процесс обработки, тем выше значения коэффициентов теплопроводности и электропроводности образца. Это связано с удалением с поверхности графена атомов кислорода, присутствие которых определяет механизм рассеяния электронов и фононов, и приводит к снижению значений соответствующих транспортных коэффициентов. Однако даже термообработка в течение часа не позволяет удалить

Таблица 3. Транспортные характеристики образцов графена, восстановленного из оксида [20]

Образец	Теплопроводность κ , Вт м ⁻¹ К ⁻¹	Электропроводность σ , 10 ² Ом ⁻¹ м ⁻¹	Длительность обработки τ , мин	Сопротивление контактов R , кОм
1	2,87	62,2	60	120
2	0,87	6,21	5	2
3	0,14	6,57	5	130
4	—	19,5	20	300

кислород полностью, так что и в этом случае как коэффициент теплопроводности, так и электропроводность графена остаются на несколько порядков ниже значений, измеренных для образцов графена, которые получены методом механического расслоения графита либо CVD. Таким образом, можно сделать вывод о высокой чувствительности транспортных коэффициентов графена к методу и условиям получения образцов.

Теплопроводность индивидуального графена определяется характером распространения фононов вдоль графеновой плоскости. При этом среднее значение длины пробега фонона зависит от таких факторов, как размер графена, тип и концентрация дефектов, а также наличие соседних структур, как это имеет место в случае кристаллического графита или плёнки, содержащей несколько графеновых слоёв. В отсутствие указанных факторов характерная длина пробега фонона относительно упругого рассеяния определяется процессами фонон-фононного взаимодействия (Umklapp-процессы), учёт которых приводит к возрастающей зависимости коэффициента теплопроводности от размера графена. В связи с этим возникает вопрос о различии в значениях коэффициента теплопроводности графена, подвешенного над углублением, и графена, лежащего на диэлектрической подложке. Указанное различие естественно приписать влиянию подложки на характер распространения фононов по графеновому листу. Сравнение результатов измерений коэффициента теплопроводности образцов графена, подвешенных над углублением, с соответствующими данными для графена, лежащего на подложке из диэлектрического материала (SiO_2), проведено в работе [139]. Эта работа содержит также результаты измерения температурной зависимости коэффициента теплопроводности графена.

Образцы графена выращивались на поверхности медной фольги толщиной 25 мкм методом CVD [81]. С целью консервации эти образцы покрывались плёнкой полиметилметакрилата (PMMA), после чего медная подложка удалялась с помощью 1М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Основу измерительного устройства составляла мембрана из нитрида кремния (SiN_x), которая содержала матрицу 100×100 круглых отверстий диаметром 3,8 мкм, находящихся на расстоянии 10 мкм друг от друга. Эта мембрана располагалась на круглой кремниевой рамке диаметром 3 мм, покрытой плёнкой золота толщиной 300 нм и площадью $0,5 \times 0,5$ мм. Поскольку теплопроводность нитрида кремния ($\sim 5 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$) на 2–3 порядка ниже теплопроводности графена, для обеспечения теплоотвода от нагреваемого участка графена на поверхность SiN_x напылялся слой золота толщиной ~ 500 нм. После нанесения образца графена вместе с плёнкой PMMA на эту мембрану и удаления плёнки с помощью ацетона устройство было готово к проведению измерений теплопроводности графена. Это устройство представляло собой графен, покрывающий множество отверстий на мембране. Количество графеновых слоёв, а также содержание дефектов контролировалось с помощью КР-спектрометра. Для проведения измерений выбирались отверстия, покрытые участками графена с минимальным количеством дефектов. Спектры КР таких участков практически не содержат D-полосы, что указывает на однослойную структуру графена, свободную от дефектов.

При измерениях теплопроводности графена луч лазера с $\lambda = 532$ нм фокусировался с помощью линзы

$\times 50$ или $\times 100$ либо в центр одного из отверстий, над которым подвешен графен, либо на участок графена, находящийся на поверхности мембраны Au/SiN_x . Для измерения коэффициента поглощения лазерного излучения графеном использовался полупроводниковый измеритель лазерной мощности, расположенный под мембраной. Значение коэффициента поглощения, которое получалось в результате вычитания доли мощности, поглощённой пустой мембраной, из соответствующего значения для мембраны, содержащей графен, оказалось равным $3,3 \pm 1,1 \%$. В основу измерений локальной температуры графена при воздействии лазерного облучения было положено значение коэффициента температурного сдвига положения G-пика спектра КР графена $(4,05 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ см}^{-1} \text{ К}^{-1}$, которое было определено в серии специальных измерений. Значение коэффициента теплопроводности графена получается в результате сопоставления измеренного профиля температуры и результата решения уравнения теплопроводности для графена, нагретого лазерным лучом.

На рисунке 15 измеренные при различных температурах значения коэффициента теплопроводности графена, подвешенного над отверстием в мембране [139], сравниваются с соответствующими данными для пиролитического графита [140–142]. Согласно измерениям, коэффициент теплопроводности графена при комнатной температуре составляет $(2500 + 1100 / - 1050) \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$, а при температуре 500 К оценивается величиной $(1400 + 500 / - 480) \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Тем самым, значения теплопроводности графена превышают соответствующие данные для графита во всём исследованном диапазоне температур. Наблюдаемый эффект снижения коэффициента теплопроводности графена с ростом температуры объясняется уменьшением средней длины свободного пробега фонона относительно фонон-фононного рассеяния, что, в свою очередь, связано с увеличением плотности фононов и возрастанием влияния ангармонизма на фонон-фононное взаимодействие.

Наряду с образцами графена, подвешенными над отверстиями в мембране, авторы [143] измерили теплопроводность образцов однослойного графена, лежащих

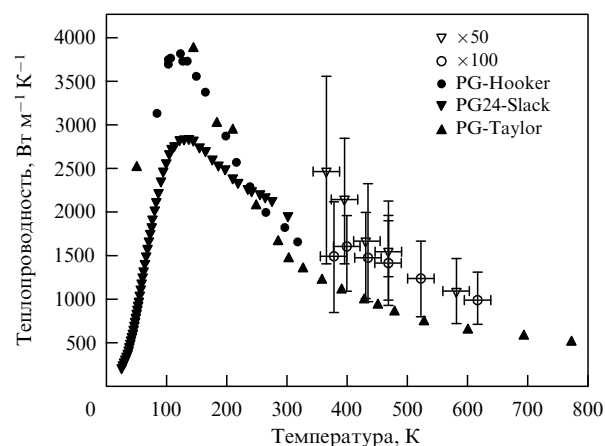


Рис. 15. Сравнение результатов измерений коэффициента теплопроводности графена, подвешенного над отверстием в мембране [139], с соответствующими данными для пиролитического графита, полученными в работах [140] (▼); [141] (●); [142] (▲). Данные, отмеченные знаками ∇ и ○, получены при использовании фокусирующих линз с различным увеличением.

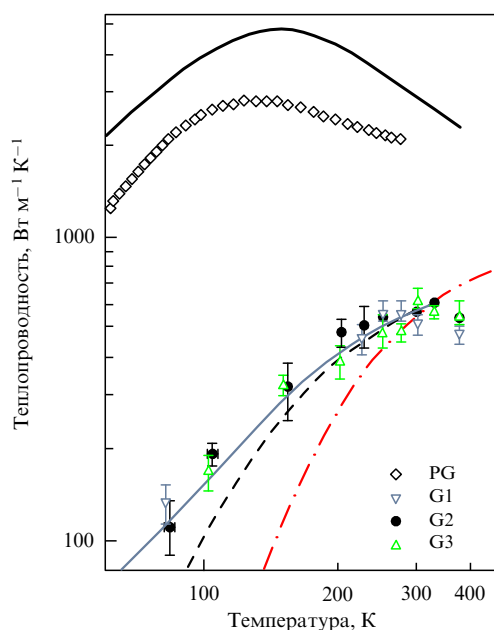


Рис. 16. Сравнение результатов измерения температурной зависимости коэффициента теплопроводности образцов графена на подложке Si/SiO₂ [143] с соответствующими данными для пиролитического графита (PG) [140], а также с результатами расчётов для подвешенного графена (толстая сплошная линия) и графена, находящегося на подложке (тонкая сплошная, штриховая и штрихпунктирные линии). Расчётные данные получены при различных модельных предположениях.

