

Графен: физические и механические свойства



Введение

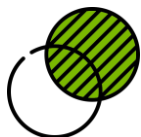
Основные характеристики графена



Подвижность электронов
200000 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$



Теплопроводность
5000 $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$



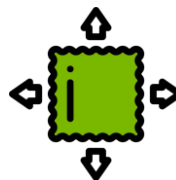
Оптическая прозрачность
97.7%



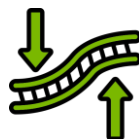
Прочность на разрыв
42 Нм^{-1}



Площадь свободной
поверхности
2630 $\text{м}^2/\text{г}$



Модуль Юнга
1 ТПа



Нулевая изгибная жесткость



Температура плавления
4900 К

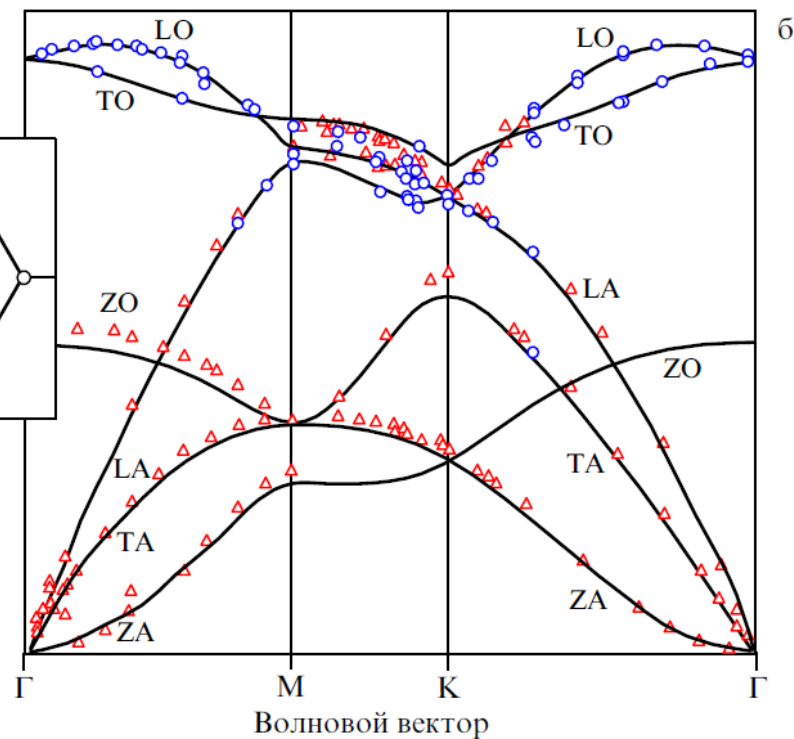
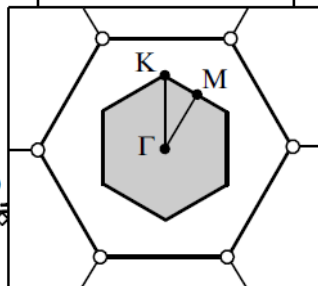
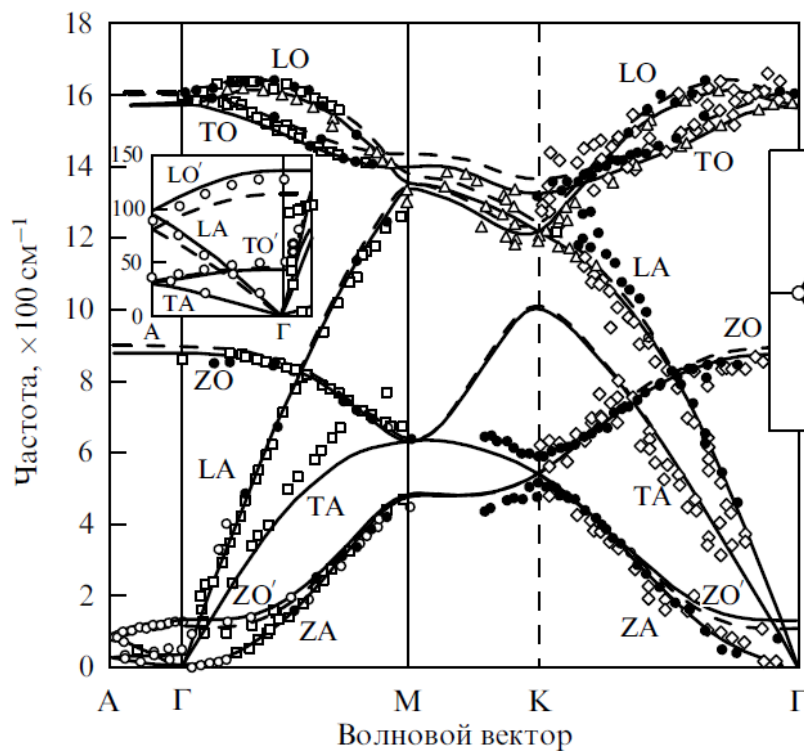


Отрицательный коэффициент
теплового расширения

Фононный спектр

Фононные моды LA и TA соответствуют продольным и поперечным колебаниям атомов углерода в плоскости. Мода ZA соответствует колебаниям атомов углерода в направлении, перпендикулярном направлению колебания мод LA и TA, с выходом атомов из плоскости графена.

