

## Лабораторная работа №6

### Тепловые свойства графена. Температура плавления.

**Цель:** изучить лист графена при различных температурах вплоть до температуры плавления.

#### Теоретическая часть

##### Графен

Графен – это двумерный материал, представляющий собой монослой атомов углерода и обладающий уникальными свойствами. Графен был известен еще с 17-го века, однако только сейчас стало возможным детально исследовать его свойства благодаря развитию экспериментальной и научно-технической базы. Графен представляет собой очень легкий материал: его вес составляет всего  $0,77 \text{ мг/м}^2$ , при этом площадь свободной поверхности –  $2600 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Структура графена представлена на рис. 4а, б. Атомы углерода в решетке уложены в гексагоны («пчелиные соты»), а расстояние между ближайшими атомами –  $a_0 = 0,142 \text{ нм}$ , при этом постоянная решетки  $a = \sqrt{3}a_0$ , что составляет  $0,246 \text{ нм}$ . Взаимодействие между атомами углерода в решетке графена происходит посредством сильной  $\sigma$ -связи через перекрытие  $sp^2$ -орбиталей в плоскости. Выделяют два высокосимметричных направления – это «кресло» и «зигзаг» (см. рис. 1а, б), вдоль которых свойства графена могут сильно отличаться. Кроме этого, выделяют две подрешетки атомов (выделены красным и зеленым цветом на рис. 1а, б) так, что элементарная ячейка графена, показанная на рис. 1а, б серым цветом, содержит атомы и той, и другой подрешетки. Каждый из атомов элементарной ячейки при сдвиге на вектора трансляции образует подрешетку из эквивалентных ему атомов, то есть свойства кристалла независимы от точек наблюдения, расположенных в эквивалентных узлах кристалла.

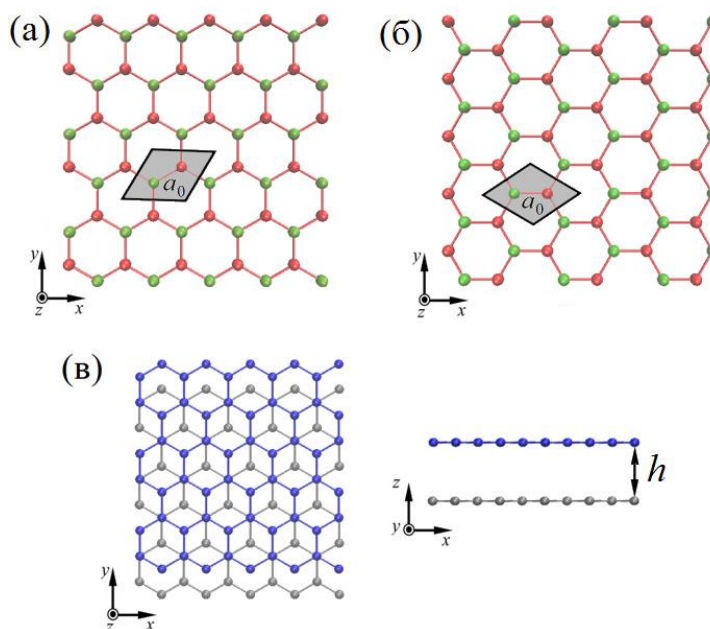


Рис. 1. Графен ориентации «зигзаг» (а) и «кресло» (б); двуслойный графен (в) в двух проекциях.

Часто на практике получают не только монослой графена, но также и двуслойный графен (рис. 1в), который по своим характеристикам отличается от однослойного графена и для некоторых применений демонстрирует даже лучшие свойства. Два слоя графена,

сложенные вместе, не стремятся расположиться точно один над другим так, чтобы каждый атом углерода имел партнера в соседнем слое. Расстояние между слоями графена  $h$  составляет 0,34 нм, как и межплоскостное расстояние в графите. Вместо этого двуслойный графен в основном оказывается в состоянии так называемой берналовской укладки в виде плотной упаковки: часть атомов верхнего слоя проецируются прямо в центры гексагонов нижнего слоя. Точно таким же образом листы графена уложены в графите. Квантовые перескоки электронов между взаимодействующими атомами разных слоев формируют пару высоко энергетических электронных подзон. Их отклонение от нулевой энергии (положение уровня Ферми в недопированном двухслойном графене) в точности равно интегралам перескока (300 мэВ), поэтому эти подзоны не дают вклада в электронный транспорт до тех пор, пока не достигаются очень высокие уровни допирования.

Когда бесконечные кристаллы графена становятся конечными, появляются поверхности и границы, и, если размер составляет порядка нескольких нанометров, мы имеем графитовую наноструктуру, которая по своим свойствам отличается от графена. Среди этих графитовых наноструктур – графеновые наноленты (ГНР) и нанокластеры графена со свободными краями. Наиболее легкий способ понять, что из себя представляет графеновая нанолента, показан на рис. 6, где схематично представлен способ получения наноленты из нанотрубки путем разрезания нанотрубки вдоль ее оси. С учетом наноразмеров объекта разрезание нанотрубки, безусловно, проводится не ножницами, как показано на схеме, а специальными химическими методами. Так же, как и для графена, основными способами получения ГНР являются такие, как химическое осаждение из паровой фазы, химический синтез, получение нанолент из углеродных нанотрубок, сканирующая туннельная литография и др.