на подложке SiO₂. Эти образцы были получены механическим расслоением графита (см. раздел 3.1). Однослойная бездефектная структура исследуемых образцов подтверждалась результатами измерений спектров КР. Полоски графена шириной от 1,5 до 3,2 мкм и длиной от 9,5 до 12,5 мкм располагались на поверхности продольного выступа SiO₂ толщиной 300 нм, к концам которого были подсоединены две Au/Cr термодпары. Это позволяло измерять температуру концов графеновых полосок. Измеренные значения электрического сопротивления трёх образцов графена, обозначенных (рис. 16) как G1, G2 и G3, оказались равными 160, 7 и 5400 кОм. Столь значительный разброс указывает на высокую чувствительность результатов измерений к качеству контакта, которое является основным источником ошибки измерения. Результат измерения, относящийся к образцу G2 (7 кОм), близок к баллистическому пределу $R_b = h/4e^2 = 6,47$ кОм и представляется наиболее адекватным. Этот результат в сочетании с результатами измерения коэффициента Зеебека для образца G2 позволил определить положение уровня Ферми $E_F = 0,049$ эВ, а также концентрацию носителей на уровне Ферми $n = (E_F/\hbar v_F)^2/\pi = 1,7 \times 10^{11}$ см⁻², их тепловую скорость $v_F = 1 \times 10^8$ см с⁻¹ и подвижность $\mu \sim 20000$ см² В⁻¹ с⁻¹. Коэффициент теплопроводности образца G2 при комнатной температуре, установленный на основании результатов обработки этих данных, оказался равным 579 ± 34 Вт м⁻¹ К⁻¹, что в несколько раз ниже соответствующего значения для кристаллического графита. Столь низкое значение коэффициента теплопроводности графена на подложке SiO₂ обусловлено, очевидно, влиянием подложки, воздействие которой создает дополнительный механизм рассеяния фононов. Результаты измере-

ния температурной зависимости коэффициента теплопроводности различных образцов графена на подложке SiO₂ сравниваются на рис. 16 с данными для пиролитического графита (PG). Как видно, температурные зависимости теплопроводности графена и пиролитического графита отличаются положением максимума, который смещён по отношению к соответствующему максимуму для графита в сторону более высоких температур. Это указывает на различие в характере влияния соседних слоёв в графите и подложки SiO₂ на распространение фононов в графеновом слое.

В описанных экспериментах по измерению коэффициента теплопроводности графена с использованием спектроскопии КР характерный размер нагреваемой лазерным лучом области составлял порядка 1 мкм, что всего в несколько раз меньше поперечного размера подвешенной области графена. При таком соотношении размеров можно ожидать значительной ошибки в измерении коэффициента теплопроводности. Однако результаты указанных измерений согласуются с экспериментальными данными [144] для образцов графена, подвешенного над углублением размером 44 мкм. И хотя полученное в этом случае значение коэффициента теплопроводности графена ($\kappa \approx 630$ Вт м⁻¹ К⁻¹) оказалось в несколько раз ниже максимальных измеренных значений, данный результат также подтверждает репутацию графена как материала, хорошо проводящего тепло.

Результаты измерений коэффициента теплопроводности графена суммированы в табл. 4. Как показывает сравнение экспериментальных данных, полученных различными авторами, коэффициент теплопроводности графена характеризуется значительным разбросом. Это обусловлено целым рядом факторов, среди которых в первую очередь следует назвать зависимость структуры графена от метода и условий его получения, а также значительную экспериментальную погрешность, которая присуща исследованиям объектов нанометровых размеров. Можно надеяться, что уже в ближайшем будущем успехи в разработке и совершенствовании подходов к получению графена приведут к синтезу образцов большой площади с ничтожным содержанием дефектов, а дальнейшее развитие экспериментальных методик позволит проводить надёжные измерения транспортных коэффициентов таких образцов в зависимости от размера, температуры и числа графеновых слоёв.

5.2. Методы расчёта теплопроводности графена

Для графена, так же как и для УНТ, вклад электронов в теплопроводность, оценённый на основании данных по электропроводности с использованием закона Видемана – Франца, пренебрежимо мал по сравнению с вкладом фононов [19] (менее чем 1 % при комнатной температуре). Следовательно, теплопроводность графена определяется, главным образом, вкладом фононов. Поэтому для расчёта теплопроводности графена достаточно рассчитать вклад фононного механизма в перенос тепла. С этой целью можно использовать либо кинетическое уравнение Больцмана для функции распределения фононов, либо численное решение уравнений динамики для координат ядер. Ниже будут кратко проанализированы оба указанных подхода и рассмотрены полученные при этом результаты.

Таблица 4. Значения коэффициента теплопроводности графена, измеренные различными авторами

Метод получения графена	Метод измерения	Условия измерения	Размеры графена, мкм	Диапазон температур, К	κ , Вт м ⁻¹ К ⁻¹	Литература
МРПГ*	Спектроскопия КР	Подвешенный образец	≤ 5	300	4840–5300	[18, 131]
МРПГ	Спектроскопия КР	Подвешенные образцы графена с числом слоёв от 2 до 4	5–15	300	2800–1300	[138]
CVD	Спектроскопия КР	Подвешенный образец	3,8	300–500	$(2500–1400) \pm 50 \%$	[64]
МРПГ	Эффект Зеебека	Образец на подложке SiO ₂	1,5–3,2 (ширина); 9,5–12,5 (длина)	80–300	$(100–579) \pm 15 \%$	[143]
МРПГ	Спектроскопия КР	Подвешенный образец	44	300	630	[144]
ВОГ**	Омический нагрев	Подвешенный образец	До 3	300	0,87	[20]
ВОГ**	Омический нагрев	Образец на подложке SiN	До 3	300	2,87	[20]

* Механическое расслоение пиролитического графита.

** Восстановление оксида графена.

5.2.1. Кинетическое уравнение для фононной теплопроводности. При низком уровне колебательного возбуждения в системе фононы образуют разреженный газ, для которого можно записать кинетическое уравнение Больцмана

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \mathbf{u} \frac{\partial N}{\partial \mathbf{r}} = \text{St } N, \quad (9)$$

где $N \equiv N_{\lambda}(t, \mathbf{r}, \mathbf{k})$ — функция распределения фононов λ -моды, а $\text{St } N$ — интеграл столкновений для фононов. Отличие системы фононов от обычного газа состоит в том, что в процессах столкновения, в принципе, не сохраняются ни число фононов, ни суммарный квазиимпульс фононов. Последнее обстоятельство связано с наличием так называемых процессов переброса (Umklapp-процессов), при которых общий квазиимпульс может измениться на величину вектора обратной решётки \mathbf{b} :

$$\sum_i \mathbf{k}_i = \sum_i \mathbf{k}'_i + \mathbf{b}, \quad (10)$$

в отличие от нормальных процессов (N-процессов), при которых общий квазиимпульс сохраняется.

Стандартный подход к решению кинетического уравнения Больцмана для фононов основан на линеаризации интеграла столкновения вблизи равновесной функции распределения фононов. Этот подход применим в случае относительно невысокого градиента температуры, когда локальная функция распределения фононов по энергиям близка к равновесной, а температура, определяющая эту функцию распределения, является параметром, медленно меняющимся вдоль длины образца. Полученная в результате линеаризации кинетического уравнения Больцмана линейная система в общем случае будет описывать взаимосвязь возмущений функции распределения фононов. Можно, однако, пренебречь этой взаимосвязью и рассматривать различные фононные моды как независимые, каждую со своим временем релаксации $\tau_{\lambda}(\mathbf{k})$. В этом случае можно показать, что коэффициент теплопроводности определяется суммой вкладов от всех фононов [145]:

$$\kappa = \frac{1}{8\pi^3} \sum_{\lambda} \int C(\omega_{\lambda}(\mathbf{k})) \tau_{\lambda}(\mathbf{k}) (\mathbf{v}_{\lambda} \mathbf{s})^2 d\mathbf{k}, \quad (11)$$

где \mathbf{s} — направление распространения потока тепла, $\mathbf{v}_{\lambda} = d\omega_{\lambda}(\mathbf{k})/d\mathbf{k}$ — групповая скорость моды λ , $C(\omega, T)$ — удельная теплоёмкость моды:

$$C(\omega, T) = \frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^2}. \quad (12)$$

Заменяв интегрирование по волновым векторам интегрированием по угловым частотам, легко получить для двумерного случая и изотропной среды следующее выражение:

$$\kappa = \frac{1}{4\pi h} \sum_{\lambda} \int C(\omega, T) \tau(\omega, T) \frac{v}{u} \omega d\omega, \quad (13)$$

где h — характерный поперечный размер, $u = \omega/k$ — фазовая скорость фононной моды λ .

5.2.2. Процессы рассеяния фононов. Время релаксации фононов, входящее в выражение (11), определяется всеми процессами рассеяния фононов. В идеальном бесконечном кристалле свободный пробег фононов ограничивается межфононными столкновениями, которые представляют собой одно из проявлений ангармонизма межатомных колебаний. В реальном же кристалле имеются точечные и протяжённые дефекты, такие как вакансии, примеси, границы. Всё это приводит к рассеянию фононов, причём каждый такой процесс рассеяния характеризуется своим временем релаксации τ_i . Среднее время релаксации фононов, входящее в уравнение для теплопроводности, с учётом всех механизмов рассеяния записывается как

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}. \quad (14)$$

Далее мы представим наиболее часто используемые аналитические выражения для времён релаксации, полученные из теории возмущений с помощью различных приближений и упрощений. При использовании этих выражений для расчёта времён релаксации необходимо помнить, что они являются оценочными.

5.2.2.1. Взаимодействие фононов. Взаимодействие фононов учитывается в результате включения ангармониче-

ских членов в разложении энергии взаимодействия между атомами. Поскольку температура Дебая для графена намного выше комнатной — около 2000 К, то вклад ангармонизма достаточно мал и может быть рассмотрен в рамках теории возмущений. Обычно рассматривают влияние только кубического члена, который описывает трёхфононное взаимодействие, поскольку, как было показано в [146], члены более высокого порядка дают существенно меньший вклад.

