

# 氮掺杂和空位对石墨烯纳米带热导率影响的分子动力学模拟\*

杨平<sup>†</sup> 王晓亮 李培 王欢 张立强 谢方伟

(江苏大学机械工程学院, 镇江 212013)

(2011年5月3日收到; 2011年7月27日收到修改稿)

石墨烯是近年纳米材料研究领域的一个热点, 其独特的热学性质受到了广泛关注. 为了实现对石墨烯传热特性的预期与可控, 利用氮掺杂和空位缺陷对石墨烯进行改性. 采用非平衡态分子动力学方法研究了扶手形石墨烯纳米带中氮掺杂浓度、位置及空位缺陷对热导率影响并从理论上分析了热导率变化原因. 研究表明氮掺杂后石墨烯纳米带热导率急剧下降, 氮浓度达到 30% 时, 热导率下降了 75.8%; 氮掺杂位置从冷浴向热浴移动过程中, 热导率先近似的呈线性下降后上升; 同时发现单原子三角形氮掺杂结构比多原子平行氮掺杂结构对热传递抑制作用强; 空位缺陷的存在降低了石墨烯纳米带热导率, 空位缺陷位置从冷浴向热浴移动过程中, 热导率先下降后上升, 空位缺陷距离冷浴边缘长度相对于整个石墨烯纳米带长度的 3/10 时, 热导率达到最小. 石墨烯纳米带热导率降低的原因主要源于结构中声子平均自由程和声子移动速度随着氮掺杂浓度、位置及空位缺陷位置的改变发生了明显变化. 这些结果有利于纳米尺度下对石墨烯传热过程进行调控及为新材料的合成应用提供了理论支持.

**关键词:** 石墨烯纳米带, 氮替位掺杂, 空位缺陷, 热导率

**PACS:** 65.80.Ck, 68.55.Ln, 66.30.J-, 02.70.Ns

## 1 引言

随着电子器件高度集成化和微尺度化, 电子器件的尺寸日益趋近于纳米尺度. 纳米尺度下器件是否能稳定的运行很大程度上受到其产生的高密度额外能量转移效率高低的影 响. 如果热量不能及时排出, 局部温度将超过其工作温度, 使器件使用寿命下降. 随着硅基半导体技术逐渐达到其物理极限, 寻找一种新基底材料来取代硅基底, 能够快速地排出热量, 提高器件运行稳定性, 在半导体器件发展中变得尤为重要. 2004 年, Novoselov 和 Geim<sup>[1]</sup> 采用机械剥离法制备出了石墨烯, 其很高的结晶度跟异乎寻常地稳定性及独特的电子特性立即吸引了大量的研究者把目光投向了石墨烯的研究. 传热方面, 2008 年, Ghosh 等人<sup>[2]</sup> 在室温下采用非接

触式拉曼光谱技术测得了石墨烯热导率, 其值高达 3080—5150 W/mK. 石墨烯超高的热导率使其成为下一代碳基集成电路的理想材料. 受限于微纳尺度下测试的难度以及实际制备过程中不确定性因素导致的石墨烯结构不完整性, 目前还无法给出石墨烯纳米带热导率的准确值. 为进一步研究石墨烯传热特性, 其他学者采用分子动力学方法研究了石墨烯纳米带热导率, 石墨烯热导率的模拟值比实验值略低, 热导率与石墨烯边界手性 (扶手形、锯齿形)、石墨烯长度、宽度以及自身结构有关<sup>[3]</sup>. 2009 年, Guo 等<sup>[4]</sup> 采用非平衡态分子动力学方法计算了石墨烯纳米带热导率, 热导率与实验值接近, 发现了石墨烯热导率在纳米尺度下时具有明显的尺寸效应, 热导率随石墨烯纳米带长度的增大而增加, 锯齿形边界热导率高于扶手形边界热导率;

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61076098 和 50875115), 江苏省自然科学基金 (批准号: BK2008227) 和江苏省研究生创新项目 (批准号: CX10B\_252Z) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: yangping1964@163.com, yangpingdm@ujs.edu.cn

2010年, William等<sup>[3]</sup>采用平衡态分子动力学方法模拟了石墨烯纳米带在光滑边界与粗糙边界下热导率, 无论石墨烯纳米带是锯齿形或扶手形边界, 光滑边界下热导率都高于粗糙边界下热导率. 石墨烯在纳米尺度下的热导率主要受到其自身结构的影响, 纳米尺度下石墨烯结构中传热主要以声子弹道输运为主, 石墨烯纳米带结构的改变使声子在传输过程中的平均自由程及声子移动速度发生了改变, 从而影响了声子的传热效率.