Графеновые наноленты, как и бесконечный лист графена, имеют ориентацию краев трех типов: «кресло», «зигзаг» и хиральную. Поскольку графеновая нанолента, в отличие от листа графена, является не двумерной, а одномерной структурой (ширина наноленты намного меньше ее длины), то и свойства нанолент могут сильно отличаться. Из рис. 2 также видно, как отличаются края нанолент различной ориентации: модельное представление края типа «кресло» и «зигзаг»; изображение краев графена с помощью просвечивающего электронного микроскопа (аналог модельного изображения); изображение перекрывающихся краев графена с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

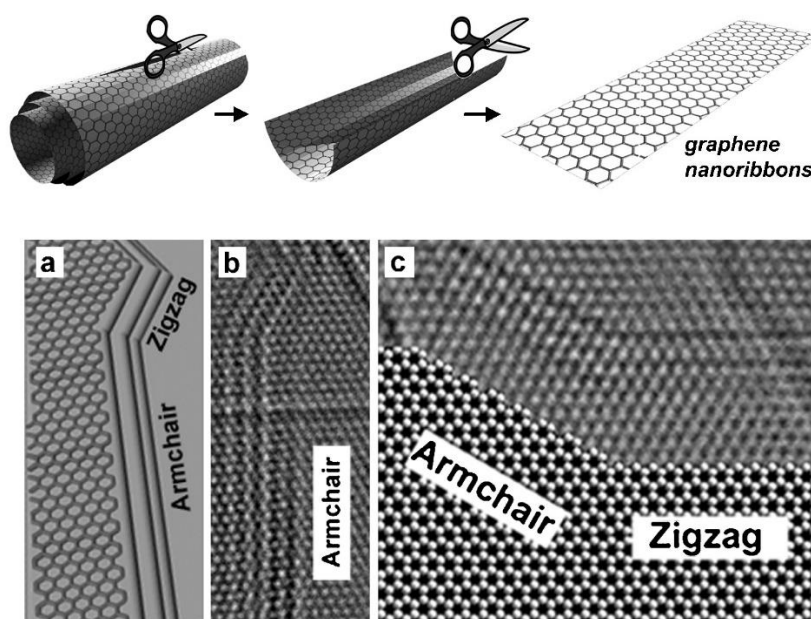


Рис. 2. Схематичное представление получения наноленты путем разрезания нанотрубки

Края ГНР являются химически активными, что позволяет еще больше модифицировать их электрические, химические и магнитные свойства посредством допирования различными атомами или молекулами краев нанолент.

### Теплопроводность графена

Экспериментально было показано, что теплопроводность графена достигает 5000 Вт/м·К. Вообще говоря, как показывают разные эксперименты, теплопроводность графена изменяется в широких пределах в зависимости от условий проведения эксперимента, от структуры графена и др. Изменения, полученные методом Рамановской спектроскопии показывают величину коэффициента теплопроводности от 1800 Вт/м·К до 5000 Вт/м·К. Кроме того, результаты, полученные методом теплового моста (thermal-bridge method), описывают зависимость коэффициента теплопередачи от площади поперечного сечения при низких температурах (таких, как  $1,8 \times 10^5 \times T$  1,5 Вт/м<sup>2</sup>К) до достижения предела баллистической проводимости чистого графена. Коэффициент теплопроводности  $\lambda$ , рассчитанный в той же работе, при этом составил 190 Вт/м·К при комнатной температуре. В табл. 5 приведены данные по теплопроводности графена, полученные в разных работах. Как видно, наблюдаются большие отличия в величинах, которые можно объяснить разными размерами исследованных образцов, наличием дефектов кристаллического строения, несовершенством метода измерения, наличием примесей или подложки и др. Коэффициент теплопроводности графена, полученного методом CVD, изменяется от 2600 до 3100 Вт/м·К для образцов диаметром от 2,9 мкм до 9,7 мкм. Авторы объясняют это несовершенством метода измерения (Рамановская спектроскопия), а также наличием границ зерен и дефектов в графене, полученном методом CVD.

Таблица 1. Коэффициент теплопроводности графена

Образец	К, Вт/мК <sup>-1</sup>	Метод измерения	Источник
Графен	~ 2000–5000	Раман	[113, 114]
Графен, несколько слоев	~ 1300–2800	Раман	[115]
Графен	~ 2500	Раман	[116]
Графен	1500–5000	Раман	[117]
Графен	600	Раман	[118]
Графеновая нанолента, несколько слоев	11000	Электрический саморазогрев	[119]
Графен	600	Электрический	[120]
Графен	2000–5000	Уравнение Больцмана, валентное силовое поле	[121]
Графен	1000–5000	Аппроксимация по времени релаксации	[122]
Графен	8000–10000	МД	[123]
Графен	1400–2400	Уравнение Больцмана	[124]
Графен	~ 4000	Теория	[125]