Как было указано выше, процессы взаимодействия фононов можно разделить на нормальные с сохранением квазиимпульса и процессы переброса, в которых квазиимпульс меняется на величину вектора обратной решётки. В процессах переброса необходимым является участие фононов с большим квазиимпульсом (порядка $1/a_0$, где a_0 — вектор решётки), в то время как нормальные процессы могут не включать коротковолновые фононы. Для трёхфононного взаимодействия данное требование означает, что процесс переброса должен включать два коротковолновых фонона. Поэтому процессы переброса могут быть эффективными лишь при высоких температурах, когда возбуждены коротковолновые моды, в то время как нормальные процессы не зависят от популяции коротковолновых мод. Существует, однако, несколько соображений, по которым нормальные процессы не вносят существенный вклад в теплопроводность обычных материалов. Простое соображение было высказано в своё время Пайерлсом [147]: в системе без дисперсии N-процессы сохраняют тепловой поток, поэтому не могут обеспечить конечную теплопроводность. Более сильное утверждение было сделано Померанчуком, который показал [148], что для обычных материалов N-процессы с участием только длинноволновых фононов с линейной дисперсией не могут обеспечить конечное время рассеяния фонона при $k \rightarrow 0$. Следует, однако, отметить, что данный вывод не совсем справедлив для двумерных систем, таких как графен, из-за наличия в спектре этих систем квазиквадратичной моды ZA. Поэтому вопрос о роли N-процессов в теплопроводности графена остаётся открытым, но практически все используемые сейчас аналитические модели теплопроводности графена не учитывают N-процессы взаимодействия фононов.

Для времени рассеяния длинноволнового фонона в процессе переброса Клеменсом было получено следующее выражение [149]:

$$\frac{1}{\tau} \approx 2\gamma^2 \frac{k_B T}{M v^2} \frac{\omega^2}{\omega_D}, \quad (15)$$

где γ — параметр Грюнрайзена, M — масса ячейки, k_B — постоянная Больцмана, v — групповая скорость, ω_D — частота Дебая.

5.2.2.2. Рассеяние фононов на границах. При достаточно низких температурах в чистом образце наиболее важным фактором, ограничивающим длину свободного пробега фононов, является рассеяние на "стенках" — границах образца. Этот процесс приводит к размерному эффекту, который проявляется в зависимости теплопроводности от размера образца; впервые такую зависимость наблюдал экспериментально де Гааз и Бирмас [150].

Для характерного времени релаксации τ , соответствующего рассеянию фононов на границе, справедливо

следующее соотношение [151]:

$$\frac{1}{\tau} \approx \frac{1-p}{1+p} \frac{v}{L}, \quad (16)$$

где p — мера шероховатости границы (доля зеркально отражённых фононов), L — наименьший размер листа.

Для абсолютно шероховатых ($p = 0$) поверхностей длина пробега фонона относительно отражения от границы, естественно, равна размеру листа.

5.2.2.3. Рассеяние фононов на дефектах. Наряду с процессами фонон-фононного рассеяния и рассеяния на границах, длина пробега фононов ограничена рассеянием на дефектах, основные типы которых описаны в разделе 2.2. Характерное время релаксации фонона относительно рассеяния на дефектах также может быть рассчитано с использованием теории возмущений. Так, в случае упругого рассеяния фонона на изотопах (рэлеевское рассеяние) в расчёт принимается изменение массы атома, что приводит к следующему выражению для времени релаксации:

$$\tau \approx \frac{2v^2}{\omega^3 \Gamma S}, \quad (17)$$

где

$$\Gamma = \sum_i c_i (1 - c_i) \left(\frac{\Delta M_i}{M} \right)^2, \quad (18)$$

v — групповая скорость, S — поперечное сечение атома изотопа, c_i — доля ячеек с i -м дефектом, M — масса ячейки, ΔM_i — изменение массы ячейки с i -м дефектом.

Подробное рассмотрение рассеяния на точечных дефектах было сделано Клеменсом в работе [152]. Рассматриваются три механизма, определяющие вклад дефекта в рассеяние: (а) возмущение кинетической энергии из-за изменения массы, (б) возмущение потенциальной энергии вследствие изменения констант упругости, характеризующих некоторые связи, (в) возмущение потенциальной энергии из-за поля упругого напряжения.

Однако, рассматривая только механизм влияния дефектов, обусловленный изменением массы атома вследствие изотопического замещения, мы получим, что вклад фонон-фононных процессов становится несущественным уже при очень низкой концентрации дефектов. В этом случае рассеяние на дефектах становится определяющим процессом, и величина коэффициента теплопроводности графена уменьшается с ростом концентрации дефектов.

В общем случае размер дефекта необходимо сравнивать с длиной волны фонона, поэтому приведённое выше выражение для вероятности рассеяния справедливо для точечных дефектов и дефектов размером менее длины волны фонона ($\lambda > 2r$) [153]. Для фононов с длиной волны меньшей, чем размер дефекта ($\lambda < 2r$), рассеяние происходит по законам геометрической оптики, согласно которым характерное время релаксации выражается следующим соотношением [154]:

$$\tau = \frac{S}{v 2rc_i}. \quad (19)$$

5.2.3. Проблема расходимости теплопроводности двумерной системы. Как следует из выражений (13)–(15), в случае существования только трёхфононного рассеяния

в процессах переброса имеем

$$C(\omega) \rightarrow \text{const}, \quad \tau(\omega) \rightarrow \frac{1}{\omega^2}, \quad \kappa \rightarrow \int \frac{d\omega}{\omega} \quad \text{при } \omega \rightarrow 0. \quad (20)$$

Это приводит к хорошо известной логарифмической расходимости теплопроводности двумерной системы. В общем случае указанная расходимость может быть устранена в результате учёта других механизмов рассеяния низкочастотных фононов. Эти дополнительные механизмы рассеяния могут быть заменены введением длинноволновой (низкочастотной) частоты обрезания ω_c для акустических фононов. Клеменс [149] дал физическое обоснование выбора ω_c для графита: при низких частотах имеется взаимодействие с фононами поперёк плоскости, и тепло начинает распространяться во всех направлениях, что уменьшает вклад низкоэнергетичных мод в тепловой транспорт вдоль плоскости до несущественного. Фононная оптическая ветвь ZO' (4 ТГц) в спектре графита и была взята в качестве частоты обрезания. Расчёты Клеменса дают теплопроводность графита в плоскости $\sim 1900 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$, что близко к экспериментальному значению. В более поздней работе [155] Клеменс предложил выбрать ω_c для графена из соображений, что длина пробега фонона не может превысить характерный размер графенового листа L , что в случае трёхфононного рассеяния приводит к следующему ограничению, определяющему нижний предел интегрирования ω_c в уравнении (13):

$$l(\omega, T) = \frac{1}{2\gamma^2} v \frac{Mv^2}{k_B T} \frac{\omega_D}{\omega^2} < L. \quad (21)$$

Другой способ устранения логарифмической расходимости основан на учёте более высоких порядков теории возмущений. Возрастание проводимости должно прекратиться при таких размерах листа, при которых вклад процессов более высокого порядка в рассеяние фононов становится сравнимым с вкладом процессов первого порядка. В частности, учёт процессов трёхфононного рассеяния второго порядка устраняет расходимость благодаря добавлению постоянного (не зависящего от частоты) слагаемого, определяющего рассеяние для низкочастотных фононов [156]:

$$\tau_2^{-1} \approx \gamma^4 \left(\frac{k_B T}{Mv^2} \right)^2 \omega_D. \quad (22)$$

В результате учёта этого слагаемого процессы второго порядка начинают доминировать при частотах ниже, чем

$$\omega_{\min} = \frac{2}{3} \gamma \sqrt{\frac{k_B T}{Mv^2}} \omega_D \approx 3 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}. \quad (23)$$

Интегрирование (13) с учётом (23) позволяет получить количественную оценку коэффициента теплопроводности графенового листа, который достигает максимального значения в диапазоне $5000 - 10000 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при размере листа порядка 1 мм.

5.2.4. Расчёт теплопроводности графена методом молекулярной динамики. Для расчёта фононной теплопроводности углеродных наноструктур используются метод

неравновесной молекулярной динамики (NEMD) [157], метод равновесной молекулярной динамики (EMD) [145] и метод однородной неравновесной молекулярной динамики (синтетический NEMD-метод) [159, 160]. Отметим, что метод молекулярной динамики хорошо себя зарекомендовал также при расчёте теплопроводности УНТ, структура которых подобна структуре графена [158]. Точность всех молекулярно-динамических методов напрямую зависит от типа и параметризации потенциалов, моделирующих межатомные взаимодействия.

При расчёте методом NEMD образец мысленно помещается между холодным и горячим термостатами, так что в нём реализуется температурный градиент. Движение атомов в образце между термостатами подчиняется законам динамики Ньютона, в соответствии с которыми вычисляется тепловой поток, направленный по градиенту температуры. После установления стационарного режима теплопроводность κ образца вычисляется с использованием закона Фурье для теплового потока:

$$J = -\kappa \nabla T, \quad (24)$$

где J — плотность теплового потока, ∇T — градиент температуры (производная по x в одномерном случае).

Метод NEMD имеет две основные модификации — прямой и обратный методы NEMD [161]. В первом случае задаются температуры в холодном и горячем термостатах и вычисляется величина теплового потока через образец. Во втором случае тепловой поток поддерживается постоянным и определяется градиент температуры. Кроме того, метод NEMD может быть реализован либо с периодическими граничными условиями, либо без них, а также с использованием термостатов разного типа.