元素掺杂法可以对材料进行改性(改良其物化性能), 在半导体材料的应用中是一种非常有效的方法. 2011年, Chien等<sup>[5]</sup>采用了非平衡态分子动力学方法研究了氢化对石墨烯纳米带热导率的影响, 氢原子浓度达到2.5%时, 热导率下降了40%, 随着氢原子浓度继续增大, 热导率基本趋于稳定. 对石墨烯进行氢化, 可以实现对石墨烯热导率的调控. 考虑到石墨烯氢化后的实际应用范围, 需要寻找一种应用范围更为广阔的对石墨烯传热过程进行调控的方法. 在原子结构方面, 氮原子与碳原子有着近似的原子尺寸与质量, 选择氮原子对石墨烯进行掺杂是实现石墨烯性质调控的较好方法. 2010年, Shao等<sup>[6]</sup>采用等离子法对石墨烯进行氮原子掺杂并研究了其电子特性, 发现其电子特性的改良源于氮原子功能团的作用及石墨烯结构本身特殊性质. 目前, 已经有许多学者对石墨烯掺杂氮原子后的电子特性及化学特性进行了研究, 然而对石墨烯掺杂氮原子后的传热特性的研究还很缺少, 而传热特性在微纳器件的热设计和热管理中占有很重要的地位. 受到这一系列启发, 本文采用非平衡态分子动力学方法研究了扶手形石墨烯纳米带在掺杂氮原子后及石墨烯纳米带存在空位缺陷时热导率的变化特性. 石墨烯纳米带的热导率受到混合结构中氮原子掺杂浓度、氮原子在结构中所处位置以及空位缺陷在石墨烯纳米带中所处位置的影响. 石墨烯纳米带结构在修饰情况下, 热导率的变化特性主要源于结构中声子平均自由程及声子移动速度的改变. 这些研究结果有利于纳米尺度下对石墨烯热传递过程进行调控.

## 2 计算模型

本文关注重点是氮原子替位掺杂及空位缺陷

对石墨烯纳米带热导率影响, 因此计算中使用的是扶手形石墨烯纳米带, 扶手形石墨烯纳米带长度为15.4 nm, 宽度为2.5 nm, 轴向采用周期边界条件. 在石墨烯纳米带中间位置(7.7 nm处)施加热浴, 一端施加冷浴, 图1给出了对称型石墨烯纳米带结构的一半.

热导率的计算通过反向非平衡态分子动力学方法(RNEMD)实现<sup>[7]</sup>. 正常的非平衡态分子动力学方法是先施加温度差再产生热流, 而反向非平衡态分子动力学方法是先施加热流再产生温度梯度, 这种方法颠倒了正常的因果关系, 但它在非平衡状态下, 温度沿轴向分布有着更快的收敛性. 本文在计算过程中将整个模型沿轴向分成50层, 其中第1层冷浴, 第26层为热浴, 模拟中每隔10步把冷浴中速率最大的原子与热浴中速率最小的原子交换速度矢量. 由于原子速率分布的温度范围总是大于这两层的温度之差, 所以这样的一对原子总能找到, 即冷浴中速度最快的原子的速率大于热浴中速度最慢的原子的速率. 当系统达到稳态, 该速率交换过程产生的热流将与1—26层间的方向导热热流相平衡. 热导率可以由下式给出:

$$K = -\frac{\frac{1}{2} \sum_{N_{\text{transfer}}} (mv_h^2 - mv_c^2)}{2At \frac{\partial T}{\partial z}}, \quad (1)$$

$N_{\text{transfer}}$ 是交换原子的对数,  $m$ 是原子质量,  $v_h$ 是热浴中速度最慢的原子的速率,  $v_c$ 是冷浴中速度最快的原子的速率,  $A$ 是石墨烯纳米带传热方向的横截面面积, 是石墨烯纳米带宽度与厚度的乘积. 石墨烯结构中碳-碳原子之间键长为0.142 nm, 这里采用0.142 nm作为石墨烯纳米带厚度<sup>[8]</sup>,  $t$ 是模拟时间,  $T$ 是温度,  $\partial T/\partial z$ 是温度沿轴向分布梯度, 模拟中由于热浴中声子模式与冷浴中声子模式失配, 温度会出现跳跃, 计算时取中间线性部分拟合温度梯度.

