

УДК 538.9

ФОНОННАЯ ИНЖЕНЕРИЯ В ГРАФЕНЕ

К. ф.-м. н. Д. Л. Ника

Молдавский государственный университет

Молдова, г. Кишинев

dlnika@yahoo.com

Представлен обзор возможностей фононной инженерии в графене и графеновых лентах. Описаны основные теоретические и экспериментальные результаты, полученные в последние годы различными научными группами. Обсуждаются необычные фононные и тепловые свойства графена и графеновых лент, демонстрирующих широкий спектр значений решеточной теплопроводности от десятков до тысяч Вт/(м·К) при комнатных температурах.

Ключевые слова: графен, графеновые ленты, фононы, решеточная теплопроводность.

Кванты колебаний кристаллической решетки — фононы — участвуют в большинстве физических процессов в твердых телах. Они ограничивают электропроводность и являются основными переносчиками тепла в слабо- и умереннолегированных полупроводниковых материалах [1]. В полупроводниковых наноструктурах происходит существенная модификация как фононных свойств, так и решеточной теплопроводности по сравнению с объемными материалами вследствие пространственного конфайнмента фононов и их поверхностного рассеяния. Инженерия электропроводящих и теплопроводящих свойств наноструктур путем целенаправленного изменения их фононных свойств получила название фононной инженерии [2—3]. Однородные слои и нанонити позволяют осуществлять инженерию фононов только путем изменения размеров структуры или качества внешних поверхностей. Композитные многослойные структуры, составленные из слоев с различными фононными свойствами, с этой точки зрения выглядят более перспективными. В таких структурах возникают общие гибридные фононные моды, которые могут проявлять как фононные свойства отдельных слоев, так и их усредненные свойства. Меняя толщину и материал входящих слоев, можно достигать различной степени гибридизации фононных мод и тем самым в широком диапазоне менять теплопроводящие свойства наноструктур [2—4]. Появление графена — моноатомной пленки атомов углерода, который впервые был получен механическим расслоением графита [5], открыло новые возможности для фононной инженерии.

В данной работе представлен короткий обзор теплопроводящих свойств графена и графеновых лент, интенсивно исследуемых в мире, начиная с 2007 года. Описаны основные теоретические и экспериментальные результаты, полученные в этом направлении, и обсуждаются способы управления фононной теплопроводностью в этих материалах.

Первые измерения решеточной теплопроводности свободного подвешенного графена, проведенные в 2007 г., показали, что этот материал обладает рекордной теплопроводностью — 3000—5000 Вт/(м·К) при комнатной температуре [6, 7], что примерно в 10 раз больше, чем у меди, и примерно в два раза больше, чем в лучшем объемном теплопроводнике — алмазе. Основными переносчиками тепла в этом материале являются фононы, и решеточная теплопроводность на несколько порядков превышает электронную даже в случае вырожденного электронного газа [4, 8]. Теоретические и экспериментальные исследования решеточной теплопроводности в графене и графеновых лентах показывают, что теплопроводность сильно зависит от качества границ и пространственных размеров образца, от концентрации дефектов кристаллической решетки и примесей [2, 4, 6—11]. Необычная зависимость теплопроводности от пространственных размеров связана, в первую очередь, с большой средней длиной свободного пробега фонона в подвешенном графене $\Lambda \sim 800$ нм [7], которая в десятки раз превышает среднюю длину свободного пробега фононов в кремнии. Поэтому даже в образцах с размерами около 10 мкм проявляется эта необычная зависимость [4, 8]. На рис. 1 и 2 представлены зависимости решеточной теплопроводности графена от температуры (рис. 1) и линейных размеров образца (рис. 2) для различных значений параметра поверхностного рассеяния фононов p и различных

концентраций дефектов кристаллической решетки Γ [1—3]. Параметр p меняется от 0 до 1 и моделирует тип отражения фононов от границы: зеркальное ($p=1$) или диффузное ($p=0$). Параметр Γ зависит от концентрации точечных дефектов кристаллической решетки и примесей. В случае идеальной бездефектной решетки $\Gamma = 0$. Из рис. 1, 2 видно, что в зависимости от параметров p и Γ , можно варьировать значение теплопроводности в графене в широких пределах — от 1700 до 8500 Вт/(м·К) при комнатной температуре.