Для графеновых нанолент коэффициент теплопроводности сильно зависит от их размера, наличия дефектов, допирования, формы, напряженного состояния, подложки, хиральности, влияния краев, наличия складок и т. д. Так, например, коэффициент теплопроводности наноленты ориентации «зигзаг» приблизительно на 30% больше, чем для наноленты ориентации «кресло», причем это отличие исчезает для нанолент шириной больше 100 нм. Необычной является и зависимость коэффициента теплопроводности от ширины наноленты: для наноленты «зигзаг»  $\lambda$  растет, а затем уменьшается с увеличением ширины, в то время как для наноленты «кресло»  $\lambda$  монотонно возрастает. Как показали исследования, значительное влияние также оказывает наличие складок в структуре нанолент, а именно, уменьшает коэффициент теплопроводности. Другим интересным

случаем является графен, в котором количество слоев изменяется от двух до пяти. С увеличением слоев коэффициент теплопередачи уменьшается, по величине приближаясь к коэффициенту теплопередачи трехмерного графита.

В твердых телах перенос тепла осуществляется акустическими фононами (колебаниями ионов в ядрах атомов) и электронами таким образом, что коэффициент теплопроводности определяется как  $\kappa = \kappa_p + \kappa_e$ , где  $\kappa_p$  и  $\kappa_e$  соответственно – вклады фононов и электронов. В металлах преобладает вклад электронной составляющей благодаря большому количеству носителей заряда: например, в чистой меди как одном из самых лучших проводников тепла величина  $\lambda$  составляет  $400 \text{ Вт} \cdot \text{мК}^{-1}$  при комнатной температуре, причем вклад фононов составляет всего 1–2%. Напротив, основной механизм теплопроводности в углеродных структурах, даже в графите, который имеет металлический тип проводимости, фононный. Это объясняется сильным ковалентным  $sp^2$  взаимодействием, которое приводит к эффективной передаче тепла решеточными колебаниями. Для графена вклад электронов в теплопроводность составляет всего около 1% всей величины, однако, вклад электронов может быть увеличен допированием материалов. Таким образом, объяснить механизмы теплопроводности в углеродных структурах можно на основе изучения фононных спектров материала, процессов рассеяния фононов и т. д.

Кроме этого, следует учитывать различие в баллистической и диффузионной передаче тепла. Теплопередача считается диффузионной, если размер образца намного превышает длину свободного пробега фононов и явление рассеяния при этом происходит достаточно часто. Если размер образца меньше, чем длина свободного пробега, то механизм теплопередачи – баллистический. Также различают собственную и примесную типы теплопроводности.

Теплопроводность называется собственной, если она ограничена ангармонизмом кристаллической решетки. Предел собственной теплопроводности достигается, если кристалл имеет идеальную решетку и фононы могут рассеиваться только другими фононами, т. е. характерная длина пробега определяется процессами фононфононного взаимодействия (Umklapp-процессы).

Несобственная (примесная) теплопроводность определяется в основном рассеянием фононов на границе или на дефектах и примесях.

Опираясь на механизмы рассеяния в графене, легко объяснить большое различие в расчетных и экспериментальных величинах  $\lambda$ . Так, например, в графене, находящемся на подложке, уменьшается тепловое взаимодействие (thermal coupling) с подложкой и происходит рассеяние на дефектах и включениях других атомов. Кроме того, возникает плоский фронт нагрева между подложкой и графеном. Понижение теплопроводности для графена на подложке объясняется именно наличием взаимодействия между подложкой и графеном и утечкой фононов через поверхность раздела. Аналогично при появлении дополнительных слоев графена возникающее между ними взаимодействие приводит к понижению теплопроводности.