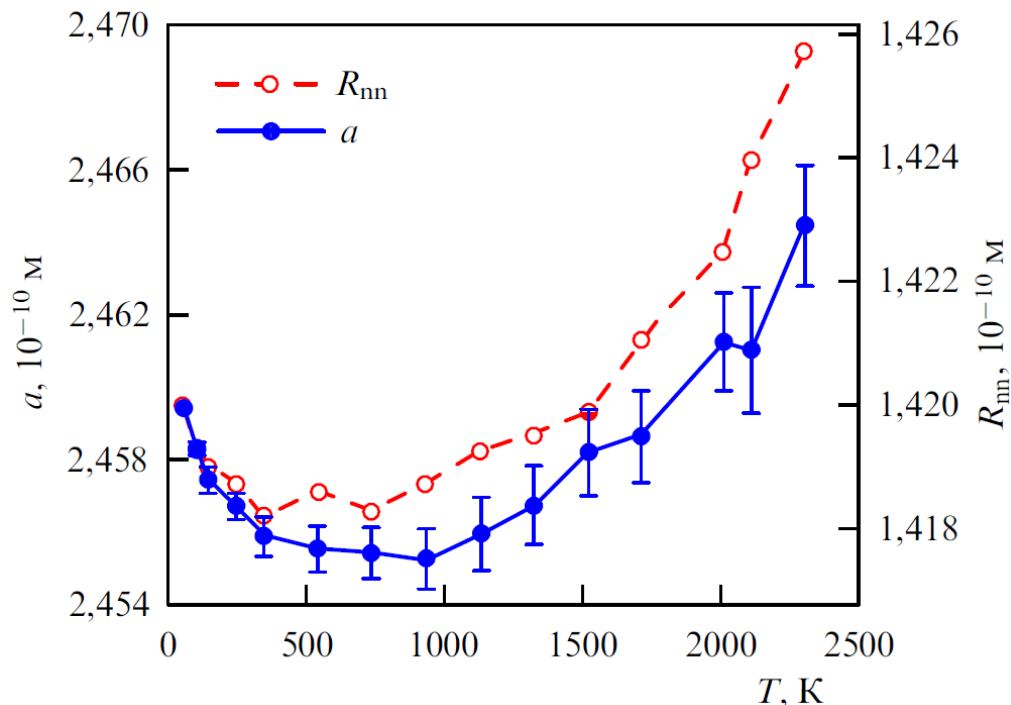
Физические свойства



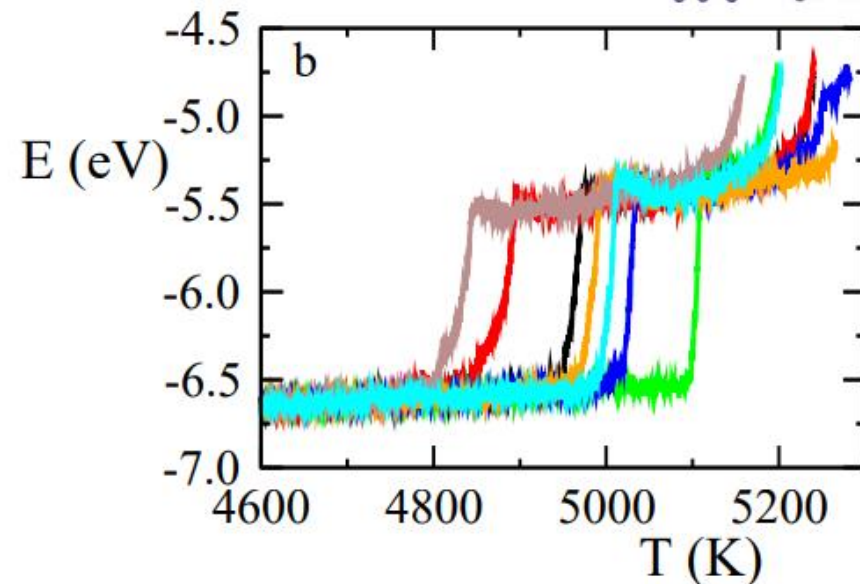
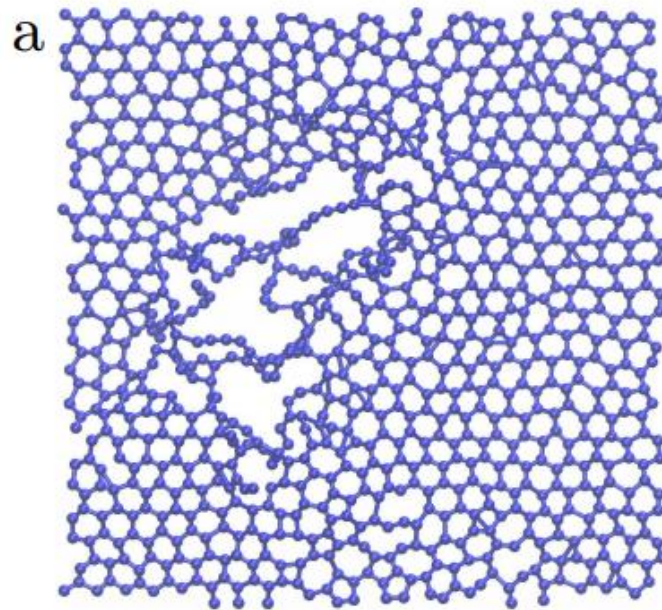
[Елецкий и др., 2011]

Коэффициент теплового расширения

Физические свойства



Коэффициент теплового расширения графена имеет минимум при комнатной температуре и составляет величину $-3.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, которое по абсолютной величине в три раза превышает коэффициент теплового расширения графита в плоскости при той же температуре ($-1.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). При $T > 1000 \text{ K}$ коэффициент теплового расширения принимает значение $\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.



Температура плавления бесконечного бездефектного листа графена лежит в диапазоне 4900-5100 К, где 4900 К – наименьшая возможная температура плавления графена.

Теплопроводность



зависимость
теплопроводности от
размера листа графена



теплопроводность графена
изменяется в широких пределах
в зависимости от условий
проведения эксперимента

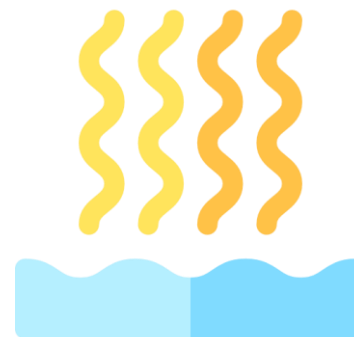


два механизма: **баллистическая**
и **диффузионная** теплопередача

Образец	К, Вт/мК ⁻¹
Графен	~ 2000–5000
Графен, несколько слоев	~ 1300–2800
Графен	~ 2500
Графен	1500–5000
Графен	600
Графеновая нанолента, несколько слоев	11000
Графен	600
Графен	2000–5000
Графен	1000–5000
Графен	8000–10000
Графен	1400–2400
Графен	~ 4000

Факторы влияния: размер, наличие дефектов, допирование, форма, напряженное состояние, подложка, хиральность, влияние краев, наличие складок, метод получения

Определения



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**.

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 фонон-фононного взаимодействия (Umklapp-процессы).

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

Механизмы теплопроводности

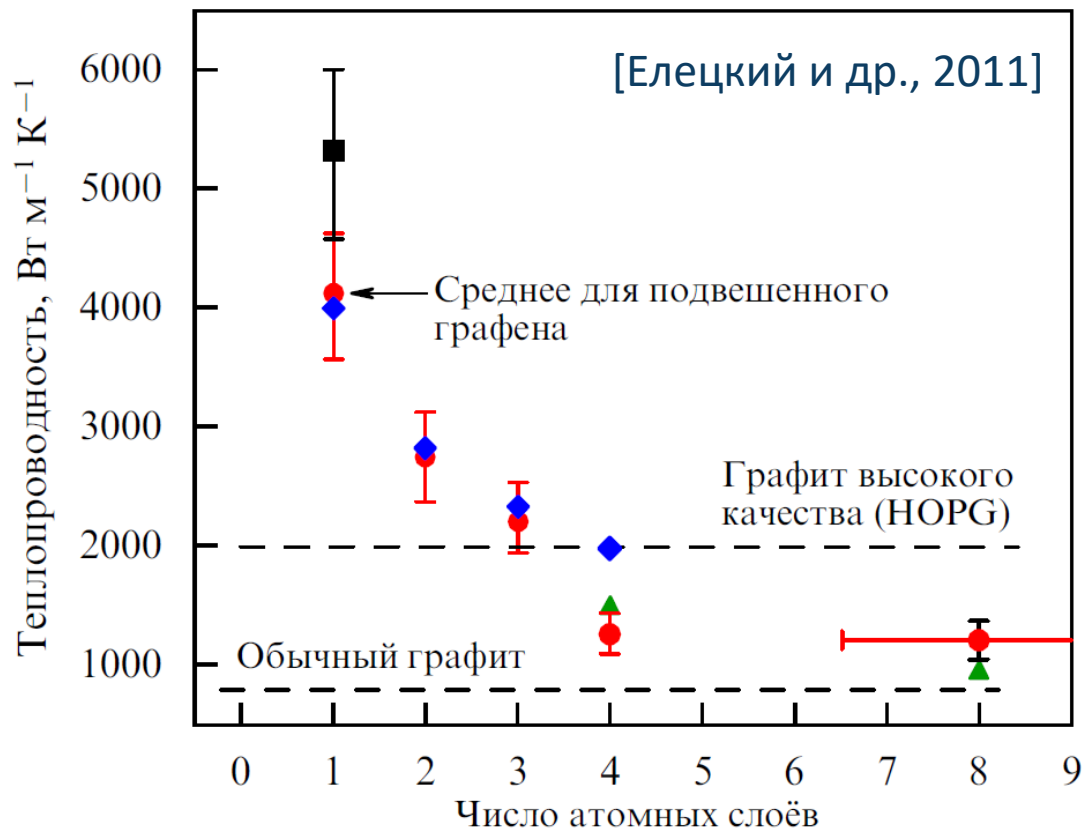
Основной механизм теплопроводности в углеродных структурах и графене – **фононный**. Это объясняется сильным ковалентным sp^2 взаимодействием, которое приводит к эффективной передаче тепла решеточными колебаниями. Для графена **вклад электронов** в теплопроводность составляет всего **около 1%** всей величины, однако он может быть увеличен допированием.

