

不同方向的声子模式对石墨烯热导率贡献的研究

安盟 宋琪琛 杨诺*

华中科技大学能源与动力工程学院, 湖北省武汉市珞瑜路 1037 号 邮编 430074

* 杨诺: 联系电话: 18140680449 Email: nuo@hust.edu.cn

摘要

本文采用非平衡态分子动力学模拟研究了室温下, 利用冻结法分别计算了不同方向的声子模式对有限尺寸的石墨烯热导率的贡献。研究表明石墨烯的热导率小于利用冻结方法分别计算得到的垂直于平面声子模式的热导率和平面内声子模式的热导率之和。此外, 我们还计算了石墨烯的功率谱和利用冻结方法分别计算了垂直于平面声子模式的功率谱和平面内声子模式的功率谱。与石墨烯功率谱相比, 利用冻结方法计算得到的平面内声子模式的功率谱在高频部分出现更多的尖峰, 表示更多的传热通道。由此可得, 冻结法抑制了平面内声子模式和垂直于平面声子模式间存在耦合作用, 减小了声子散射。本工作有助理解不同模式之间传热的内在机制。

关键词: 分子动力学; 热导率; 声子模式; 石墨烯

前言

自石墨烯制备以来¹, 研究发现石墨烯具有良好的电学²、力学³、光学和性质。同时, 石墨烯的热学性质对于低微材料物理机制的研究和应用都很重要。由于碳原子间 sp^2 键的强相互作用和较小的原子质量, 实验测得石墨烯具有超高的热导率 $3000-5000W/mK$ ¹。此性质表明石墨烯具有作为热(声子)器件⁴材料的应用前景。

研究不同声子模式对有限尺寸石墨烯热导率的贡献有助于理解石墨烯传热的物理机制。Nika⁵与他的合作者研究表明, 由于垂直平面声子的模式具有较低的群速度, 垂直平面声子的模式对石墨烯热导率的贡献可忽略。Lindsay⁶与他的合作者研究发现, 由于垂直平面模式声子之间的散射选择定则导致了垂直平面声子的模式弛豫时间增大, 从而垂直平面声子的模式的热导率占总热导率的 75%。张恒基和他的合作者⁷利用平衡分子动力学模拟研究表明垂直平面声子的模式热导率占总热导率的 43%。对于不同声子模式对石墨烯热导率的贡献目前还没有一致的结论。用非平衡态分子动力学研究该问题目前还处于空缺状态。

本文主要通过非平衡态分子动力学模拟了石墨烯不同方向声子模式的热导率。采用冻结振动模式的方法计算得到了不同方向声子模式的热导率, 从而得出不同方向声子模式对石墨烯热导率的贡献。最后利用声子的功率谱给出合理的解释。

非平衡态分子动力学模拟

本研究通过采用非平衡态分子动力学模拟研究不同方向声子模式对石墨烯热导率的贡献，石墨烯的结构示意图（如图 1a）。 L 表示石墨烯的长度， W 表示石墨烯的宽度。本文研究的所有结构的宽度 $W = 4.2\text{nm}$ 。 L 方向上为固定边界条件， W 方向为周期性边界条件。在模拟中C—C键晶格常数 a 和单层石墨烯的厚度分别取为 0.1418nm 和 0.344nm 。