在经典分子动力学中, 温度采用 Boltzmann 能量均分原理得到

$$T_{\text{MD}} = \frac{2}{3Nk_B} \sum_i \frac{p_i^2}{2m}, \quad (2)$$

$T_{\text{MD}}$ 是系统模拟温度,  $N$ 是模拟区域内原子数目,  $k_B$ 为 Boltzmann 常数,  $p_i$ 是第  $i$  个原子动量,  $m$ 是原子质量. 当系统温度低于德拜温度(石墨烯纳米带德拜温度为322 K<sup>[9]</sup>)时, 这种方法就不再适用. 为了获得正确的模拟结果, 需要对模拟温度进行量

子修正. 假设在模拟温度  $T_{MD}$  下整个系统的能量是两倍的平均动能, 且等于量子修正温度  $T_q$  下的声子总能量<sup>[10]</sup>

$$m \sum_{i=1}^N v_i \cdot v_i = 3Nk_B T_{MD} = \int_0^{\infty} g(\omega)n(\omega, T_q)\hbar\omega d\omega, \quad (3)$$

这里  $g(\omega)$  是声子态密度,  $n(\omega, T_q)$  是声子态分布函数

$$n(\omega, T_q) = (e^{\hbar\omega/k_B T_q} - 1)^{-1} + \frac{1}{2}, \quad (4)$$

$T_q$  是量子修正温度, 声子态分布函数  $n(\omega, T_q)$  中常数  $\frac{1}{2}$  表示的是振子零点振动能量下的声子分布数. 量子修正后的热导率值

$$K_q = (dT_{MD}/dT_q)K. \quad (5)$$

模拟中采用 Verlet 速度积分法求解牛顿运动方程, 模拟时间步长取 0.5 fs. 整个系统开始阶段

在正则系综 NVT 下采用 Nose-Hoover 控温方式运行 500 ps, 使系统达到平衡状态. 平衡后, 转到 NVE 系综下运行 1 ns, 使温度沿轴向呈线性分布, 模拟过程中每隔 50 ps 对温度沿轴向分布进行一次统计平均, 每隔 5 ps 对原子对交换能量进行一次统计平均. 系统中碳-碳原子之间采用改进型 AIREBO 势函数<sup>[11]</sup>, 改进型 AIREBO 势函数中考虑了原子之间的长程力相互作用, 对碳-碳原子之间的作用描述更为准确. 氮-碳原子间相互作用采用多体势 Tersoff 势函数来描述, 表 1 列出了具体的氮原子与碳原子的 Tersoff 势函数参数<sup>[12,13]</sup>.

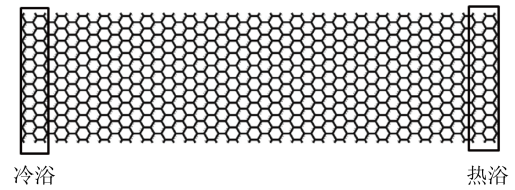


图 1 石墨烯纳米带结构

表 1 碳原子和氮原子的 Tersoff 势函数参数

参数	$A/eV$	$B/eV$	$\lambda/\text{\AA}^{-1}$	$\mu/\text{\AA}^{-1}$	$\beta$	$n$	$c$	$d$	$h$	$R/\text{\AA}$	$S/\text{\AA}$
C	$1.3936 \times 10^3$	$3.467 \times 10^2$	3.4878	2.2119	$1.5724 \times 10^{-7}$	$7.2751 \times 10^{-1}$	$3.8049 \times 10^4$	4.384	$-5.7058 \times 10^{-1}$	1.8	2.1
N	$1.1 \times 10^4$	$2.1945 \times 10^2$	5.7708	2.5115	$1.056 \times 10^{-1}$	12.4498	$7.9934 \times 10^4$	$1.3435 \times 10^2$	-0.9973	2.0	2.3
C-N	$\chi_{C-N} = 0.9685 \omega_{C-N} = 0.6381$										