Объяснить механизмы теплопроводности в углеродных структурах можно на основе изучения фононных спектров материала, процессов рассеяния фононов. Теплопроводность индивидуального графена определяется характером распространения фононов вдоль графеновой плоскости.

Теплопроводность

Влияние количества слоев

Зависимость коэффициента теплопроводности пленок, составленных из нескольких графеновых слоев, от числа слоев.

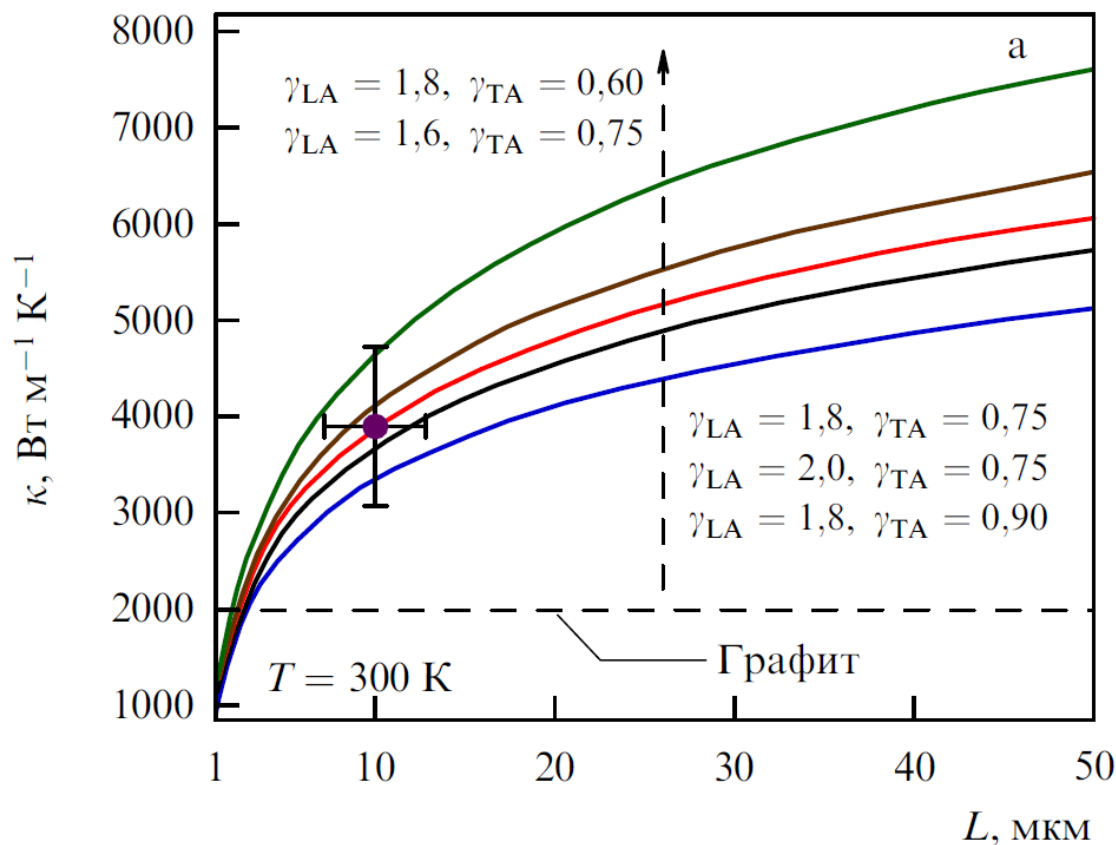


Уже нескольких слоев достаточно, чтобы коэффициент теплопроводности приблизился к значению, характерному для кристаллического графита.

Теплопроводность

Влияние размера

Зависимость коэффициента теплопроводности графена от размера листа.



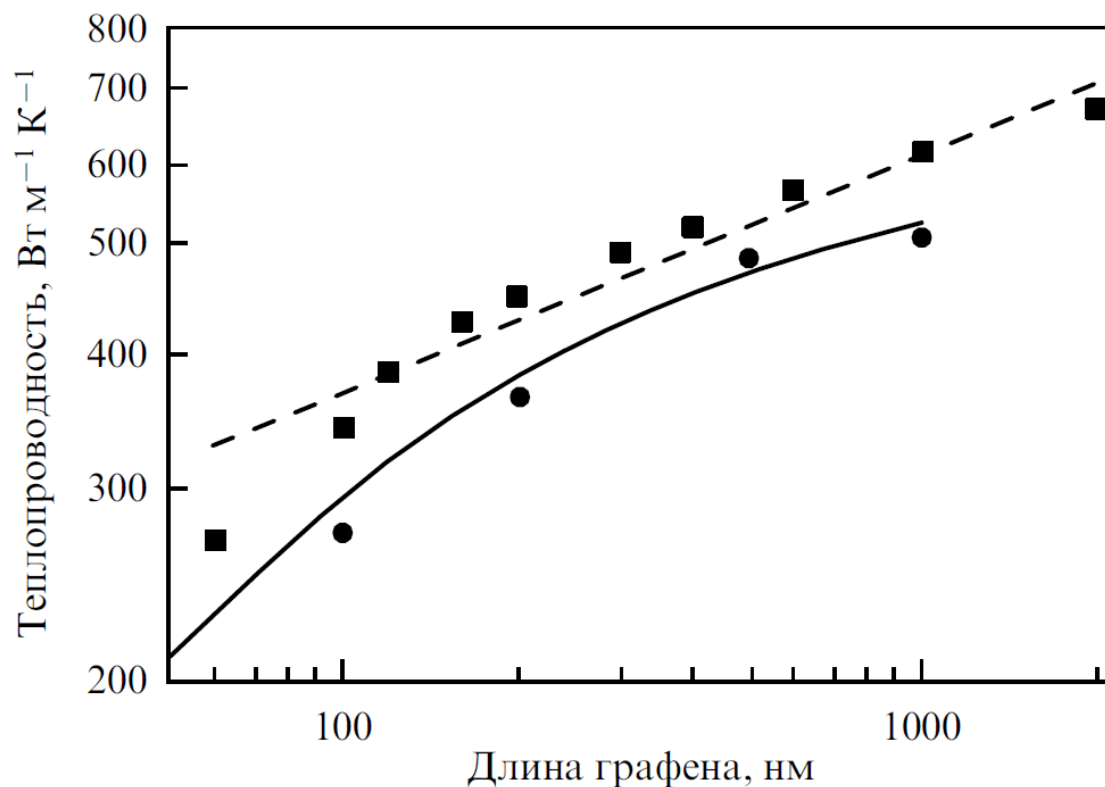
[Елецкий и др., 2011]

Значение коэффициента теплопроводности монотонно возрастает с увеличением размера листа графена

Теплопроводность

Влияние размера

Зависимость коэффициента теплопроводности графена от размера листа.