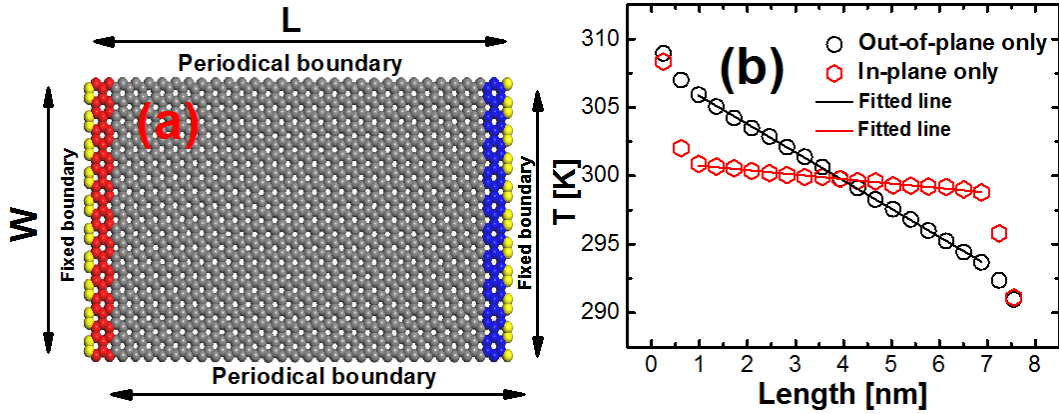


图1 (a) 石墨烯结构示意图。长度表示为 L ，宽度表示为 W 。 L 方向为固定边界条件， W 方向为周期性边界条件。第2-4层为高温热源区域，第 $(N-3) - (N-1)$ 层为低温热源区域。(b) 冻结情况下平面内声子模式和垂直于平面声子模式的温度分布。高温 $T_H = T_0 + \Delta$ ，低温 $T_L = T_0 - \Delta$ ， $T_0 = 300\text{K}$ ， $\Delta = 10/300$ 。

在非平衡态分子动力学模拟中，系统的第2-4层原子和第 $(N-3) - (N-1)$ 层分别加上高温 T_H 和低温 T_L 郎之万热库⁸。其中 $T_H = T_0 + \Delta$ ， $T_L = T_0 - \Delta$ ， $T_0 = 300\text{K}$ ， $\Delta = 10/300$ 。为了减小平面内和垂直于平面内声子模式与热库间的接触热阻，我们研究了热流与耦合系数 λ_l （热库与平面内声子模式的耦合系数）和 λ_o （热库与垂直于平面声子模式的耦合系数）的关系（如图2）。由图2中可得，当 $\lambda_l = 10.0$ ， $\lambda_o = 1.0$ 时系统的热流最大，即接触热阻最小。因此本文所有的研究采用此参数。本文采用了 Morse 势函数⁹来描述石墨烯中碳原子之间的相互作用，描述键能的形式如下：

$$V(r) = D[1 - \exp(-\alpha(r - r_e))]^2 \quad (1)$$

描述键角势能的形式如下

$$V(\cos\theta) = E(\cos\theta - \cos\theta_0)^2 \quad (2)$$

其中势能参数 $D = 114.3776\text{kcal/mol}$ ， $\alpha = 2.1867\text{\AA}^{-1}$ ， $r_e = 1.418\text{\AA}$ ， $E = 67.13383\text{kcal/mol}$ ， $\cos\theta = -0.5$ 。

采用 Velocity Verlet 算法对牛顿运动方程求解，模拟的时间步长 Δt 取为 0.5fs 。为了使系统达到非平衡稳态，平面内声子模式和垂直于平面声子模式分别运行 35ns 和 50ns ，最后 5ns 记录平均热流 J 和温度 T_i 。对温度分布（图1b）的线性区域使用最小二乘拟合（黑色和红色直线），得到温度梯度 ∇T 。根据傅里叶定律热导率 κ 定义为：

$$\kappa = -\frac{J}{A \cdot \nabla T} \quad (3)$$

其中 J 为热流， A 为横截面积， ∇T 为温度梯度。本文采用12种不同的初始条件独立计算，

以取得更好统计平均。

功率谱表示单位频率间隔内系统的能量密度。功率谱 $|V(f)|$ 可通过对原子的速度 $v(t)$ 做快速傅里叶变换得到。

$$V(f) = \int_{-\infty}^{\infty} v(t) e^{-2\pi i f t} dt \quad (4)$$

由于不同方向的声子模式间存在耦合作用，因此无法直接记录不同方向声子模式的热流。本文采用冻结的方法计算了不同方向声子模式的热导率。第一种情况，我们利用非平衡分子动力学模拟得到了石墨烯（Both）的热导率 κ 。第二种情况，将原子在平面内的振动冻结，仅允许其在垂直平面方向振动，计算得到了垂直于平面的声子模式（Out-of-plane only）的热导率 κ_{out} 。第三种情况，将原子在垂直与平面方向的振动冻结，仅允许其在平面内振动，计算得到了平面内声子模式（In-plane only）的热导率 κ_{in} 。