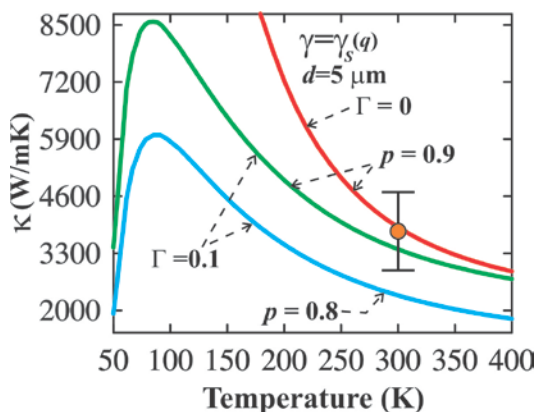


Рис. 1. Температурная зависимость решеточной теплопроводности подвешенного однослойного графена (линии соответствуют теоретическим результатам, полученным в [9], экспериментальная точка из [6, 7] показана кружочком)

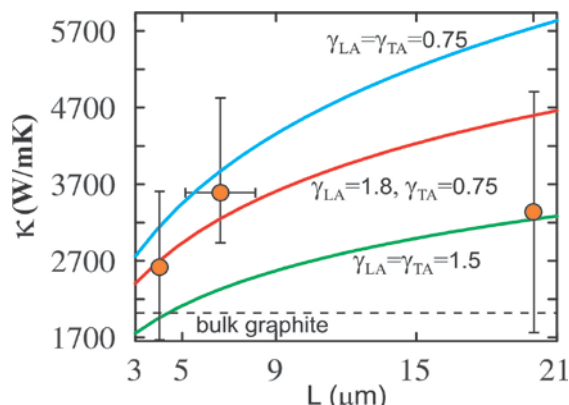


Рис. 2. Зависимость решеточной теплопроводности подвешенного однослойного графена от линейного размера монослоя (линии соответствуют теоретическим результатам, полученным в [8], экспериментальные точки из [6, 7, 10, 11] показаны кружочками)

Помещение графена на металлическую, полупроводниковую или диэлектрическую подложку понижает значение решеточной теплопроводности до 500—1000 Вт/(м·К) [12, 13]. Это объясняется как усилением поверхностного рассеяния фононов, так и гибридизацией графеновых фононных мод с фононными модами подложки, которое ведет к изменению энергетического спектра фононов в графене и усилению многофононного рассеяния. В результате сильно снижается способность таких фононных мод переносить тепло [4, 8, 12, 13].

Увеличение числа монослоев графеновой пленки по-разному влияет на ее решеточную теплопроводность: в случае подвешенного графена теплопроводность падает с ростом числа монослоев [14], а в случае графена на подложке — растет [13]. Теоретико-экспериментальные результаты, представленные в [14], показывают, что с увеличением числа монослоев свободного подвешенного графена происходит эволюция от двумерного фононного транспорта к трехмерному, с соответствующим ростом интенсивности трехфононного рассеяния. В результате происходит уменьшение теплопроводности с $\kappa \approx 4000$ Вт/(м·К) при комнатной температуре в однослойном графене до значения $\kappa \approx 2000$ Вт/(м·К) в четырехслойном графене, которое характерно для высококачественного объемного графита [14]. Увеличение числа слоев в графене на подложке, наоборот, ведет к увеличению значения

теплопроводности графена и постепенному достижению значений, характерных для объемного высококачественного графита. Данная зависимость объясняется ослаблением взаимодействия фононов графена и фононов подложки, которое ведет к усилению переноса тепла в графене [13].