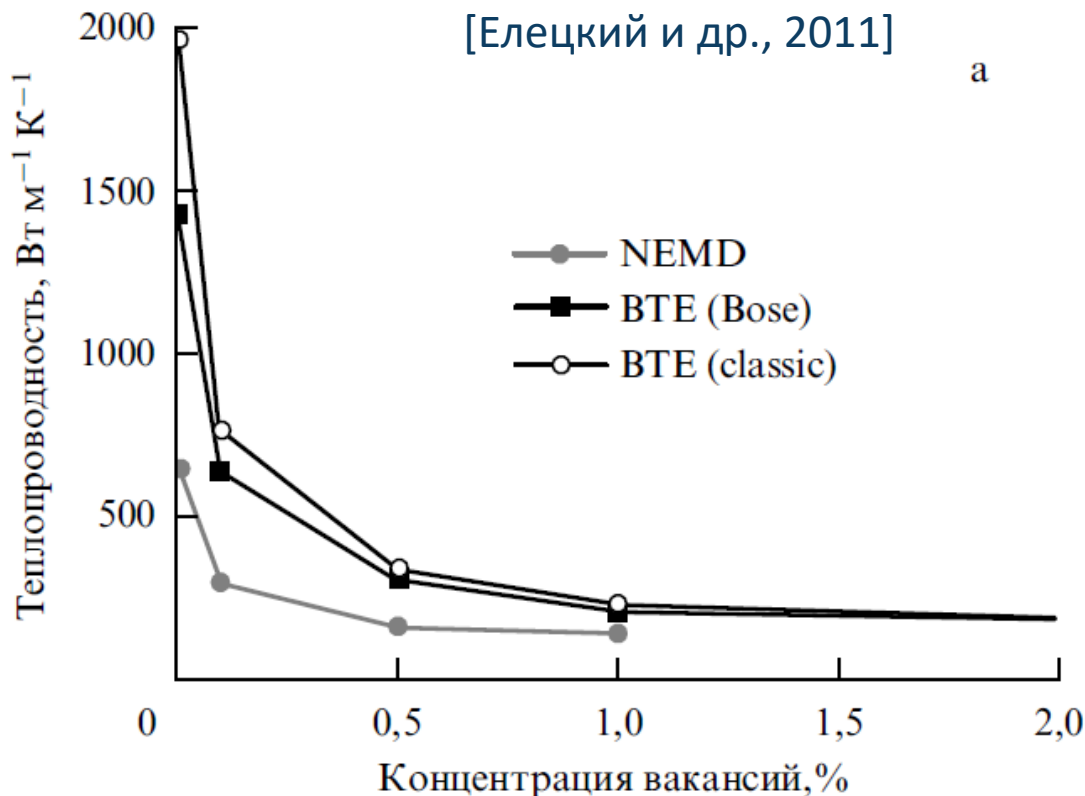
[Елецкий и др., 2011]

Значение коэффициента теплопроводности монотонно возрастает с увеличением размера листа графена и УНТ

Теплопроводность

Влияние дефектов

Зависимость коэффициента теплопроводности графена от концентрации вакансий.



Наблюдается резкое убывание теплопроводности с увеличением концентрации вакансий. Уже при концентрации вакансий 0.1% теплопроводность уменьшается в два раза.

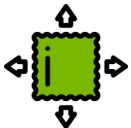
Механические свойства



Чрезвычайно прочный



Сильно растягивающийся



Устойчив к упругим деформациям



Устойчив к изгибу



Прочность зависит от хиральности, размера, наличия дефектов и др.