模拟结果及分析

图 1b 给出了利用冻结方法分别得到的石墨烯平面内声子模式和垂直于平面声子模式的稳态温度分布。其线性区域拟合的直线用于计算热导率。从图 1b 中可以看到，平面声子模式与热库间存在很大的温度跃迁（7K），然而垂直于平面声子模式的温度跃迁（1K）却很小。这是由于不同方向声子模式的热导与界面热导的相对大小差别引起的。为了减小系统与热库间的接触热阻，我们研究了热流与热库耦合系数 λ_1 和 λ_0 的关系。从图 2 可以看出，随着热库耦合系数 λ_1 和 λ_0 增大，系统热流都先增大后减小。当 $\lambda_1 = 10.0$ 和 $\lambda_0 = 1.0$ ，时热流最大，即接触热阻最小。因此本文所有模拟取此参数。

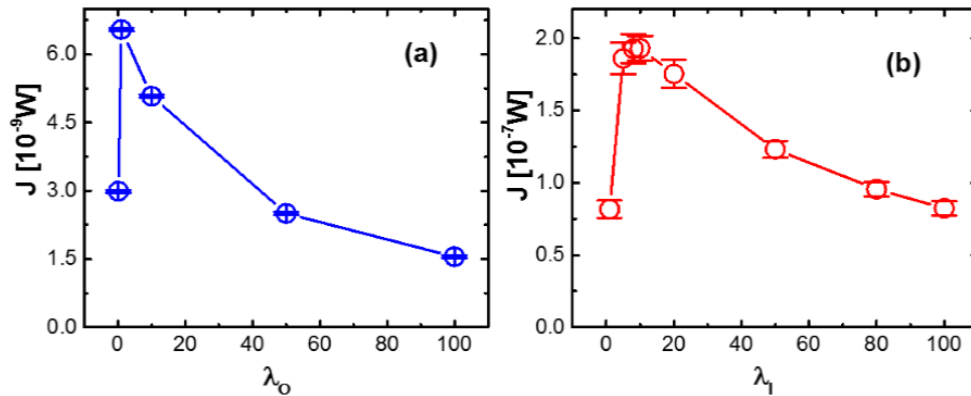


图 2 (a) 热流与热库耦合系数 λ_0 的关系。(b) 热流与热库耦合系数 λ_1 的关系。高温 $T_H = T_0 + \Delta$ ，低温 $T_L = T_0 - \Delta$ ， $T_0 = 300\text{K}$ ， $\Delta = 10/300$ 。

图 3 (a) 给出了石墨烯的热导率，和利用冻结方法分别计算得到的平面内声子模式的热导率和垂直于平面的声子模式热导率的尺寸效应。系统尺寸范围为从 7.6nm 到 64nm。图 3 (a) (绿色点线) 可以看出，随着样本尺寸增大，石墨烯热导率逐渐增大。当 $L=50\text{nm}$ 时，石墨烯热导率为 220W/m-K 。徐象繁与其合作者采用优化的 Tersoff 势¹⁰函数，从 NEMD 模拟得出室温条件下石墨烯尺寸 $L=50\text{nm}$ 的热导率为 500W/m-K ¹¹。Zhang⁷ 与其合作者用优化的 Rebo 势函数通过 EMD 模拟得到室温条件下石墨烯热导率为 2903W/m-K 。由此可得出经验势函数对热导率产生很大影响。本文主要研究不同方向声子模式对热导