### 3 结果和讨论

#### 3.1 石墨烯纳米带完整结构下热导率

图 2 给出的扶手形石墨烯纳米带结构在 200—600 K 温度范围内的热导率关系曲线, 石墨烯纳米带热导率表现出了明显的温度依赖性, 热导率在整个温度变化范围内呈下降趋势. 文献 [14] 研究了不同宽度时石墨烯热导率与温度的关系, 结果表明石墨烯热导率有着不同的温度依赖性关系, 文献 [14] 的温度范围在 0—200 K, 本文研究的温度范围在 200—600 K, 模拟温度低于石墨烯德拜温度 (322 K<sup>[9]</sup>) 时, 传热过程遵循量子传热规律, 在这个温度变化范围内石墨烯具有相似的传热特性. 在本文选取的宽度下, 模拟温度低于石墨烯德拜温度时, 文献 [14] 与本文计算的石墨烯纳米带热导率

与温度的变化关系具有相似性. 温度升高, 石墨烯纳米带热导率呈下降趋势. 温度升高时, 结构中传热声子的频率会增大, 声子振动幅度也会变大, 以致高频声子在热传递过程中作用会越来越大, 而高频声子的 Umklapp 散射作用更强<sup>[15]</sup>, 散射作用的增强降低了声子传热效率; 温度上升的同时声子平均自由程会减少, 根据经典晶格热传输理论, 热导率  $K \propto l$ ,  $l$  表示声子平均自由程, 声子平均自由程的减小降低了石墨烯纳米带热导率. 因此温度的上升, 石墨烯纳米带中声子平均自由程减小、高频声子 Umklapp 散射作用加强, 导致了石墨烯纳米带热导率整体呈下降趋势. 图 2 中可以观察到温度在 300—400 K 范围内, 热导率表现出了上升特征. 石墨烯的德拜温度为 322 K<sup>[9]</sup>, 当模拟温度低于德拜温度时, 传热过程中出现了量子效应, 需要对温度进行量子修正, 量子修正后的热导率会比修正前

偏低,使得温度在 300—400 K 范围内石墨烯纳米带热导率出现了上升趋势.

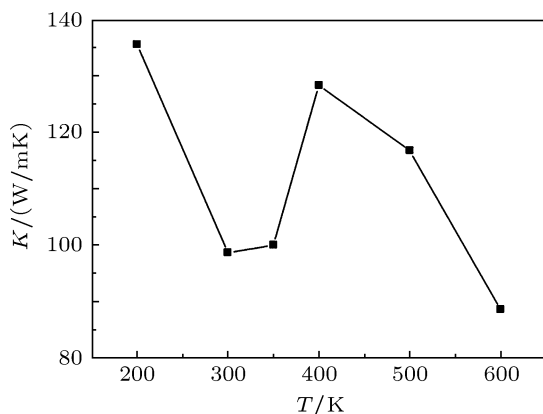


图2 石墨烯纳米带热导率与温度变化关系

### 3.2 氮原子替位掺杂下石墨烯纳米带热导率变化特性

本文研究了扶手形石墨烯纳米带在温度为 300 K 时氮原子替位掺杂下热导率变化特性. 石墨烯纳米带中氮原子替位掺杂采用超晶格替位掺杂方式<sup>[16]</sup>, 氮原子在石墨烯纳米带结构中按照碳-碳原子蜂窝状结构排列, 具体结构见图 3 中插图所示. 目前实验中石墨烯纳米带进行氮掺杂有三种主要方法: 化学沉积法 (CVD)<sup>[17]</sup>、电热反应法<sup>[18]</sup> 和等离子掺杂法<sup>[19]</sup>. CVD 法和电热反应法都可实现对石墨烯进行氮原子替位掺杂, 通过改变反应气体 ( $\text{NH}_3$  或  $\text{CH}_4$ ) 浓度可以对氮原子在石墨烯纳米带中掺杂浓度进行调节, 但这两种方法在实现氮原子在石墨烯纳米带中掺杂位置和形状控制方面具有一定难度; 等离子掺杂法相比上述两种方法具有操作简单、灵活等特点, 易实现氮原子在石墨烯纳米带中掺杂情况的控制, 例如, 氮原子在石墨烯纳米带中浓度可以通过控制氮等离子气强度或石墨烯纳米带在氮等离子气中曝光时间来调节, 在等离子掺杂法基础上进行改进后可以实现氮原子在石墨烯纳米带中掺杂位置和形状的控制, 实现本文中设定的氮原子在石墨烯纳米带中掺杂结构.