Графен анизотропен

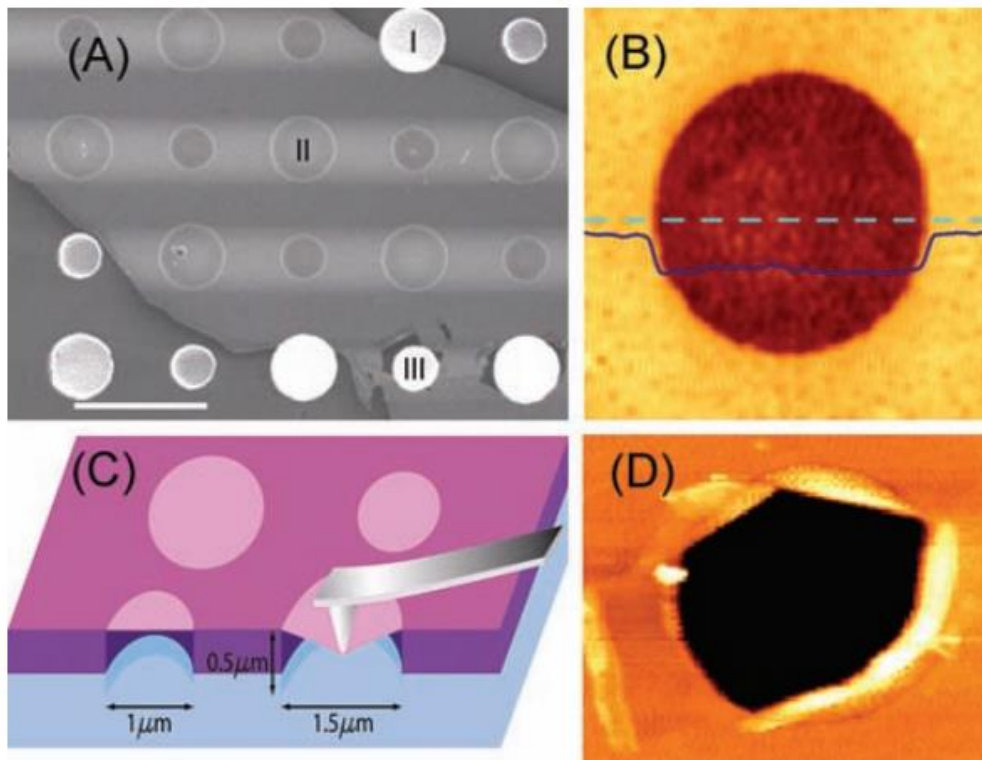


При сжатии происходит коробление

Механические свойства

Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene

Changgu Lee,^{1,2} Xiaoding Wei,¹ Jeffrey W. Kysar,^{1,3} James Hone^{1,2,4*}

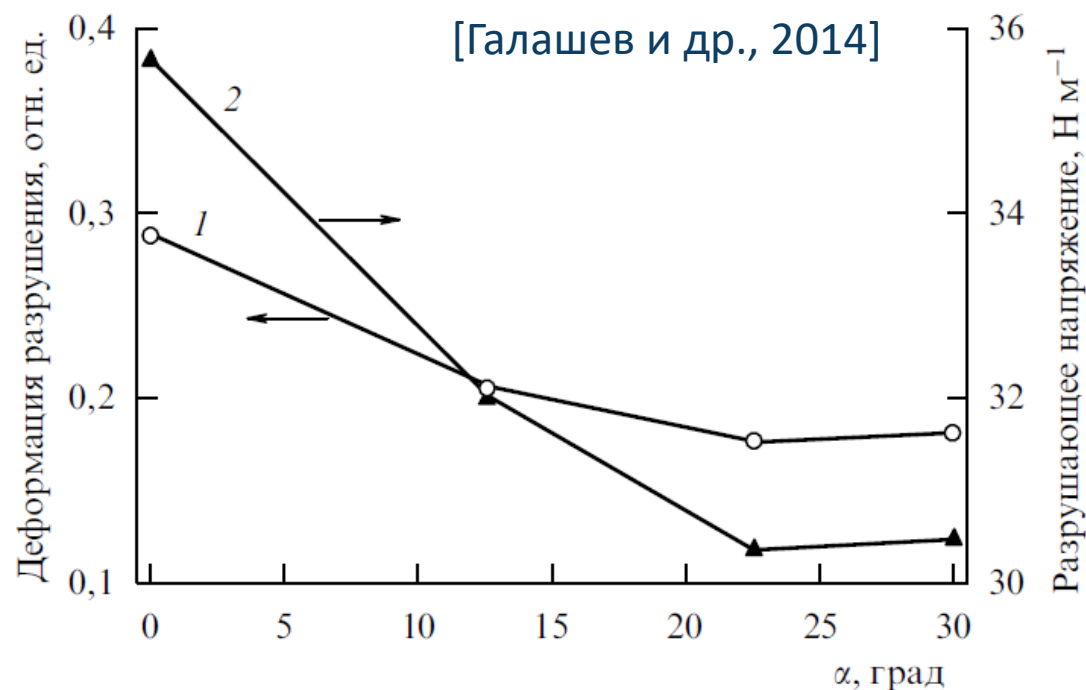


The intrinsic strength is $\sigma_{\text{int}}^{2\text{D}} = 42 \pm 4 \text{ N m}^{-1}$. These correspond to Young's modulus of $E = 1.0 \pm 0.1 \text{ TPa}$ and a third-order elastic stiffness of $D = -2.0 \pm 0.4 \text{ TPa}$, assuming an effective graphene thickness of 0.335 nm.

Эксперимент показал, что графен является самым прочным из ныне известных материалов.

Прочность

Механические свойства



Зависимость разрушающего напряжения и деформации разрушения от угла хиральности графена. Для направления зигзаг $\alpha = 0$.

Деформация разрушения меняется значительно от 0.178 до 0.283, в то время как изменение разрушающего напряжения невелико (от 30,5 до 35,6 Н/м). Максимальных значений параметры разрушения достигают в направлении зигзаг, а минимальных – в направлении кресло.

Прочность

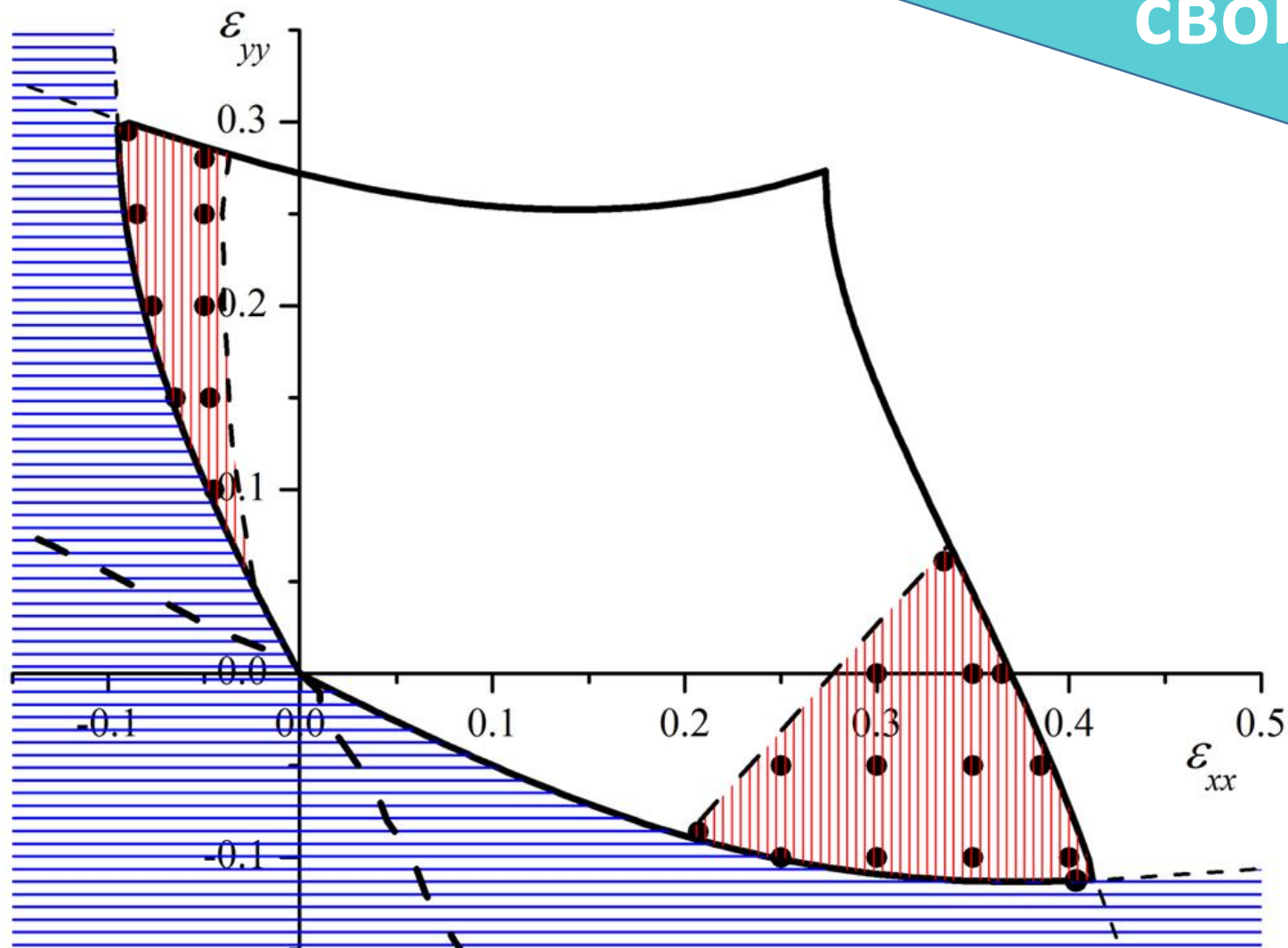
Механические свойства

Критические напряжения и деформации, полученные разными методами измерения.

Метод измерения	σ , Н/м	ε
Наноиндентирование	42±4	0,25
ТФП	31,1 (з), 30,3 (к)	0,3 (з), 0,21 (к)
AIREBO	29,4 (з), 34,5 (к)	0,22 (з), 0,14 (к)
ТФП	25,7	—
REBO	35,8 (з),	0,23 (з)
REBO	28,1 (з), 25,9 (к)	0,33 (з), 0,2 (к)
AIREBO	35,2 (з), 30,6 (к)	0,21 (з), 0,14 (к)
AIREBO	39,5 (з), 35,0 (к)	0,3 (з), 0,19 (к)
ТПФ	31,0 (з), 28,9 (к)	0,25 (з), 0,19 (к)
AIREBO	30,1	0,23
ТВ	35,0 (з), 51,8 (к)	0,22 (з), 0,33 (к)