### **Температура плавления**

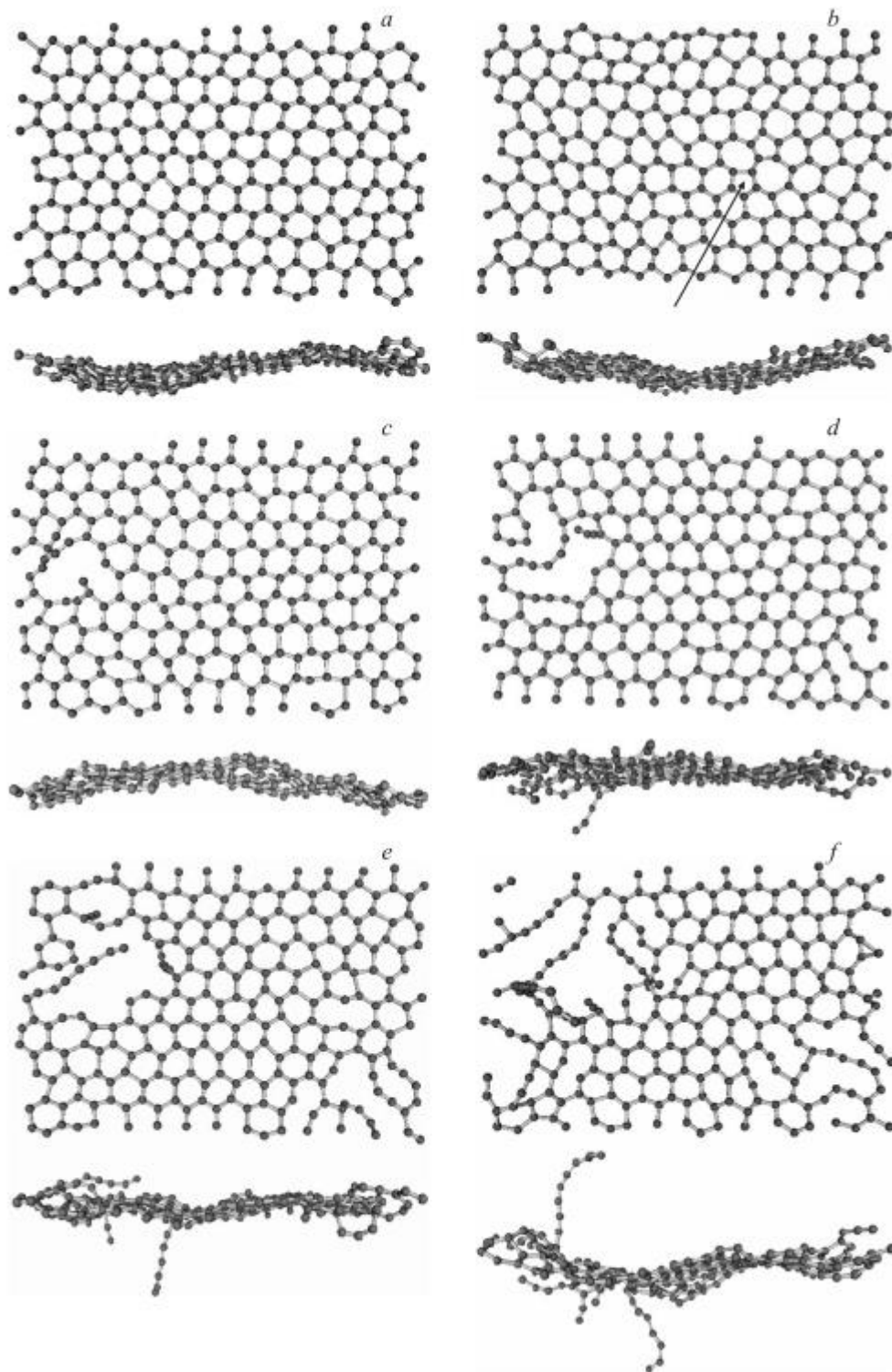
Материал процитирован практически полностью из работы [2].

Для разрыва каждой  $sp^2$ -связи C–C в графене требуется затратить довольно большую энергию  $\sim 5 \text{ eV}$ , вследствие чего графен очень устойчив к механическим и термическим воздействиям, являясь, по-видимому, самым тугоплавким из известных материалов.

Плавление графена можно рассматривать как последнюю стадию термического разложения графита, который расщепляется на графеновые слои при  $T \sim 3000 \text{ K}$ .

В литературе отсутствуют экспериментальные данные о плавлении собственно графена (а не графита). Результаты численных расчетов существенно зависят от размеров модельного образца графена и используемой вычислительной методики. К настоящему моменту для температуры плавления графена сделана оценка  $T_m \sim 4900 \text{ K}$ , и, на основе

модели образования зародышей жидкой фазы, получена величина  $T_m = 4510$  К. При этом было обнаружено, что плавление графена начинается с перехода в фазу квазидвумерной жидкости, которая затем становится трехмерной вследствие поперечных смещений атомов. Расплавленный графен представляет собой не обычную жидкость, а трехмерную сетку перепутанных углеродных цепочек, то есть что-то типа полимерного геля. Вероятно, формирование такой сетки инициируется дефектами Стоуна-Уэльса.



**Рис. 3.** Виды сверху и сбоку на 260-атомную графеновую сверхячейку в процессе ее эволюции при  $T = 5200$  К. Число моделирования после нагрева  $N = 10\,000$  (а),  $39\,300$  (б),  $59\,700$  (с),  $61\,100$  (д),  $62\,200$  (е),  $64\,000$  (ф). Время одного шага  $\sim 0.3$  fs. Стрелка указывает на дефект Стоуна-Уэлса [2].

На рис. 3 изображены типичные атомные конфигурации, формирующиеся в процессе эволюции графеновой сверхъячейки при температуре  $T = 5200$  К, которая заведомо выше температуры плавления макроскопического образца ( $\sim 5000$  К или чуть меньше). В течение достаточно длительного (по атомным меркам) времени сверхъячейка остается бездефектной (межатомные связи не разрываются), хотя тепловые колебания приводят к ее сильному изгибу (рис. 3, а). Время от времени образуются одиночные дефекты Стоуна-Уэлса, каждый из которых представляет собой пару смежных 7-угольников из связей С–С и два соседних 5-угольника (рис. 3, б). Накопления дефектов Стоуна-Уэлса не происходит, так как после формирования они очень быстро (за время  $\sim 0.5$  ps) отжигаются. Это неудивительно, поскольку в графене высота энергетического барьера для отжига дефекта Стоуна-Уэлса меньше, чем для его формирования (3.4 и 8.0 eV соответственно), поэтому если уж тепловой энергии оказалось достаточно для трансформации Стоуна-Уэлса и образования дефекта, то ее с избытком хватает для обратной трансформации и восстановления исходной конфигурации. Несколько раз мы наблюдали, как на значительном удалении друг от друга последовательно возникают два (и даже три) одиночных дефекта Стоуна-Уэлса. Но, несмотря на их взаимное притяжение, они не образуют скоплений, опять же по причине быстрого отжига.