氮原子在石墨烯纳米带结构中浓度表示为  $N/(C+N) \times 100\%$ ,  $N$  表示结构中氮原子数目,  $C$  表示结构中碳原子数目. 图 3 给出了温度 300 K 时, 石墨烯纳米带掺杂结构热导率与氮原子浓度变化关系. 随着氮原子掺杂浓度的增加, 热导率呈下

降趋势. 石墨烯纳米带中氮原子掺杂浓度在较低区域时, 热导率下降趋势很明显. 尤其氮原子浓度在 10%—20% 范围内, 热导率急剧下降, 氮原子浓度为 20% 时, 热导率相对于没有掺杂氮原子情况时降低了 68.76%. 石墨烯纳米带结构中引入氮原子后, 由于氮原子质量比碳原子质量重, 造成了晶格振动的非简谐效应, 非简谐效应的产生降低了声子频率、声子移动速度及减小了声子平均自由程, 同时造成了声子模式在热传递过程中的失配<sup>[20]</sup>, 声子在传输过程中像平面波一样是连续的, 遇到两种原子时, 由于声子模式不同, 在相互转化的时候会发生反射、散射及声子逆转现象, 导致声子传热能力下降; 按照经典晶格热传输理论  $K \propto cvl$ ,  $K$  是热导率,  $c$  是比热容,  $v$  是声子速度,  $l$  是声子平均自由程, 由于晶格振动的非简谐效应, 声子移动速度、声子平均自由程的减小, 导致热导率呈下降趋势, 因此氮原子的引入能有效地降低石墨烯纳米带结构的热导率, 对石墨烯纳米带热传导过程进行调控. 随着氮原子掺杂浓度达到 30% 后, 热导率相对之前出现了缓慢的上升趋势. 氮原子浓度在石墨烯纳米带混合结构中达到一定程度后, 声子传热过程中会以氮原子声子传热模式为主, 减少了碳-氮原子间的声子模式转换时能量损失, 提高了声子传热能力, 热导率会较之前出现一个缓慢上升趋势.

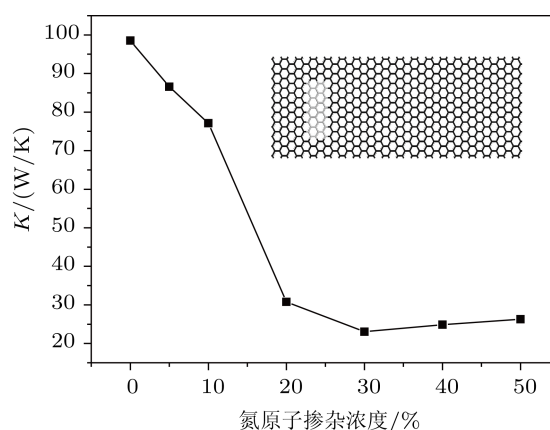


图3 温度 300 K 时石墨烯纳米带热导率与氮原子掺杂浓度关系, 插图中石墨烯纳米带结构左端是冷浴、右端是热浴

进一步研究石墨烯纳米带在氮原子替位掺杂下的热导率变化特性, 本文研究了氮原子掺杂浓度为 8.3%、温度为 300 K 时, 氮原子层掺杂位置对热导率影响, 热导率变化关系见图 4, 这里同样采用超晶格替位掺杂方法, 掺杂结构见图 4 中插图所示. 随着氮原子层从冷浴向热浴移动过程中, 热导

率先下降后上升. 开始阶段时, 热导率下降趋势比较明显, 图 4 中氮原子层掺杂位置在距离冷浴左端边缘 0—3.27 nm 区间内热导率近似地呈线性下降, 在 3.27 nm 位置处热导率达到最小, 随着氮原子层掺杂位置继续向热浴移动, 热导率会缓慢增加. 石墨烯纳米带结构中引入氮原子层后, 氮原子层在与碳原子层结合处会形成界面结构. 界面结构的存在, 使得声子在热传递过程中遇到界面处会发生反射、散射及声子模式转换, 降低了声子传热效率. 文献 [21] 研究了异质结构中存在界面时热导率的变化特性, 界面的存在能有效地降低整个结构热导率. 随着氮原子层向热浴移动过程中, 热导率曲线出现了一个拐点, 经过拐点后热导率表现出了上升趋势, 这一现象是由于氮原子层在靠近热浴的过程中界面附近声子频率在增加, 声子频率增加到一定程度后, 声子在界面处会发生隧穿效应, 隧穿效应的出现有利于声子通过界面, 提高传热效率, 从而石墨烯纳米带热导率较之前出现了上升趋势.