Такой наиболее простой метод, прямо моделирующий эксперимент, тем не менее, имеет несколько недостатков. Когда длина моделируемого образца меньше длины свободного пробега фононов, величина теплопроводности оказывается недооценённой. Занижение теплопроводности также может происходить, если длина моделируемого образца не позволяет учесть вклады длинноволновых фононов.

Метод EMD расчёта теплопроводности основан на использовании флуктуационно-диссипативной теоремы для спонтанного теплового потока в веществе. В этом методе коэффициент теплопроводности определяется через пространственно-временной интеграл автокорреляционной функции теплового потока (формула Грина — Кубо):

$$\kappa(T) = \frac{1}{3Vk_B T^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}(t) \mathbf{J}(0) \rangle dt, \quad (25)$$

где V — объём, T — температура, k_B — постоянная Больцмана, $\mathbf{J}(t)$ — вектор теплового потока, определяемый как

$$\mathbf{J}(t) = \frac{d}{dt} \sum_i \mathbf{r}_i E_i = \frac{d}{dt} \sum_i \mathbf{r}_i (E_{k,i} + E_{p,i}), \quad (26)$$

$E_{k,i}$ — кинетическая энергия, $E_{p,i}$ — потенциальная энергия частицы i .

Основной недостаток метода равновесной молекулярной динамики состоит в том, что сходимость автокорреляционной функции требует больших времён интегрирования. Кроме того, результаты расчётов зависят от начальных условий, что требует выполнения большого числа расчётов со статистически независимыми начальными условиями.

Для преодоления недостатков, присущих методам NEMD и EMD, был предложен однородный метод неравновесной молекулярной динамики, объединяющий метод NEMD с формулой Грина–Кубо для теплопроводности. При этом вводится дополнительная малая "фиктивная тепловая сила", действующая на все атомы. Теплопроводность вдоль оси z вычисляется как предел при стремящейся к нулю величине фиктивной силы [160, 162]

$$\lambda = \lim_{F_e \rightarrow 0} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle J_z(F_e, t) \rangle}{F_e TV}, \quad (27)$$

где T — температура образца, V — объём, $J_z(F_e, t)$ — z -компонента вектора теплового потока для момента времени t , F_e — фиктивная тепловая сила.

Однако в реальности расчёт предела $F_e \rightarrow 0$ не является простым. Прямой расчёт теплопроводности для очень малых величин фиктивной силы даёт существенную ошибку. Поэтому обычно используется метод аналитического экстраполирования зависимости теплопроводности от величины фиктивной силы при $F_e \rightarrow 0$.

5.3. Результаты расчётов теплопроводности графена

5.3.1. Теплопроводность идеального графена и её зависимость от размера листа. В этом разделе мы рассмотрим результаты расчёта теплопроводности графена с помощью вышеизложенных методик.

Если говорить об аналитических расчётах, в первую очередь необходимо отметить работу Клеменса [155], в которой предложена простая аналитическая модель для теплопроводности графита, используемая при расчёте теплопроводности идеального графена. Поскольку основной вклад в теплопроводность вносят две акустические ветви в плоскости графена (продольная LA- и поперечная TA-моды), а зона Бриллюэна представляет собой шестиугольник (см. рис. 9), то в соответствии с моделью Дебая зона Бриллюэна заменяется на круг эквивалентной площади радиуса

$$q_D = \frac{2}{a} \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \right)^{1/2} = 1,55 \times 10^8 \text{ см}^{-1}, \quad (28)$$

где a — параметр решётки ($2,46 \times 10^{-8}$ см), а дебаевская скорость v определяется как средняя скорость звука двух акустических мод:

$$\frac{2}{\langle v \rangle^2} = \frac{1}{\langle v_{LA} \rangle^2} + \frac{1}{\langle v_{TA} \rangle^2}. \quad (29)$$

Поскольку наиболее существенный вклад в теплопроводность вносят длинноволновые фононы с линейной дисперсией, Клеменс использовал вместо групповой скорости дебаевскую, а параметр Грюнайзена взял равным 2 (экспериментальное значение для графита). Более того, используя для теплоёмкости выражение, справедливое при высоких температурах ($C \propto \omega$) в предположении

классического распределения фононов, он, тем не менее, получил для теплопроводности графита значение, близкое к экспериментальному — $1900 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Применение описанного подхода к расчёту теплопроводности графена приводит к выражению, содержащему зависимость от размера графенового листа:

$$\kappa = \frac{1}{\gamma^2} \rho \frac{v^4}{\omega_D} \ln \left(\frac{\omega_D}{\omega_c} \right). \quad (30)$$

Частота обрезания ω_c рассчитывалась из условия, что длина релаксации фонона при процессах переброса не может превысить характерный размер графенового листа. Значения коэффициента теплопроводности, рассчитанные для листов идеального графена размером 1 мм и 10 мкм, составили 4400 и 2590 $\text{Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ соответственно.

Хотя закон дисперсии для обеих акустических ветвей является линейным почти до границы зоны Бриллюэна, а остальные ветви в длинноволновой области имеют нулевую групповую скорость и поэтому не вносят вклада в перенос энергии, тем не менее, было сделано несколько попыток уточнить результаты Клеменса путём интегрирования уравнения Больцмана с использованием реального закона дисперсии $\omega(k)$ [19, 117, 163, 164]. Это позволило корректно рассчитать частотные зависимости скоростей (групповой и фазовой) и параметра Грюнайзена, в общем случае не являющихся постоянными величинами.

В частности, в работе [117] параметры Грюнайзена были взяты зависящими от частоты, хотя в качестве групповой скорости принималась средняя скорость звука двух акустических мод. Во избежание расходимости интеграла теплопроводности при малых волновых векторах в качестве нижнего предела интегрирования была взята рассчитанная частота ZO' для двухслойного идеального графена ($\omega_c = 1,5 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$). Такой подход аналогичен приёму, использованному Клеменсом для случая графита [149], который в качестве частоты обрезания ω_c использовал частоту моды ZO' в Г-точке. Поскольку частота обрезания была принята постоянной, теплопроводность графена также получилась не зависящей ни от размера листа ($2200 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при 300 К), ни от числа слоёв графена. Следует отметить, что данный подход обоснован только для многослойных образцов графена и не может быть применён для однослойных систем.

В работе [163], авторы которой используют методику Клеменса [155], также использовались постоянные значения групповой скорости и параметра Грюнайзена, однако эти значения для обеих акустических мод, так же как и частота обрезания, рассчитывались усреднением результатов, полученных из первых принципов. Зависимость теплопроводности идеального графена от размера листа показана на рис. 17а для различных значений параметра Грюнайзена двух акустических мод. Как видно, независимо от выбора значения параметра Грюнайзена, теплопроводность является монотонно возрастающей функцией размера листа. Значение теплопроводности для $L = 10$ мкм при комнатной температуре оказалось близким к $4000 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$, что заметно превышает величину, рассчитанную Клеменсом для такого же размера листа.

В работе [19] был проведён расчёт теплопроводности идеального графена с учётом процессов переброса,

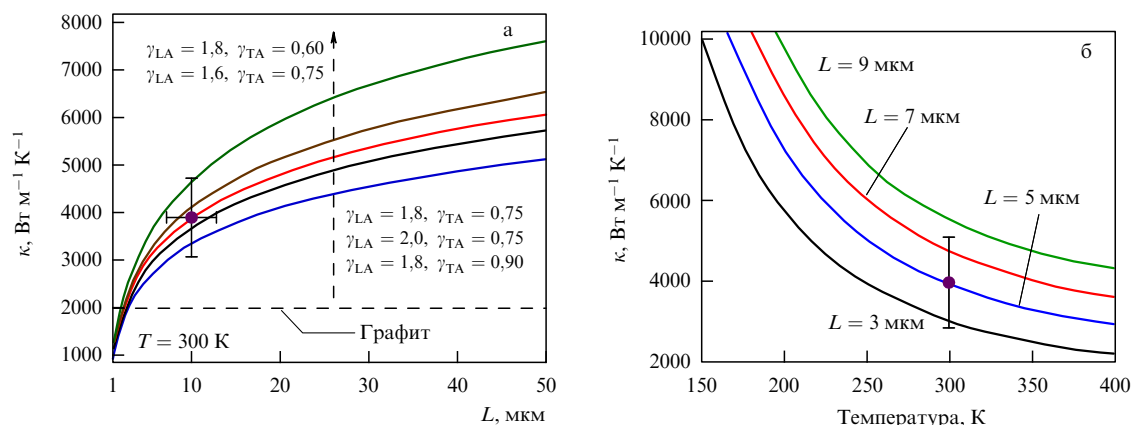


Рис. 17. Теплопроводность идеального графена в зависимости от размера листа L (а) [163] и температуры (б) [19].

разрешённых законами сохранения энергии и момента. Учёт возможных процессов переброса был сделан при помощи так называемых диаграмм рассеяния, которые наглядно показывают разрешённые фоновые состояния в зоне Бриллюэна для каждого акта рассеяния. Рассеяние на границах листа рассматривалось как отдельный процесс с временем релаксации, вычисленным по формуле (16) [151]. В этом случае полное время релаксации является конечным, так как время релаксации фононов на границе не зависит от частоты, и нет необходимости явно вводить частоту обрезания, как это делал Клеменс. Но, по сути, это просто разные способы учесть одно и то же — ограничение длины свободного пробега фононов границами графенового листа. Зависимость теплопроводности идеального графена от температуры для различных размеров листа показана на рис. 17б.