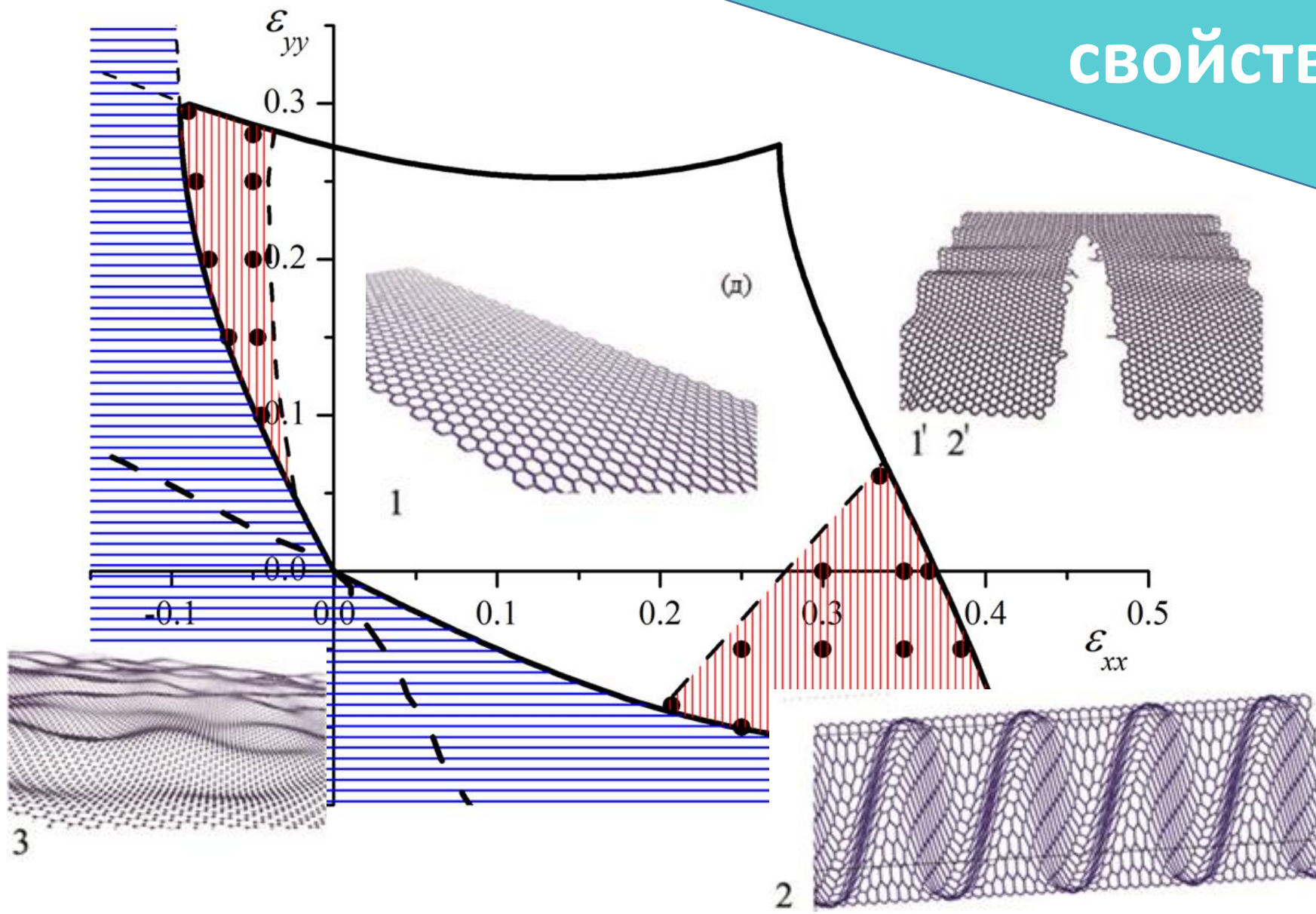
Область устойчивости

Механические
свойства

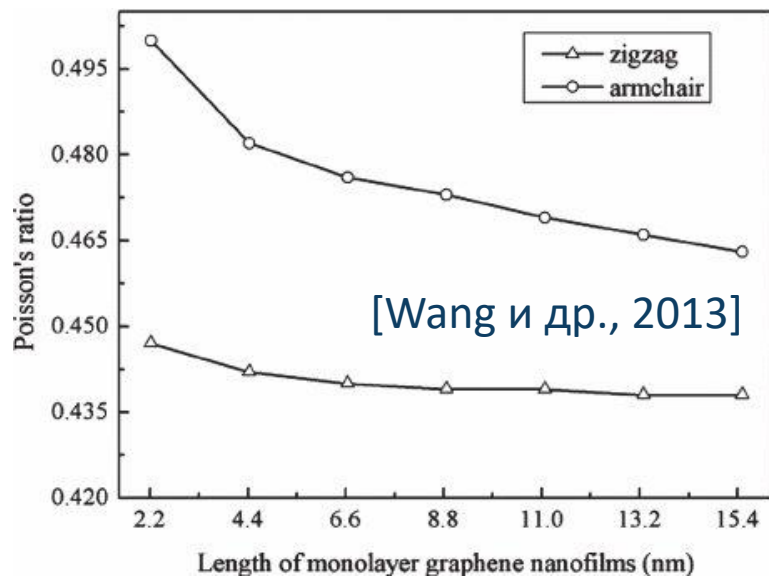
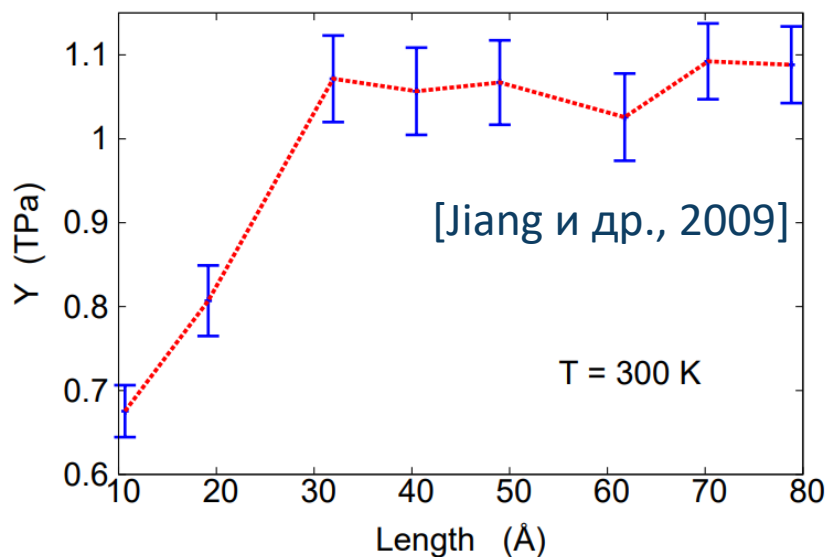