率的贡献，因此经验势函数的影响不是很大

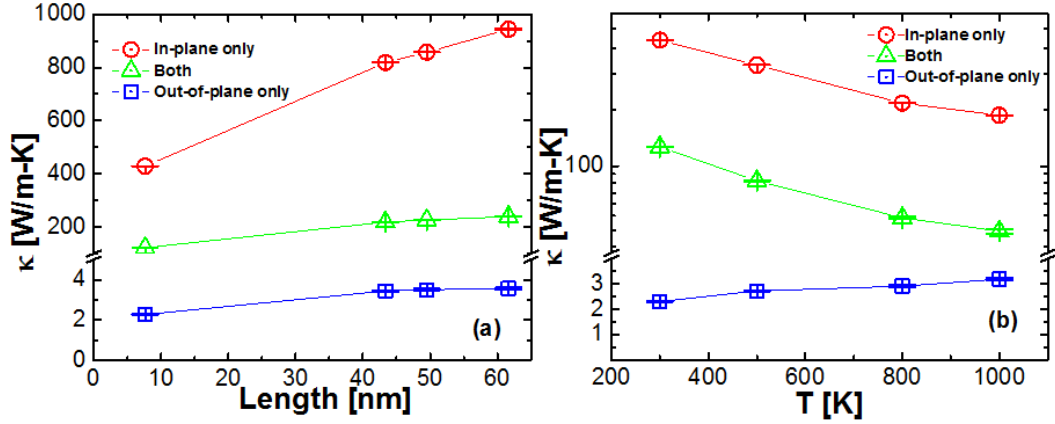


图 3 石墨烯的热导率（红色三角形），在冻结情况下平面内声子模式的热导率（蓝色六边形）和垂直于平面声子模式的热导率（绿色方块）与系统尺寸的依赖关系（a），与温度的依赖关系（b）。高温 $T_H = T_0 + \Delta$ ，低温 $T_L = T_0 - \Delta$ ， $T_0 = 300\text{K}$ ， $\Delta = 10/300$ 。

从图 3a 中（红色点线）可以看出，在冻结情况下平面内声子模式的热导率随着系统尺寸增大而增大。在室温下悬空的单层石墨烯平均自由程为 240nm^{12} 。当样本尺寸 $L < \lambda$ （平均自由程）时，声子输运处于弹道输运机制，系统的平均自由程受限于样本尺寸，因此随着样本尺寸增大，平均自由程增大。导热系数可表示为 $\kappa = cv\lambda$ （ λ 为声子平均自由程），因此导热系数也会增加。从而系统的热导率随着样本尺寸增大而增大。从图 3a（蓝色点线）中可以看出，随着系统尺寸增大，利用冻结的方法计算得到的垂直于平面声子模式的热导率先增大，最终收敛于 3.5W/m-K 。由图 3a 中也可得出：石墨烯的热导率远小于利用冻结方法计算分别得到的平面内声子模式的热导率与垂直于平面声子模式的热导率之和。此现象可以理解为：冻结的方法抑制了平面内声子模式与垂直于平面声子模式之间的耦合作用，减小了声子散射，从而导致石墨烯热导率低于冻结情况下不同方向声子模式的热导率之和。

从图 3a 中可以看出，当 $L=50\text{nm}$ 时，利用冻结计算得到的垂直于平面声子模式的热导率为 3.5W/M-K ，其远小于平面内声子模式的热导率 $\kappa_{in}=850\text{W/m-K}$ ，占石墨烯热导率的 0.41% 。此结果与之前¹³的研究相一致，但与¹⁴结果有很大差别。

从图 3b 中可以看出，利用冻结计算得到的平面内声子模式的热导率（红色点线）随着温度增加而减小。然而利用冻结计算得到的垂直于平面声子模式的热导率对温度不敏感。随着温度升高，三声子散射（U-Process）增加，U-process 对热阻有贡献。因此冻结情况下平面内声子模式的热导率随温度升高而减小。然而，对于垂直于平面声子模式，参与热输运的声子数目很少，随着温度增加，参与 U-process 的声子比例也很小。所以垂直于平面的声子模式的热导率与温度没有明显的依赖关系。

我们通过计算不同情况下的功率谱来理解石墨烯不同模式传热的内在物理机制，具体方法见等式（4）。由图 4 可看出，与石墨烯的功率谱相比，利用冻结方法计算得到的平面内声子模式的功率谱在高频部分出现更多的尖峰。尖峰代表本征模式，本征模式越多，表示更多的传热通道。这是因为冻结方法抑制了平面内声子模式和垂直于平面声子模式之间的耦合作用，减小了声子的 U 型散射。