Как видно из вышеизложенного, абсолютные значения коэффициента теплопроводности графена, вычисленные в разных работах, различаются почти в полтора раза, причём подобный разброс наблюдается даже в разных работах, выполненных одной группой исследователей. Ещё более существенный разброс характеризует данные по измерению коэффициента теплопроводности графена, полученные разными авторами (см. табл. 4). Но во всех случаях мы видим, что теплопроводность идеального графена растёт с размером листа, что объясняется возрастанием числа фононов, принимающих участие в процессе переноса тепла, с ростом размера графена.

Теплопроводность графена также рассчитывалась при помощи методов MD. Согласно этим расчётам, теплопроводность графена, так же как и теплопроводность углеродных нанотрубок, при увеличении длины монотонно возрастает (рис. 18). Расчёты на образцах длиной до 2 μm не выявили сходимости теплопроводности к конечному значению, что свидетельствует о достаточно высоком вкладе баллистического механизма теплопроводности для этих длин. Аналогично для однослойных УНТ в работе [165] было показано, что при расчётах методом NEMD зависимость κ от длины УНТ не выходит на насыщение даже для длины 1,6 μm . Медленная сходимость κ с размером образца при расчётах теплопроводности нанотрубок методом NEMD была также отмечена в работах [162, 166, 167].

Значения коэффициента теплопроводности графена, полученные разными авторами с использованием мето-

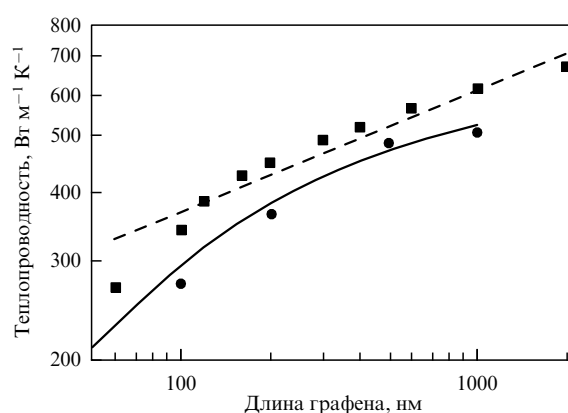


Рис. 18. Сравнение зависимостей теплопроводности графена и УНТ от длины: квадраты — расчётные значения для графена [162], штриховая линия — аппроксимация этих данных функцией $y = 134.72 x^{0.22}$. Расчёт для УНТ (5,5): круги [164], сплошная линия [166].

дов MD, не полностью согласуются друг с другом. Так, значения теплопроводности для образцов графена длиной 2 μm , полученные в работе [164], находятся в пределах 700 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, что соответствует по порядку величины значению теплопроводности УНТ (рис. 18). Этот результат, однако, несколько ниже экспериментальных величин и значений, полученных на основе расчётов с использованием уравнения Больцмана, что может быть связано с особенностью расчётов методами MD. В работе [164] были проанализированы важные для расчётов теплопроводности свойства эмпирических потенциалов, обычно используемых при молекулярно-динамических расчётах углеродных структур. Показано, что использование потенциалов Терсоффа [168] и Бреннера [169] приводит к заниженным значениям скорости звука фононных мод TA и LA и, в большинстве случаев, к завышенным значениям параметра Грюнаизена по сравнению с экспериментальными значениями и величинами, полученными из первопринципных расчётов с использованием метода функционала плотности. Тем самым использование указанных потенциалов приводит к недооценке рассчитанной величины коэффициента теплопроводности.

В работе [170] с помощью прямого метода NEMD была рассчитана теплопроводность графена длиной от 11 до 60 nm . В этой работе при расчёте теплопроводности с

помощью формулы Фурье использовалась толщина графена всего 0,144 нм, тогда как обычно для расчёта теплопроводности толщина листов графена и толщина стенок нанотрубок берётся равной удвоенному радиусу Ван-дер-Ваальса атома углерода (0,34 нм). С учётом этого величина теплопроводности образцов графена длиной 2 мкм, полученная в результате экстраполяции данных в интервале 11–60 нм, составляет 1000–1270 Вт м⁻¹ К⁻¹ в зависимости от типа графена (кресло/зигзаг).

Результаты некоторых расчётов предсказывают существенно более высокие значения теплопроводности графена. В работе [171] при расчётах методом NEMD с потенциалом Бреннера [169] было получено значение 1700 Вт м⁻¹ К⁻¹ для листов графена длиной 20 нм при комнатной температуре. В работе [172] для полосок графена длиной 30 нм было получено значение теплопроводности около 5000 Вт м⁻¹ К⁻¹. Однако надёжность этих результатов вызывает сомнение по нескольким причинам. Во-первых, результаты работы [171] для теплопроводности однослойных УНТ (1600 Вт м⁻¹ К⁻¹ при 300 К) не согласуются с результатами расчётов теплопроводности нанотрубок методом NEMD, выполненных в более поздних работах. Коэффициент теплопроводности УНТ сравнимой длины, рассчитанный аналогичным методом в других работах, как минимум, на порядок ниже [165, 167, 173, 174]. Во-вторых, высокие значения коэффициента теплопроводности для коротких листов графена не согласуются с результатами работы [163], полученными на основании аналитической модели. Согласно этим данным, для образца длиной 1 мкм коэффициент теплопроводности составляет около 1000 Вт м⁻¹ К⁻¹ при 300 К, а для более коротких образцов — существенно ниже указанного значения из-за монотонного убывания теплопроводности с уменьшением длины графена вследствие уменьшения количества фононных частот, дающих вклад в теплопроводность.

В работе [162] с помощью однородного метода NEMD также были получены весьма высокие значения теплопроводности для очень коротких образцов (длина листа 2,4 нм с периодическими граничными условиями в направлении теплового потока) при комнатной температуре — 6600 Вт м⁻¹ К⁻¹ для УНТ(10,10) и 7500 Вт м⁻¹ К⁻¹ для графена. Особенностью использованного в работе метода расчёта является произвольный характер выбора функции, аппроксимирующей зависимость теплопроводности от величины фиктивной тепловой силы. Эта функция является резко возрастающей при стремлении фиктивной силы к нулю, и выбор этой функции в значительной степени определяет итоговую величину коэффициента теплопроводности. В работе [175] сделана попытка заново вычислить предел $F_e \rightarrow 0$ для данных из работы [162]. При этом для теплопроводности УНТ при температуре 100 К было получено значение 560 Вт м⁻¹ К⁻¹, что существенно меньше значения 37000 Вт м⁻¹ К⁻¹ при 100 К, полученного в работе [162]. Таким образом, к значениям теплопроводности УНТ и графена из работы [162] следует относиться с большой осторожностью.

5.3.2. Влияние ширины листа графена на теплопроводность. Образцы графена шириной от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров обычно выделяют в отдельный класс под названием "графеновые наноленты" (ГНЛ) (graphene nanoribbons, GNR).

Эти наноленты помимо особых электронных свойств [176] могут иметь также особые фононные свойства.

Теплопроводность графеновых материалов шириной в несколько нанометров вычислялась при использовании методов MD. Обычно при молекулярно-динамических расчётах используется либо модель графена с периодическими граничными условиями в направлении, перпендикулярном потоку тепла, что соответствует листу графена бесконечной ширины, либо модель, представляющая собой полоску шириной в несколько нанометров без периодических граничных условий в перпендикулярном направлении, что соответствует ГНЛ.

Расчёты методом NEMD показали, что теплопроводность листов графена зависит от ширины листа; так, при переходе от модели графена бесконечной ширины к ГНЛ шириной 2 нм теплопроводность уменьшается, причём уменьшение проявляется сильнее для графена типа "кресло" [170]. Это объясняется влиянием дополнительных фононных мод, локализованных на границах ГНЛ [177]. В то же время, есть данные о том, что удвоение ширины ГНЛ с 1,5 до 3 нм не приводит к заметному увеличению теплопроводности [178]. В реальности снижение теплопроводности ГНЛ по сравнению с широкими образцами графена может быть связано также с рассеянием на дефектах, обычно присутствующих на границах ГНЛ.

5.3.3. Температурная зависимость теплопроводности графена. Температурные зависимости теплопроводности графена для образцов разной длины [19, 163] были получены на основе кинетического уравнения Больцмана. На формирование температурной зависимости теплопроводности графена оказывают влияние два основных фактора. Первый фактор связан с ростом числа фононов, участвующих в передаче тепла, при увеличении температуры. Второй фактор — увеличение числа фононов с ростом температуры — сопровождается возрастанием вероятности фононного рассеяния. Этот фактор, однако, проявляется в случае образцов графена, размер которых превосходит характерную длину пробега фонона относительно трёхфононного рассеяния (которая, как следует из экспериментальных данных [18], составляет около 800 нм при комнатной температуре). В противном случае реализуется так называемый баллистический режим, когда фононы могут беспрепятственно распространяться в пределах листа графена. В этом случае теплопроводность определяется только первым фактором — числом фононов, участвующих в передаче тепла. В рамках кинетической модели теплопроводности графена, представленной в разделе 5.2.1, теплопроводность определяется модами LA и TA, что должно приводить к росту теплопроводности пропорционально T^2 в области низких температур. Однако наличие в графене фононной моды ZA с квадратичной дисперсией приводит к более слабой температурной зависимости $T^{1,5}$ для вклада этой моды в баллистическую теплопроводность, что обуславливает доминирующий вклад этой моды в теплопроводность при низких температурах [179, 180]. При более высокой температуре ($T > 20$ К [180]) вклады от мод LA и TA приведут к росту теплопроводности пропорционально T^2 .