Область устойчивости

Механические свойства



Модули упругости



Механические свойства



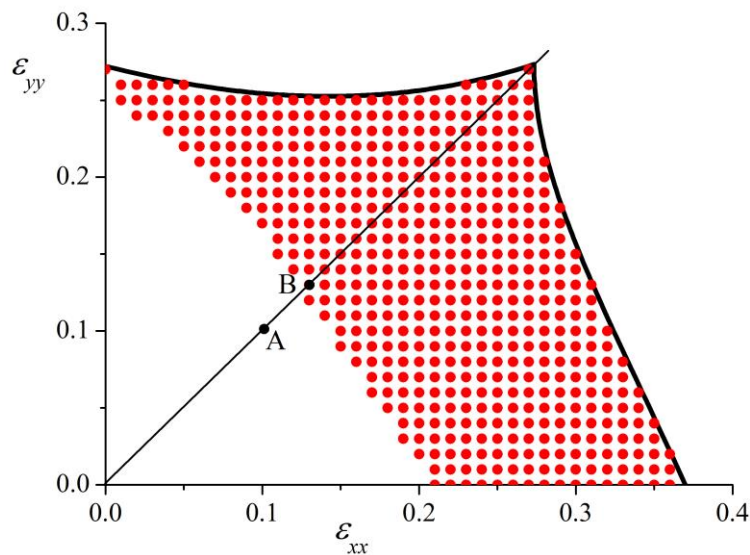
Модуль Юнга
1 ТПА



Модуль сдвига
280 ГПА



Коэффициент Пуассона
 $-1 < \nu < 0.5$

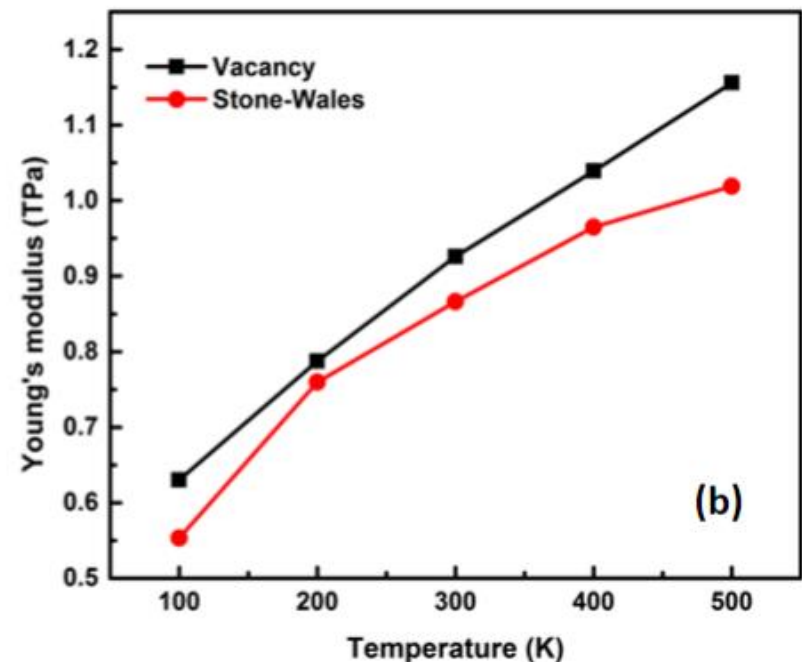
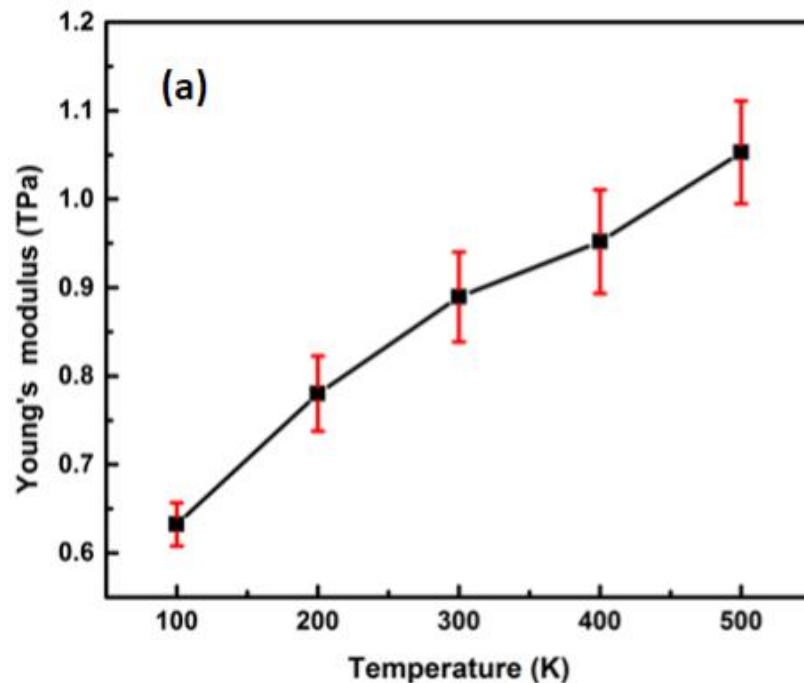


Модуль Юнга

Модуль Юнга меняется с температурой, поскольку при высоких температурах флуктуации атомов из плоскости графена усиливаются.

Дефекты (вакансия и дефект СУ) практически не влияют на величину модуля Юнга; с увеличением температуры модуль Юнга меняется также как и для бездефектного графена.

Механические свойства

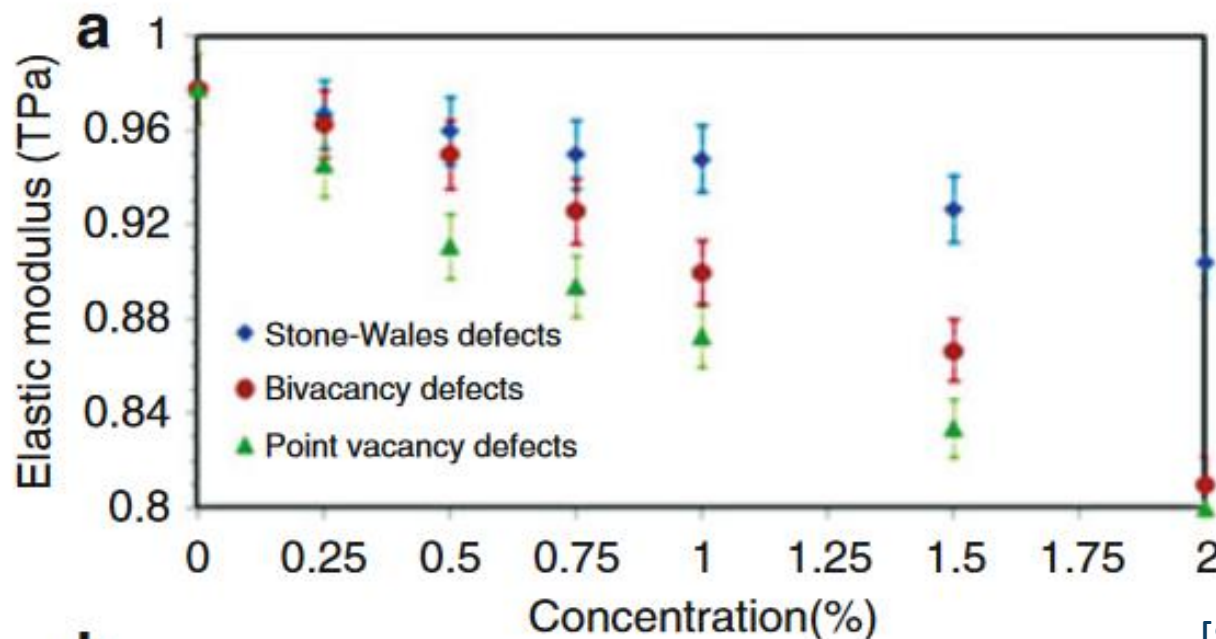


[Thomas и др., 2016]