Концентрация изотопов [15], механическое напряжение и форма графеновых образцов также являются важными параметрами, изменяя которые, можно варьировать теплопроводность графена в широких пределах [2, 4, 8]. Еще одним интересным способом влияния на фононные свойства графена является скручивание. Недавние результаты показывают, что энергия фононов и их активность в комбинационном рассеянии света зависят в скрученном графене от угла поворота между слоями [16].

Имеющиеся теоретические и экспериментальные результаты свидетельствуют о сильной зависимости фононных и тепловых свойств графена и графеновых лент от качества границ, концентрации дефектов, примесей и изотопов, числа монослоев, угла скручивания и линейных размеров пленки. Таким образом, данный материал предоставляет широкие возможности для реализации фононной инженерии.

Автор выражает благодарность за частичную финансовую поддержку в рамках исследовательских проектов Республики Молдова 11.817.05.10F, 14.819.16.02F и 14.820.18.02.012 STCU.A/5937 и фонда STCU (Project #5937).

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Strocio M. A., Dutta M. Phonons in nanostructures. – Cambridge: Cambridge University Press, 2001.
2. Balandin A. A. and Nika D. L. Phononics in low-dimensional materials // *Materials Today*.– 2012.– 15.– 266.
3. Balandin A. A., Pokatilov E. P., Nika D. L. Phonon Engineering in Hetero- and Nanostructures // *J. Nanoelectron. Optoelectron.*– 2007.– 2.– 140.
4. Balandin A.A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials // *Nature Mat.*— 2011.— 10.— 569.
5. Novoselov K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*.– 2004.– 306.– 666.
6. Balandin A. A. et al. Superior thermal conductivity of single layer graphene // *Nano Lett.*– 2008.– 8.– 902.
7. Ghosh S. et al. Extremely high thermal conductivity in graphene: prospects for thermal management application in nanoelectronic circuits // *Appl. Phys. Lett.*– 2008.– 92.– 151911.
8. Nika D. L. and Balandin A. A. Two-dimensional phonon transport in graphene // *J. Phys.: Cond. Matt.*– 2012.– 24.– 233203.
9. Nika D. L., Pokatilov E. P., Askerov A. S. and Balandin A. A. Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering // *Phys. Rev. B.*– 2009.– 79.– 155413.
10. Cai W., Moore A. L., Zhu Y., Li X., Chen S., Shi L. and Ruoff R. S. Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition // *Nano Lett.*– 2010.– 10.– 1645.
11. Jauregui L. A. et al. Thermal transport in graphene nanostructures: experiments and simulations // *ECS Trans.*– 2010.– 28.– 73.
12. Seol J. H. et al. Two-dimensional phonon transport in supported graphene // *Science*.– 2010.– 328.– 213.
13. Jang W., Chen Z., Bao W., Lau C. N. and Dames C. Thickness-dependent thermal conductivity of encased graphene and ultrathin graphite // *Nano Lett.*– 2010.– 10.– 3909.
14. Ghosh S., Bao W., Nika D. L., Subrina S., Pokatilov E. P., Lau C. N., and Balandin A. A. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene // *Nature Mat.*– 2010.– 9.– 555.
15. Chen S. et al. Thermal conductivity of isotopically modified graphene // *Nature Mat.*– 2012.– 11.– 203.
16. Cocemasov A. I., Nika D. L., Balandin A. A. Phonons in twisted bilayer graphene // *Phys. Rev. B.*– 2013.– 88.– 035428.

D. L. Nika

Phonon engineering in graphene.

The author presents a brief review of phonon engineering in graphene and graphene ribbons. The main theoretical and experimental results, obtained during the last years, are described. The paper presents a discussion of unusual phonon and thermal properties of graphene and graphene ribbons demonstrating wide spectrum of phonon thermal conductivity values in the range of 100–8000 W/mK at room temperature.

Keywords: *graphene, graphene ribbons, phonons, lattice thermal conductivity.*