Таким образом, характер температурной зависимости коэффициента теплопроводности графена в существенной степени определяется его размером: для образцов

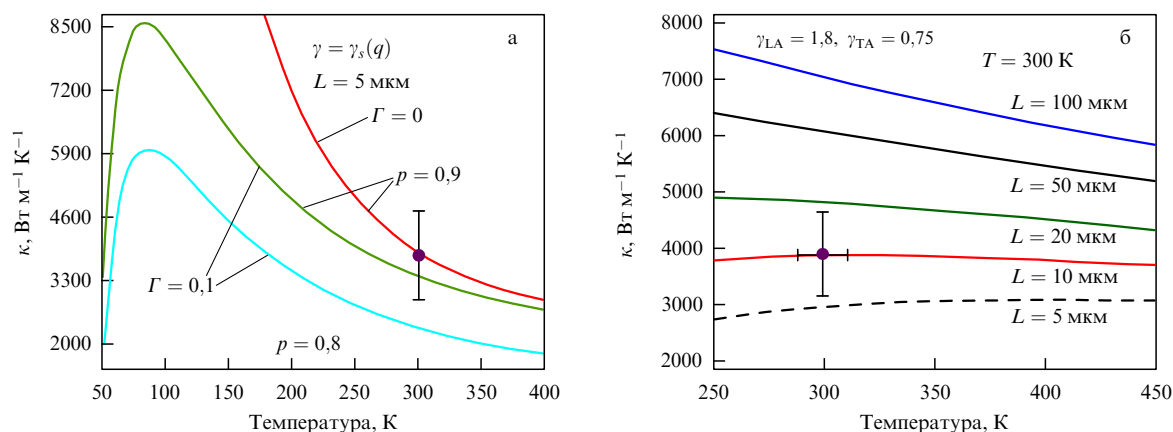


Рис. 19. (а) Температурные зависимости теплопроводности графена длиной 5 мкм, вычисленные для разных значений параметра, описывающего рассеяние на дефектах (Γ), и параметра, описывающего шероховатость границ (p) [19]; (б) температурная зависимость теплопроводности для листов графена разной длины [163].

графена малого размера коэффициент теплопроводности возрастает с температурой, а, начиная с некоторого размера, этот параметр имеет немонотонную температурную зависимость, максимум которой сдвигается в область низких температур по мере роста размера графена. Такие зависимости, вычисленные для листов графена большой длины, показаны на рис. 19а. При уменьшении длины листа графена роль трёхфоновонного рассеяния ослабляется. В результате вид температурной зависимости изменяется при уменьшении длины листа, а для листов графена длиной менее 5 мкм температурная зависимость теплопроводности становится монотонно возрастающей (рис. 19б). Полученная методом NEMD в работе [178] температурная зависимость теплопроводности полосок графена длиной 5,7 нм с неперiodическими граничными условиями вдоль теплового потока, монотонно возрастающая в области 180–400 К, находится в согласии с этими результатами.

5.3.4. Теплопроводность графена с учётом влияния дефектов. Как уже упоминалось в разделе 2.2, в структуре реальных графеновых листов могут присутствовать собственные дефекты, а также, в зависимости от метода приготовления, различные функциональные группы на поверхности. Указанные дефекты вносят вклад в вероятность рассеяния акустических фононов, а коэффициент теплопроводности реальных образцов графена зависит от концентрации наиболее вероятных дефектов. Подобная зависимость определялась на основании как молекулярно-динамических расчётов, так и расчётов на основе кинетического уравнения Больцмана. Так, результаты расчётов, выполненных в работах [164, 178] методом NEMD, указывают на резкое убывание теплопроводности при увеличении концентрации дефектов. При этом в качестве дефектов рассматривались одиночные углеродные вакансии, дефекты, образующиеся при удалении нескольких атомов углерода, присоединении ОН-групп, шероховатости границы листа. В работе [164] помимо метода NEMD для расчёта зависимости теплопроводности от концентрации ОН-групп и углеродных вакансий использовался расчёт на основе кинетического уравнения Больцмана с использованием формул (15), (16) для вероятности рассеяния на дефектах за счёт изменения массы. Результаты, полученные при использовании

обоих методов, находятся в качественном соответствии друг с другом и показывают, что концентрация дефектов, при которой теплопроводность падает в 2 раза, составляет при комнатной температуре около 1 % в случае ОН-групп (рис. 20б) и около 0,1 % в случае вакансий (рис. 20а).

Отметим, что вычисленные в цитированных работах зависимости теплопроводности графена от концентрации дефектов находятся в качественном соответствии с результатами расчётов для однослойных УНТ, также указывающих на снижение теплопроводности УНТ с увеличением концентрации дефектов [173].

Снижение коэффициента теплопроводности графена с ростом концентрации дефектов подтверждается также результатами измерений. В то время как измеренная величина коэффициента теплопроводности для чистых листов графена составляет около $5000 \text{ Вт м}^{-1} \text{К}^{-1}$ [18], соответствующие значения для оксида графена находятся в диапазоне $0,14\text{--}2,87 \text{ Вт м}^{-1} \text{К}^{-1}$, в зависимости от степени восстановления оксида [20].

5.3.5. Выпрямление теплового потока с использованием графена. Результаты моделирования методом NEMD предсказывают способность несимметричных листов графена выпрямлять тепловой поток, что является следствием неізотропности коэффициента теплопроводности этих объектов. В работах [178, 181] были исследованы модели листов графена треугольной формы и модель, состоящая из двух соединённых прямоугольных листов графена разной ширины [181]. Длина образцов составляла от 3,4 до 13,5 нм. Было установлено, что для всех образцов предпочтительным направлением теплового потока является направление в сторону уменьшения ширины образца. При этом более сильным эффектом выпрямления обладают треугольные модели графена.

Коэффициент выпрямления теплового потока для треугольных листов графена составляет примерно от 100 % (для длинных образцов) до 350 % (для самых коротких образцов) [181]. Эти значения превышают значения коэффициента выпрямления теплового потока, полученные методом NEMD для углеродных наноконусов [182], сочленённых нанотрубок разного диаметра [183] и для нанотрубок с градиентом массы [184]. Таким

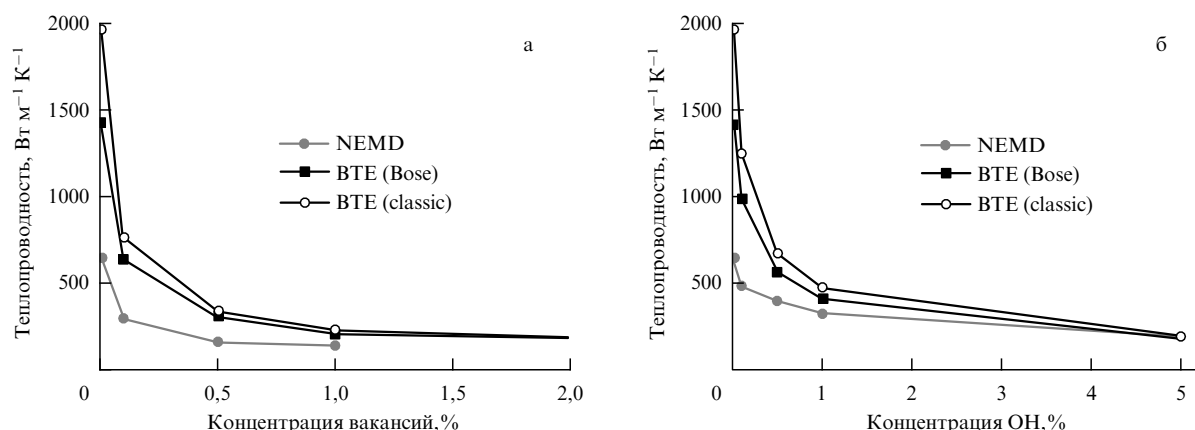


Рис. 20. Теплопроводность дефектного графена в зависимости от концентраций вакансий (а) и OH-групп (б), рассчитанная методом NEMD и на основе кинетического уравнения Больцмана с двумя типами статистики распределения фононов (классическая и квантовая) [164]. Длина графенового листа $L = 1$ мкм.

образом, асимметричные листы графена могут считаться наиболее перспективными потенциальными структурами для выпрямления теплового потока.

6. Заключение

В настоящее время исследования в области графена переживают подлинный бум. Ежемесячно публикуются сотни статей, ежегодно проводятся десятки научных конференций. Подобный интерес к исследованию графена представляется оправданным, если учесть, что графен является уникальным объектом, сочетающим в себе свойства микроскопической частицы с квантовыми характеристиками макроскопического материала. Микроскопические свойства графена проявляются в зависимостях их основных параметров от размера образца (размерные зависимости). Исследование графена позволяет ответить на фундаментальные вопросы, относящиеся к особенностям двумерных кристаллических структур. В частности, сам факт существования графена, казалось бы, противоречит сформулированному более 70 лет назад утверждению о термодинамической неустойчивости подобных структур.