Модуль Юнга

Механические свойства

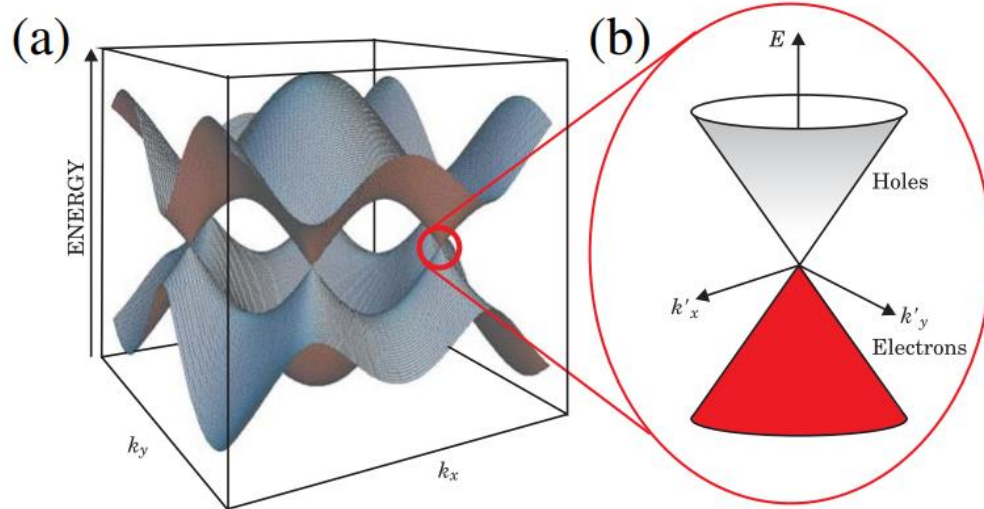
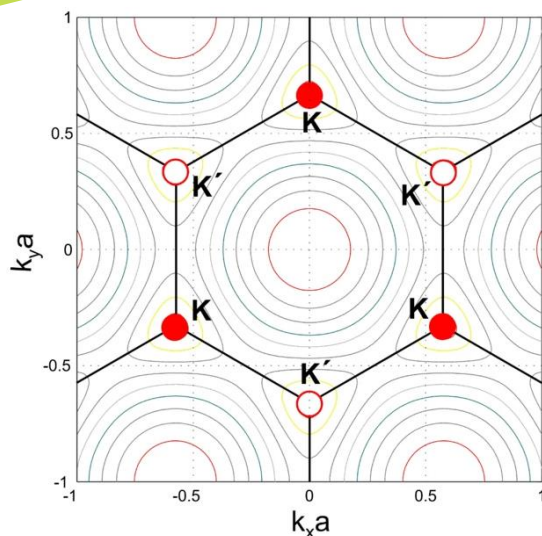
Модуль Юнга уменьшается с увеличением количества вакансий и дефектов СУ. Общее количество атомов при наличии дефектов СУ сохраняется, а при наличии вакансий - уменьшается. Отсутствующие атомы углерода нарушают идеальную решетку графена, что приводит к резкому снижению модуля Юнга. В случае вакансии, при увеличении концентрации дефекта происходит разрыв связи и межатомные взаимодействия становятся слабее, что приводит к уменьшению модуля Юнга.



Электропроводность

[Sarma и др., 2010]

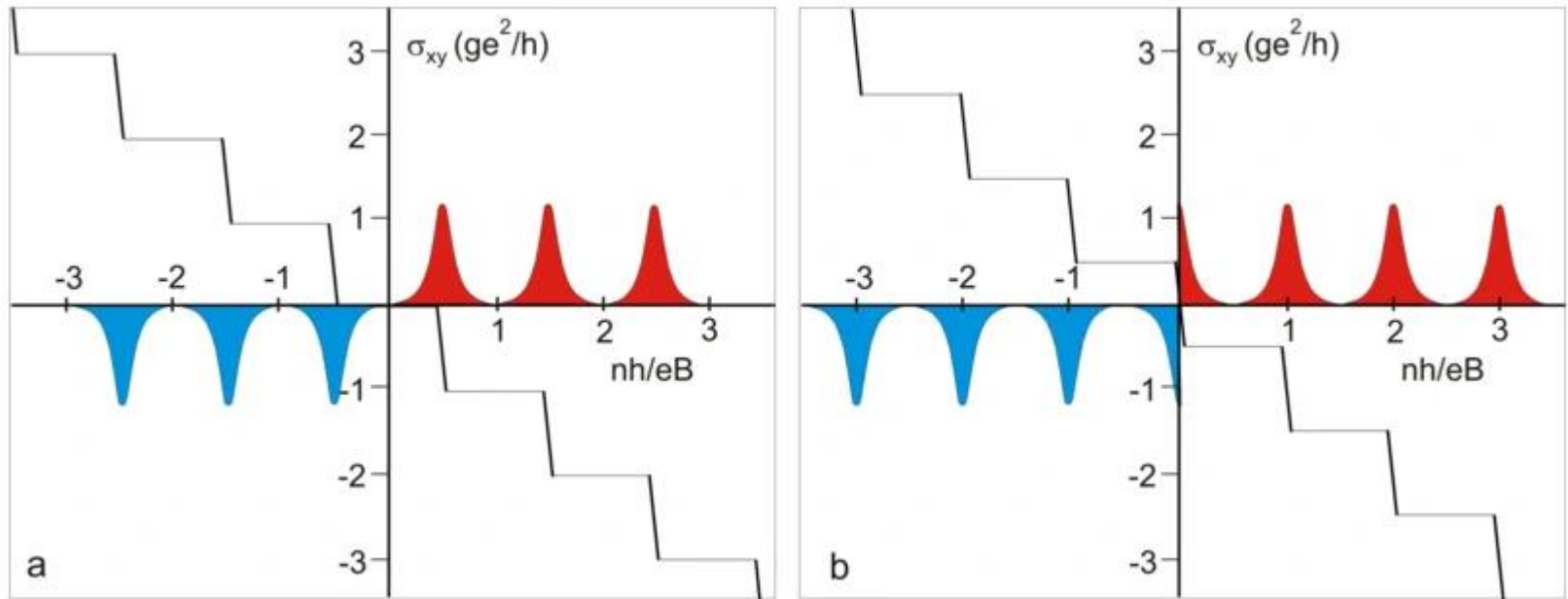
Низкоэнергетические квазичастицы в графене ведут себя как безмассовые дираковские фермионы



Графен – полуметалл, у которого отсутствует запрещённая зона, причём в точках соприкосновения валентной зоны и зоны проводимости энергетический спектр электронов и дырок линеен как функция волнового вектора.

При низких энергиях и больших длинах волн электроны в графене характеризуются не массой, а скоростью их распространения (скоростью Ферми-Дирака), которая составляет величину порядка 10^6 мс^{-1} (что в 300 раз меньше скорости света). Электроны в графене подчиняются релятивистским волновым уравнениям и распространяются в двух измерениях.

Электропроводность



Носители в графене обладают нулевой эффективной массой, поскольку положения плато на зависимости недиагональной компоненты тензора проводимости соответствовали полуцелым значениям холловской проводимости.

Оптические свойства

Оптические свойства графена определяются его зонной структурой. Поскольку у графена отсутствует запрещенная зона, а энергия электронов линейно зависит от волнового вектора k , графен может поглощать свет с любой энергией кванта. Так как электроны в графене распространяются с большими скоростями, то их взаимодействие со светом описывается универсальной постоянной тонкой структуры $\alpha = e^2 / \hbar c \approx 1/137$ и не зависит от других материальных параметров. Коэффициент поглощения одного слоя графена равен $\pi\alpha \approx 2,3\%$. При увеличении числа слоев графена пропорционально увеличивается поглощение, т.е. каждый добавленный слой поглощает 2,3% интенсивности падающего излучения.