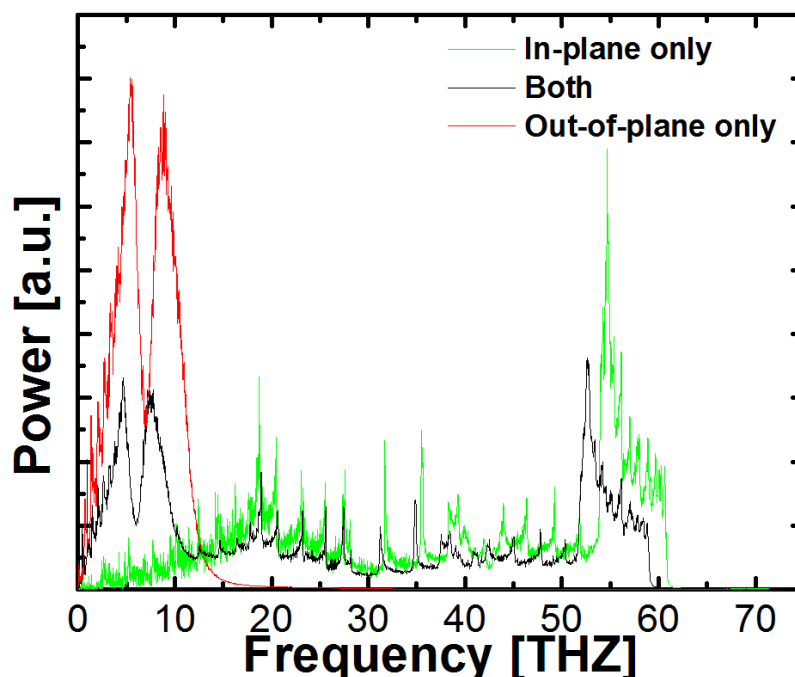


图 4 石墨烯的功率谱（黑色实线）。冻结情况下石墨烯平面内声子模式的功率谱（红色实线）和垂直于平面声子模式的功率谱（绿色实线）。

总结及展望

本文通过非平衡态分子动力学模拟研究了室温下，利用冻结法计算了有限尺寸石墨烯不同声子模式的热导率，并且得出了不同声子模式对热导率的贡献。结果表明石墨烯的热导率小于利用冻结方法分别计算得到的垂直于平面声子模式的热导率和平面内声子模式的热导率之和。此外，我们还计算了不同情况的功率谱帮助我们理解其内在的物理机制。本工作有助于加深理解石墨烯的传热机制和模式间的耦合，为利用石墨烯实现热调控具有指导意义。

致谢

本工作得到以下科研经费的支持：国家自然科学基金 (51576076)（杨诺）。本工作所做的模拟计算工作得到了国家超级计算机中心（天津）和 SCTS/CGCL 高性能计算中心的大力支持。

参考文献

1. Novoselov, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *science* **306**, 666-669, (2004).
2. Morozov, S. *et al.* Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters* **100**, 016602, (2008).

3. Young, R. J., Kinloch, I. A., Gong, L. & Novoselov, K. S. The mechanics of graphene nanocomposites: a review. *Composites Science and Technology* **72**, 1459-1476, (2012).
4. Yang, N., Zhang, G. & Li, B. Thermal rectification in asymmetric graphene ribbons. *Applied Physics Letters* **95**, 033107, (2009).
5. Kubo, R. The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on Progress in Physics* **29**, 255, (1966).
6. Ikeshoji, T. & Hafskjold, B. Non-equilibrium molecular dynamics calculation of heat conduction in liquid and through liquid-gas interface. *Molecular Physics* **81**, 251-261, (1994).
7. Zhang, H., Lee, G. & Cho, K. Thermal transport in graphene and effects of vacancy defects. *Physical Review B* **84**, (2011).
8. Yang, N., Zhang, G. & Li, B. Ultralow Thermal Conductivity of Isotope-Doped Silicon Nanowires. *Nano letters* **8**, 276-280, (2008).
9. Tuzun, R. E., Noid, D. W., Sumpter, B. G. & Merkle, R. C. Dynamics of fluid flow inside carbon nanotubes. *Nanotechnology* **7**, 241, (1996).
10. Lindsay, L. & Broido, D. A. Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene. *Physical Review B* **81**, (2010).
11. Xu, X. *et al.* Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene. *Nature communications* **5**, (2014).
12. Cahill, D. G. *et al.* Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012. *Applied Physics Reviews* **1**, 011305, (2014).
13. Nika, D., Pokatilov, E., Askerov, A. & Balandin, A. Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering. *Physical Review B* **79**, (2009).
14. Lindsay, L., Broido, D. A. & Mingo, N. Flexural phonons and thermal transport in graphene. *Physical Review B* **82**, (2010).