Ещё одна проблема, решение которой возможно в результате исследования графена, связана с теплопроводностью двумерных структур. Согласно существующим представлениям, коэффициент теплопроводности двумерного кристалла, определяемой фононным механизмом, характеризуется монотонно возрастающей зависимостью от размера образца, что связано с ростом числа фононных мод, которые могут существовать в образце, по мере увеличения его размера. Подобное поведение не присуще макроскопическим образцам, которым соответствует табличное значение коэффициента теплопроводности, не зависящее от размера. Существует несколько физических механизмов, ограничивающих рост коэффициента теплопроводности графена по мере увеличения размера образца. Однако в силу понятных трудностей экспериментального исследования столь миниатюрных объектов основным источником информации в этом вопросе является численное моделирование, результаты которого чувствительны к виду потенциала межатомного взаимодействия, принятого при расчёте. Кроме того, вследствие резкого роста

затрат машинного времени с увеличением размеров образца даже использование современных суперкомпьютеров не позволяет продвинуться за размеры, превышающие несколько сотен нанометров. Таким образом, решение указанной проблемы зависит от развития вычислительной и экспериментальной техники.

Наряду с фундаментальными проблемами, интерес к исследованию графена стимулируется развитием прикладных направлений, которые объединены термином "нанотехнологии". Высокая термическая, механическая и химическая стабильность графена в сочетании с миниатюрными размерами образцов и рекордными транспортными характеристиками открывает широкие перспективы практического использования этого материала. Уже сейчас во многих лабораториях мира проводятся активные исследования, направленные на прикладное применение графена. В основу этих работ положена высокая чувствительность электронных характеристик графена к сорту и количеству сорбированных молекул, его нелинейные оптические характеристики, высокая теплопроводность и электропроводность, уникальная механическая прочность, электромеханические свойства и т.п. Можно не сомневаться, что эти исследования приведут к разработке новых материалов и новых типов электронных приборов.

Список литературы

1. Novoselov K S et al. *Science* **306** 666 (2004)
2. Novoselov K S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** 10451 (2005)
3. Novoselov K S et al. *Nature* **438** 197 (2005)
4. Geim A K, Novoselov K S *Nature Mater.* **6** 183 (2007)
5. Лозовик Ю Е, Меркулова С П, Соколик А А *УФН* **178** 757 (2008) [Lozovik Yu E, Merkulova S P, Sokolik A A *Phys. Usp.* **51** 727 (2008)]
6. Морозов С В, Новоселов К С, Гейм А К *УФН* **178** 776 (2008) [Morozov S V, Novoselov K S, Geim A K *Phys. Usp.* **51** 744 (2008)]
7. Castro Neto A H et al. *Rev. Mod. Phys.* **81** 109 (2009)
8. Peierls R E *Helv. Phys. Acta* **7** 81 (1934)
9. Peierls R E *Ann. Inst. Henri Poincaré* **5** 177 (1935)
10. Landau L D *Phys. Z. Sowjetunion* **11** 26 (1937); Ландау Л Д *ЖЭТФ* **7** 19 (1937)
11. Mermin N D, Wagner H *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133 (1966)
12. Mermin N D *Phys. Rev.* **176** 250 (1968)
13. Meyer J C et al. *Nature* **446** 60 (2007)
14. Fasolino A, Los J H, Katsnelson M I *Nature Mater.* **6** 858 (2007)
15. Nelson D R, Peliti L *J. Physique* **48** 1085 (1987)

16. Le Doussal P, Radzihovsky L *Phys. Rev. Lett.* **69** 1209 (1992)
17. Nelson D, Piran T, Weinberg S (Eds) *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces* (River Edge, NJ: World Scientific, 2004)
18. Ghosh S et al. *Appl. Phys. Lett.* **92** 151911 (2008)
19. Nika D L et al. *Phys. Rev. B* **79** 155413 (2009)
20. Schwamb T et al. *Nanotechnology* **20** 405704 (2009)
21. Malard L M et al. *Phys. Rep.* **473** 51 (2009)
22. Meyer J C et al. *Solid State Commun.* **143** 101 (2007)
23. Bao W et al. *Nature Nanotechnol.* **4** 562 (2009)
24. Chen C-C et al. *Nano Lett.* **9** 4172 (2009)
25. Jin C et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 205501 (2009)
26. Partoens B, Peeters F M *Phys. Rev. B* **74** 075404 (2006)
27. Bostwick A et al. *Eur. Phys. J. Special Topics* **148** 5 (2007)
28. Lehtinen P O et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 017202 (2003)
29. Chan S P et al. *Phys. Rev. B* **69** 092101 (2004)
30. Kitipornchai S, He X Q, Liew K M *Phys. Rev. B* **72** 075443 (2005)
31. Yan J-A, Ruan W Y, Chou M Y *Phys. Rev. B* **77** 125401 (2008)
32. Mounet N, Marzari N *Phys. Rev. B* **71** 205214 (2005)
33. Lahaye R J W E et al. *Phys. Rev. B* **79** 125435 (2009)
34. Li J-L et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 176101 (2006)
35. Boukhvalov D W, Katsnelson M I *J. Am. Chem. Soc.* **130** 10697 (2008)
36. Paci J T, Belytschko T, Schatz G C *J. Phys. Chem. C* **111** 18099 (2007)
37. He H et al. *J. Phys. Chem.* **100** 19954 (1996)
38. Kudin K N et al. *Nano Lett.* **8** 36 (2008)
39. Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D *Phys. Rev. B* **75** 153401 (2007)
40. Elias D C et al. *Science* **323** 610 (2009)
41. Dresselhaus M S, Dresselhaus G *Adv. Phys.* **30** 139 (1981)
42. Furtado C A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **126** 6095 (2004)
43. Giordani S et al. *J. Phys. Chem. B* **110** 15708 (2006)
44. Landi B J et al. *J. Phys. Chem. B* **108** 17089 (2004)
45. Hasan T et al. *J. Phys. Chem. C* **111** 12594 (2007)
46. Bergin S D et al. *Nanotechnology* **18** 455705 (2007)
47. Hernandez Y et al. *Nature Nanotechnol.* **3** 563 (2008)
48. Park S, Ruoff R S *Nature Nanotechnol.* **4** 217 (2009)
49. Eda G, Fanchini G, Chhowalla M *Nature Nanotechnol.* **3** 270 (2008)
50. Dikin D A et al. *Nature* **448** 457 (2007)
51. Stankovich S et al. *Nature* **442** 282 (2006)
52. Li D et al. *Nature Nanotechnol.* **3** 101 (2008)
53. Li X et al. *Science* **319** 1229 (2008)
54. Brodie B C *Ann. Chim. Phys.* **59** 466 (1860)
55. Schafhaeutl C *Phil. Mag. Ser. 3* **16** 570 (1840)
56. Staudenmaier L *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **31** 1481 (1898)
57. Hummers W S (Jr.), Offeman R E *J. Am. Chem. Soc.* **80** 1339 (1958)
58. Kotov N A, Dékány I, Fendler J H *Adv. Mater.* **8** 637 (1996)
59. Cassagneau T, Guérin F, Fendler J H *Langmuir* **16** 7318 (2000)
60. Kovtyukhova N I et al. *Chem. Mater.* **11** 771 (1999)
61. Hirata M, Gotou T, Ohba M *Carbon* **43** 503 (2005)
62. He H et al. *Chem. Phys. Lett.* **287** 53 (1998)
63. Lerf A et al. *J. Phys. Chem. B* **102** 4477 (1998)
64. Cai W et al. *Science* **321** 1815 (2008)
65. Buchsteiner A, Lerf A, Pieper J J. *Phys. Chem. B* **110** 22328 (2006)
66. Stankovich S et al. *J. Mater. Chem.* **16** 155 (2006)
67. Jung I et al. *Nano Lett.* **7** 3569 (2007)
68. Li X et al. *Nature Nanotechnol.* **3** 538 (2008)
69. Chen H et al. *Adv. Mater.* **20** 3557 (2008)
70. Stankovich S et al. *Carbon* **45** 1558 (2007)
71. Si Y, Samulski E T *Nano Lett.* **8** 1679 (2008)
72. Gao W et al. *Nature Chem.* **1** 403 (2009)
73. Schniepp H C et al. *J. Phys. Chem. B* **110** 8535 (2006)
74. Zhang M et al. *J. Mater. Sci. Lett.* **17** 2108 (1998)
75. Che G et al. *Chem. Mater.* **10** 260 (1998)
76. Kim K S et al. *Nature* **457** 706 (2009)
77. Krätschmer W et al. *Nature* **347** 354 (1990)
78. Iijima S *Nature* **354** 56 (1991)
79. Iijima S, Ichihashi T *Nature* **363** 603 (1993)
80. Wu Z-S et al. *ACS Nano* **3** 411 (2009)
81. Li X et al. *Science* **324** 1312 (2009)
82. Bae S et al. *Nature Nanotechnol.* **5** 574 (2010)
83. Yoo E et al. *Nano Lett.* **8** 2277 (2008)
84. McAllister M J et al. *Chem. Mater.* **19** 4396 (2007)
85. Verdejo R et al. *J. Mater. Chem.* **18** 2221 (2008)
86. Ferrari A C *Solid State Commun.* **143** 47 (2007)
87. Ferrari A C et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 187401 (2006)
88. Wu Z-S et al. *Carbon* **47** 493 (2009)
89. Hibino H, Kageshima H, Nagase M *J. Phys. D* **43** 374005 (2010)
90. Berger C et al. *J. Phys. Chem. B* **108** 19912 (2004)
91. Berger C et al. *Science* **312** 1191 (2006)
92. Emtsev K V et al. *Nature Mater.* **8** 203 (2009)
93. Hibino H et al. *Phys. Rev. B* **77** 075413 (2008)
94. Ohta T et al. *New J. Phys.* **10** 023034 (2008)
95. Hass J et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 143106 (2006)
96. Zhang Y et al. *Nature* **438** 201 (2005)
97. Kedzierski J et al. *IEEE Trans. Electron Devices* **55** 2078 (2008)
98. Sutter P *Nature Mater.* **8** 171 (2009)
99. Sutter P W, Flege J-I, Sutter E A *Nature Mater.* **7** 406 (2008)
100. Marchini S, Günther S, Wintterlin J *Phys. Rev. B* **76** 075429 (2007)
101. Vázquez de Parga A L et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 056807 (2008)
102. Pan Y, Shi D-X, Gao H-J *Chinese Phys.* 3151 (2007)
103. N'Diaye A T et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 215501 (2006)
104. Coraux J et al. *Nano Lett.* **8** 565 (2008)
105. Arnoult W J, McLellan R B *Scr. Metallurg.* **6** 1013 (1972)
106. Mattausch A, Pankratov O *Phys. Rev. Lett.* **99** 076802 (2007)
107. Varchon F et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 126805 (2007)
108. Zhu Y et al. *Adv. Mater.* **22** 3906 (2010)
109. Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press, 2003)
110. Falkovsky L A *Phys. Lett. A* **372** 5189 (2008)
111. Hohenberg P, Kohn W *Phys. Rev.* **136** B864 (1964)
112. Kohn W, Sham L J *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965)
113. Giannozzi P et al. *Phys. Rev. B* **43** 7231 (1991)
114. Baroni S et al. *Rev. Mod. Phys.* **73** 515 (2001)
115. Gonze X, Lee C *Phys. Rev. B* **55** 10355 (1997)
116. Saha S K et al. *Phys. Rev. B* **78** 165421 (2008)
117. Kong B D et al. *Phys. Rev. B* **80** 033406 (2009)
118. Zimmermann J, Pavone P, Cuniberti G *Phys. Rev. B* **78** 045410 (2008)
119. Oshima C et al. *Solid State Commun.* **65** 1601 (1988)
120. Dubay O, Kresse G *Phys. Rev. B* **67** 035401 (2003)
121. Siebentritt S et al. *Phys. Rev. B* **55** 7927 (1997)
122. Maultzsch J et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 075501 (2004)
123. Mohr M et al. *Phys. Rev. B* **76** 035439 (2007)
124. Bailey A C, Yates B J. *Appl. Phys.* **41** 5088 (1970)
125. Лифшиц И М *ЖЭТФ* **22** 475 (1952)
126. Yan J et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 166802 (2007)
127. Bonini N et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 176802 (2007)
128. Chaikin P M, Lubensky T C *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1995)
129. Abedpour N et al. *Phys. Rev. B* **76** 195407 (2007)
130. Zakharchenko K V, Katsnelson M I, Fasolino A *Phys. Rev. Lett.* **102** 046808 (2009)
131. Balandin A A et al. *Nano Lett.* **8** 902 (2008)
132. Anthony T R et al. *Phys. Rev. B* **42** 1104 (1990)
133. Pop E et al. *Nano Letters* **6** 96 (2006)
134. Елецкий А В *УФН* **179** 225 (2009) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **52** 209 (2009)]
135. Périchon S et al. *J. Appl. Phys.* **86** 4700 (1999)
136. Lysenko V et al. *J. Appl. Phys.* **86** 6841 (1999)
137. Hsu I-K et al. *Appl. Phys. Lett.* **92** 063119 (2008)
138. Ghosh S et al. *Nature Mater.* **9** 555 (2010)
139. Cai W et al. *Nano Lett.* **10** 1645 (2010)
140. Slack G A *Phys. Rev.* **127** 694 (1962)
141. Hooker C N, Ubbelohde A R, Young D A *Proc. R. Soc. London A* **284** 17 (1965)
142. Taylor R *Philos. Mag.* **13** 157 (1966)
143. Seol J H et al. *Science* **328** 213 (2010)
144. Faugeras C et al. *ACS Nano* **4** 1889 (2010)
145. Kaviany M *Heat Transfer Physics* (New York: Cambridge Univ. Press, 2008)
146. Ecsedy D J, Klemens P G *Phys. Rev. B* **15** 5957 (1977)
147. Peierls R E *Quantum Theory of Solids* (Oxford: Clarendon Press, 1955) [Пайерлс Р *Квантовая теория твёрдых тел* (М.: ИЛ, 1956)]

148. Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1979) [Lifshitz E M, Pitaevskii L P *Physical Kinetics* (New York: Pergamon Press, 1981)]
149. Klemens P G, Pedraza D F *Carbon* **32** 735 (1994)
150. De Haas W J, Biermasz Th *Physica* **5** 47 (1938)
151. Ziman J M *Electrons and Phonons* (Oxford: Clarendon Press, 1960) [Займан Дж *Электроны и фононы* (М.: ИЛ, 1962)]
152. Klemens P G *Proc. Phys. Soc. A* **68** 1113 (1955)
153. Joshi Y P *Phys. Status Solidi B* **95** 627 (1979)
154. Taylor R, Kelly B T, Gilchrist K E *J. Phys. Chem. Solids* **30** 2251 (1969)
155. Klemens P G *J. Wide Bandgap Mater.* **7** 332 (2000)
156. Mingo N, Broido D A *Nano Lett.* **5** 1221 (2005)
157. Tenenbaum A, Ciccotti G, Gallico R *Phys. Rev. A* **25** 2778 (1982)
158. Donadio D, Galli G *Phys. Rev. Lett.* **99** 255502 (2007)
159. Evans D J *Phys. Lett. A* **91** 457 (1982)
160. Maeda A, Munakata T *Phys. Rev. E* **52** 234 (1995)
161. Müller-Plathe F *J. Chem. Phys.* **106** 6082 (1997)
162. Berber S, Kwon Y-K, Tománek D *Phys. Rev. Lett.* **84** 4613 (2000)
163. Nika D L et al. *Appl. Phys. Lett.* **94** 203103 (2009)
164. Knizhnik A et al., in *Proc. MRS 2009 Conference, Boston, USA, 1221-CC07-04.R1*
165. Shiomi J, Maruyama S *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 2005 (2008)
166. Zhang G, Li B *J. Chem. Phys.* **123** 114714 (2005)
167. Alaghemandi M et al. *Nanotechnology* **20** 115704 (2009)
168. Tersoff J *Phys. Rev. B* **39** 5566 (1989)
169. Brenner D W *Phys. Rev. B* **42** 9458 (1990)
170. Guo Z, Zhang D, Gong X-G *Appl. Phys. Lett.* **95** 163103 (2009)
171. Osman M A, Srivastava D *Nanotechnology* **12** 21 (2001)
172. Hu J et al. *AIP Conf. Proc.* **1173** 135 (2009)
173. Kondo N, Yamamoto T, Watanabe K *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **4** 239 (2006)
174. Padgett C W, Brenner D W *Nano Lett.* **4** 1051 (2004)
175. Zhong H, Lukes J R, in *Proc. IMECE2004–61665, Anaheim, California, USA, 2004*
176. Chen Z et al. *Physica E* **40** 228 (2007)
177. Yamamoto T, Watanabe K, Mii K *Phys. Rev. B* **70** 245402 (2004)
178. Hu J, Ruan X, Chen Y P *Nano Lett.* **9** 2730 (2009)
179. Mingo N, Broido D A *Phys. Rev. Lett.* **95** 096105 (2005)
180. Saito K, Nakamura J, Natori A *Phys. Rev. B* **76** 115409 (2007)
181. Yang N, Zhang G, Li B *Appl. Phys. Lett.* **95** 033107 (2009)
182. Yang N, Zhang G, Li B *Appl. Phys. Lett.* **93** 243111 (2008)
183. Wu G, Li B *Phys. Rev. B* **76** 085424 (2007)
184. Alaghemandi M et al. *Nanotechnology* **21** 075704 (2010)

Graphene: fabrication methods and thermophysical properties

A.V. Eletsii, I M Iskandarova, A A Knizhnik
*Russian Research Center "Kurchatov Institute",
 pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation
 Tel./Fax (7-499) 196-99 78
 E-mail: eletsii@imp.kiae.ru*

D.N. Krasikov
*Kintech Lab,
 pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation*

Current research on graphene, a 2D hexagonal structure of carbon atoms, is presented. The structural features of and basic methods for obtaining graphene are discussed. The phonon properties of graphene and their dependent graphene characteristics are examined. In particular, how to measure the thermal conductivity of graphene is discussed and recent experimental and theoretical advances on this subject are described. The stability problems of 2D crystal structures are addressed and dimensional effects in the dependence of graphene characteristics on the transverse size are discussed. Simulation methods for determining the phonon characteristics and thermal conductivity of graphene are reviewed.

PACS numbers: **61.48. – c**, 63.22.Rc, 65.80.Ck

DOI: 10.3367/UFNr.0181.201103a.0233

Bibliography — 184 references

Received 27 May 2010, revised 13 September 2010

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **181** (3) 233–268 (2011)

Physics – Uspekhi **54** (3) (2011)