Гораздо чаще, чем дефекты Стоуна-Уэлса, в процессе эволюции нагретой сверхъячейки возникают 10-атомные кольца, каждое из которых образуется в результате разрыва одной связи С–С. Такие конфигурации не отвечают локальному минимуму энергии, то есть являются неустойчивыми, и поэтому разорванные связи очень быстро (за время  $\sim 0.1$  пс) восстанавливаются. Но если сразу же за разрывом первой связи С–С рвется и вторая (между парой атомов, входящих в состав кольца, или между одним из атомов кольца и ближайшим к нему атомом вне кольца), то либо исходное кольцо увеличивается в размерах, либо образуется смежное с ним второе кольцо. Такие дефектные конфигурации ”залечиваются” гораздо медленнее, чем одиночные кольца, поэтому за время их существования часто успевает произойти разрыв еще одной связи С–С и т. д., в результате чего растет число атомов в кольце (рис. 3, с) и/или количество смежных колец. Так как со стороны окружающей графеновой решетки на расширяющееся кольцо (или группу смежных колец) действуют сжимающие напряжения, то при достижении некоторого ”критического” размера занимаемой кольцом (кольцами) области дальнейшее расширение становится энергетически невыгодным из-за сильных деформаций. Обычно это происходит, когда количество атомов в кольце (группе соседних колец) достигает 15–20. Напряжение частично снимается за счет спонтанного разрыва кольца, сопровождающегося сильными поперечными смещениями 2–3 атомов, которые при этом формируют короткую цепочку (”ветку”), перпендикулярную плоскости кольца (рис. 3, d). С течением времени длина цепочки увеличивается за счет присоединения к ней атомов углерода, расположенных в примыкающей к ее основанию области сверхъячейки (рис. 3, e). В результате формируется зародыш трехмерной некристаллической фазы. Такие же зародыши возникают и в других областях сверхъячейки (рис. 3, f). На заключительной стадии цепочки перепутываются между собой, образуя в итоге неупорядоченную трехмерную сетку.

## Практическая часть

Видео материал по выполнению лабораторной

<https://www.youtube.com/watch?v=UbAmi1tme3A> – часть 1

<https://www.youtube.com/watch?v=tQskGj8H7eg> – часть 2

### Задание 1.

Рассмотреть геометрические характеристики листа графена (файл [graphene\\_N.dat](#)): определить хиральность, размер листа в двух направлениях. Представить изображение структуры в двух проекциях.



### **Задание 2.**

Используя файл [graphene\\_300K.lammpstrj](#) рассмотреть поведение листа графена при 300 К в двух случаях: (1) когда лист графена закреплен (файл [graphene\\_300K\\_PBC.lammpstrj](#)) и (2) когда края листа свободны (файл [graphene\\_300K\\_FREE.lammpstrj](#)). Представьте несколько характерных состояний листа в виде скриншотов. Проанализируйте различие в поведении закрепленного и свободного листа графена.

### **Задание 3.**

Посмотрите с помощью VMD поведение листа графена с закрепленными и незакрепленными краями при температуре  $T = 1000$  К,  $T = 2000$  К и  $T = 3000$  К. Представьте несколько характерных состояний листа в виде скриншотов.

### **Задание 4.**

С помощью программы OVITO и файлов [Ek.0.dump](#) и [Ek.300K.dump](#), [Ek.1000K.dump](#), [Ek.2000K.dump](#) и [Ek.3000K.dump](#) проанализируйте распределение кинетической энергии листа графена после выдержки при  $T = 300$  К,  $T = 1000$  К,  $T = 2000$  К и  $T = 3000$  К. Представьте изображения в отчете.

### **Задание 5.**

Изучите с помощью VMD процесс плавления графена, используя файлы [meltingFREE.lammpstrj](#) и [meltingPBC.lammpstrj](#) для графена с закрепленными и незакрепленными краями.

### **Вопросы к лабораторной работе:**

1. Назовите геометрические характеристики графена.
2. Как уложены слои в биграфене?
3. Могут ли отличаться свойства графена и биграфена?
4. Чем отличаются графен и графеновые наноленты?
5. Основной механизм теплопроводности графена?
6. Как отличаются теплопроводность графена, биграфена и графена на подложке?
7. Что такое диффузионная теплопередача?
8. Чем отличаются теплопроводность графена и графеновых нанолент?
9. Температура плавления графена.
10. Как происходит процесс плавления графена?

### **Литература:**

1. Ю.А. Баимова, Р.Р. Мулюков. Графен, нанотрубки и другие углеродные наноструктуры : монография. — М. : РАН. 2018. — 212 с.
2. Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. О плавлении графена. Физика твердого тела, 2016, том 58, вып. 4. С. 821.

## Отчет по лабораторной работе №5

**Цель:** изучить лист графена при различных температурах вплоть до температуры плавления.

### Упражнение 1.

Проанализируем структуру листа графена размером ..., ориентация вдоль оси  $x$  – зигзаг, количество атомов  $N = 1008$ . На рис. 1 представлена начальная структура.

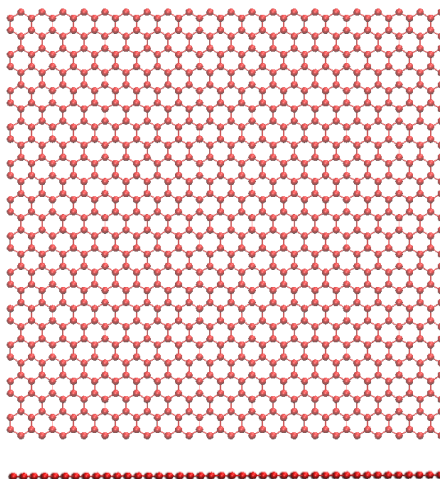


Рис. 1. Графен. Начальная структура.

На рис. 2-5 показаны структуры графена после выдержки при 300 К, 1000 К, 2000 К и 3000 К соответственно. Как видно из сравнения рисунков, происходит ... это объясняется тем, что ... поскольку края закреплены (свободны) ...

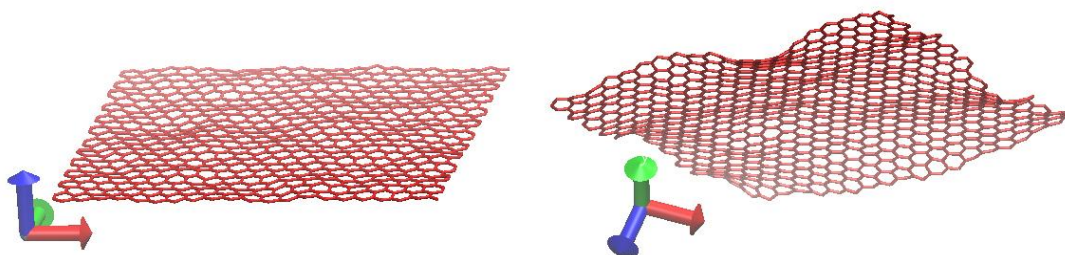


Рис. 2. Структура графена с закрепленными краями (слева) и со свободными краями (справа) после выдержки при 300 К.

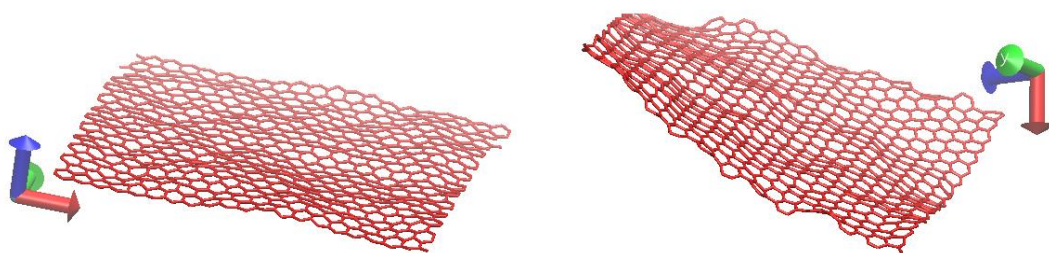


Рис. 3. Структура графена с закрепленными краями (слева) и со свободными краями (справа) после выдержки при 1000 К.



На рис. 6 показано поатомное изменение кинетической энергии при разных температурах. Как видно, при низких температурах все атомы имеют практически одинаковую низкую энергию, близкую к нулю. С ростом температуры в структуре появляются ... Видно, что ... высокоэнергетические атомы распределены ... повышенную энергию имеют ...

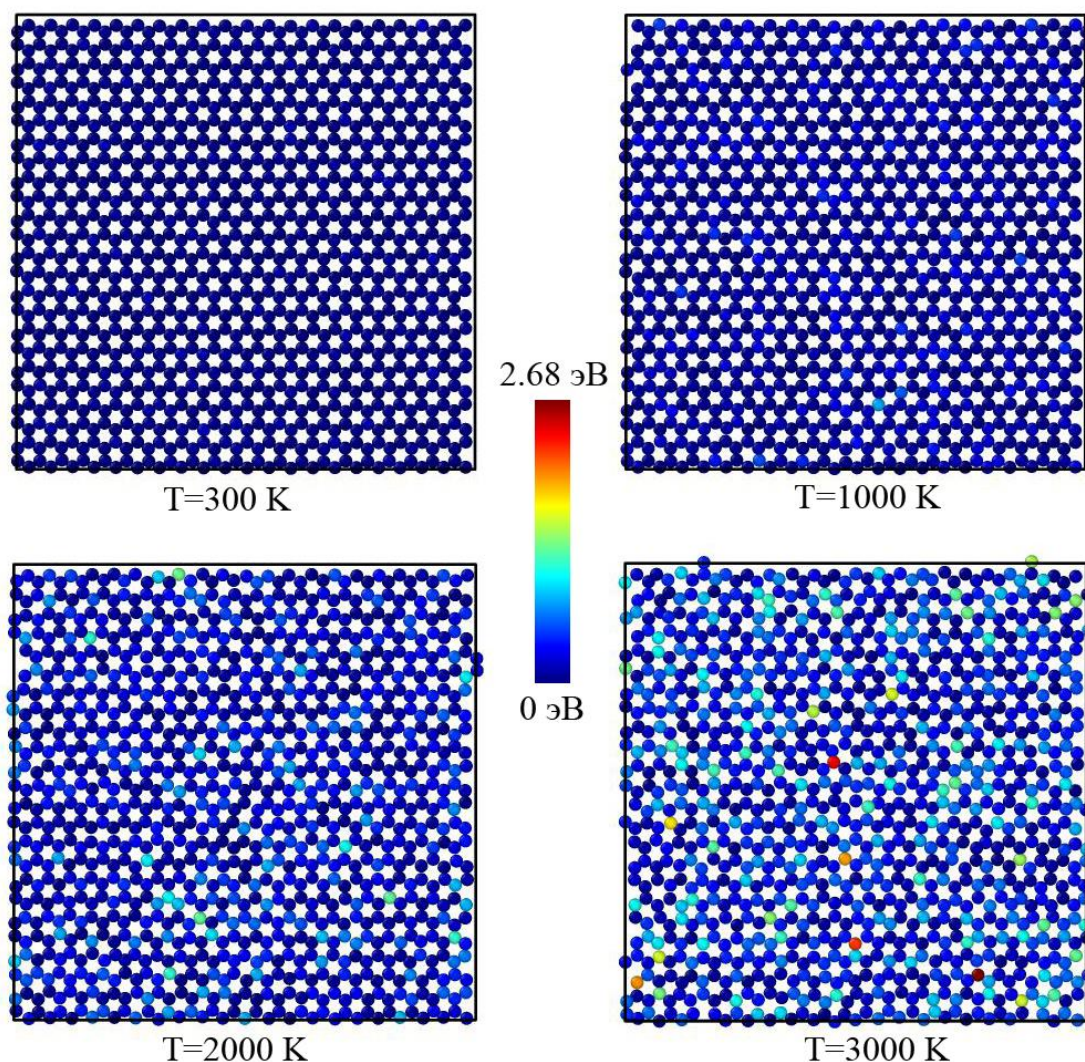


Рис. 6. Поатомное изменение кинетической энергии при разных температурах.

Далее был проанализирован процесс плавления листа графена с закрепленными и свободными краями. На рис. 7 показан процесс плавления листа графена с закрепленными краями, а на рис. 8 процесс плавления листа графена со свободными краями. Как видно из рисунка, в структуре происходит ... возникают дефекты, типа Стоуна-Уэлса ... в итоговой структуре видно появление ... сравнение результатов показало ... отличие состоит в ...

На рис. 9 показана итоговая ячейка моделирования с распределенными в ней фрагментами углеродных цепочек. На рис. 10 в приближении показаны варианты структурных состояний в системе.



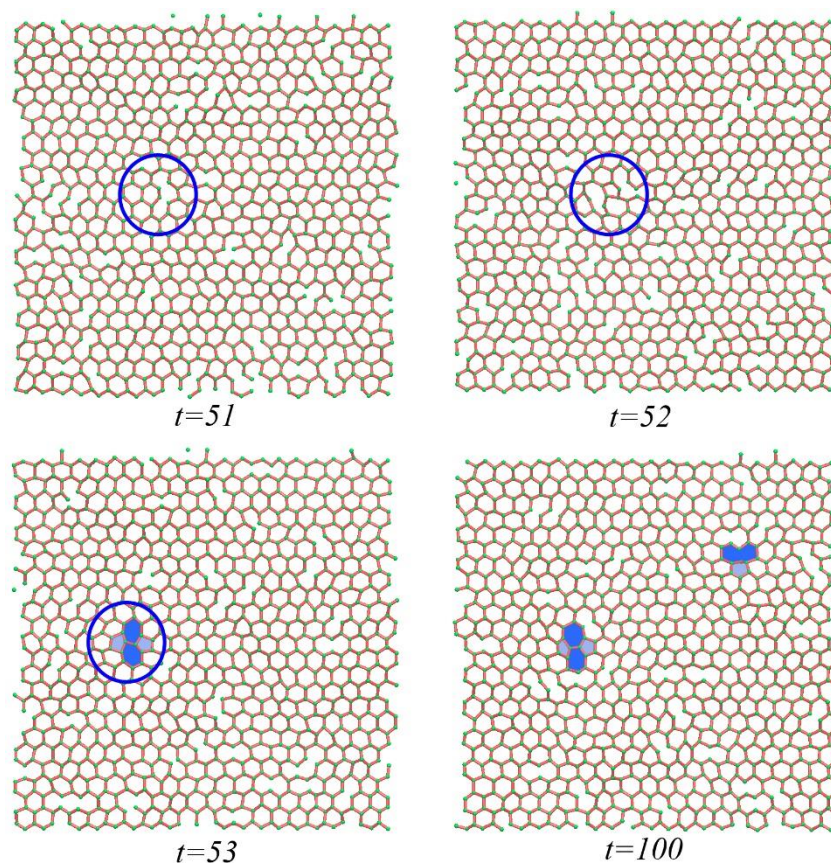


Рис. 7. Процесс плавления листа графена с закрепленными краями, где показан момент предшествующий появлению дефектов и сами дефекты, а так же состояние в конечный момент времени.

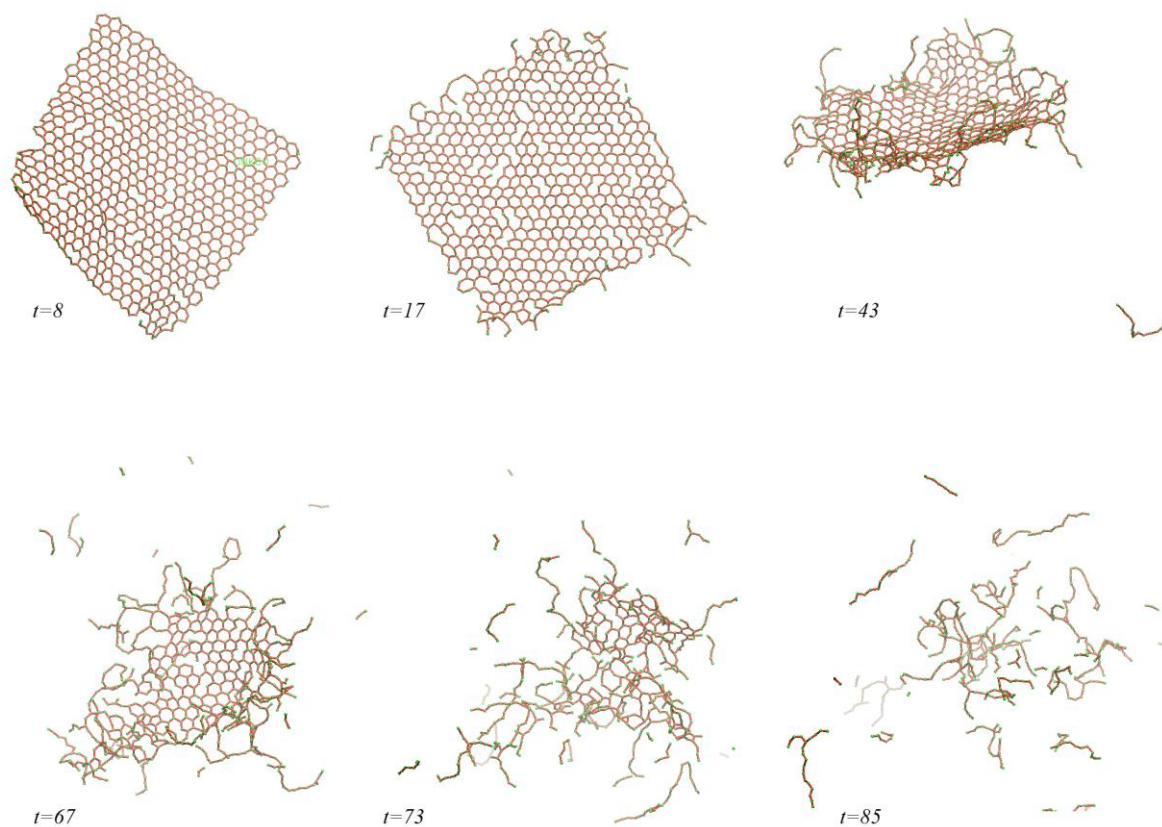


Рис. 8. Структурные изменения в процессе выдержки листа графена со свободными краями при  $T = 5200$  К. Время указано в соответствии с временной шкалой VMD.



Рис. 9. Ячейка моделирования в конечный момент выдержки при  $T = 5200$  К, содержащая разрозненные фрагменты углеродных цепочек.

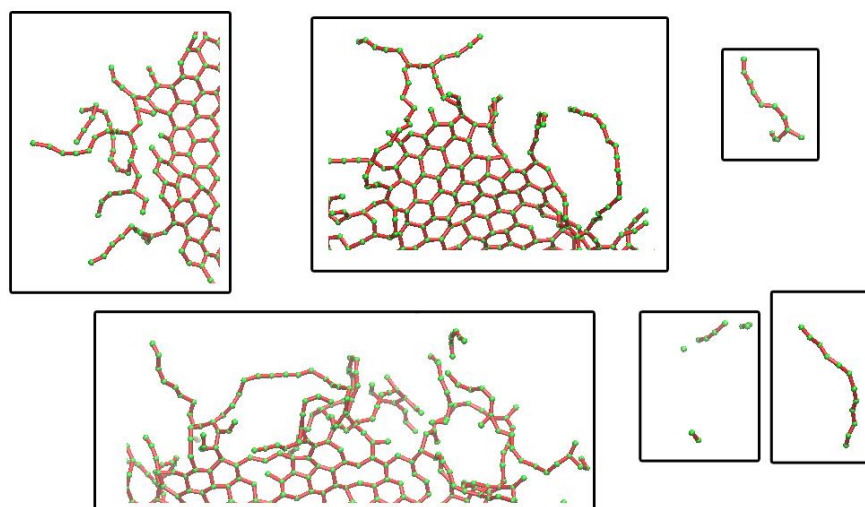


Рис. 10. Различные фрагменты структуры, возникающие в процессе плавления графена со свободными краями.

#### Вывод:

В работе было исследовано ....