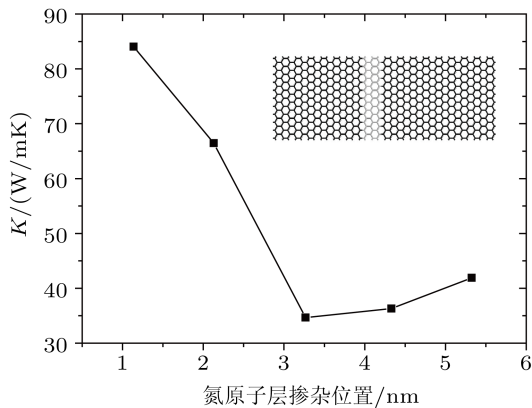


图 4 浓度为 8.3%、温度为 300 K 时, 氮原子层掺杂位置对石墨烯纳米带热导率影响, 插图中石墨烯纳米带结构左端是冷浴、右端是热浴, 氮原子层掺杂位置从冷浴向热浴移动

石墨烯纳米带中氮原子任意位置掺杂对热导率影响的情况, 通过单原子三角形氮替位掺杂与多原子平行氮替位掺杂给出, 掺杂结构见图 5 插图. 从图 5 计算结果可以看出, 相对于完整结构下的石墨烯纳米带的热导率, 单原子三角形掺杂与多原子平行掺杂都降低了石墨烯纳米带热导率, 单原子三角形掺杂比多原子平行掺杂对声子热传递的抑制作用更强, 单原子三角形掺杂后的热导率低于多原子平行掺杂后的热导率. 造成这一现象的原因是石墨烯纳米带结构中在氮原子存在的地方形成了界面结构, 温度在传递过程中遇到界面会发生跳跃, 如图 6 所示, 在温度跳跃的地方, 形成了 Kapitza 界

面热阻, 界面热阻的存在有效地降低了结构热导率; 同时计算中的模拟尺寸 (7.7 nm) 远小于石墨烯声子平均自由程 (常温下实验测定值为 775 nm<sup>[2]</sup>), 声子的传输以弹道输运为主, 声子在界面处发生了反射、散射及声子模式转换, 导致了声子传热能力的下降<sup>[22,23]</sup>. 原子数目相同情况下, 三角形掺杂结构比平行掺杂结构拥有更多的界面, 界面对声子的热传递具有明显的阻碍作用, 从而单原子三角形氮掺杂后的石墨烯纳米带热导率更低. 文献 [24] 研究了碳纳米管在单原子三角形氮掺杂与多原子平行氮掺杂下的热导率变化特性, 掺杂后的热导率变化特性主要受界面结构的影响, 界面处形成的 Kapitza 热阻能有效地降低声子传热效率, 导致热导率降低. 图 5 中单原子三角形氮掺杂与多原子平行氮掺杂后的热导率随温度的变化不是很明显, 热导率基本上趋于稳定状态, 这一现象是由于多界面结构中声子在传热过程中的不连续性导致的声子在界面处发生的散射、反射、隧穿效应等多方面因素综合作用的结果.

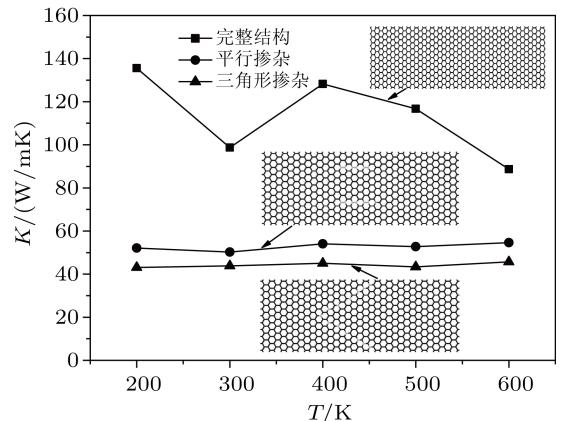


图 5 单原子三角形氮掺杂与多原子平行氮掺杂对石墨烯纳米带热导影响, 插图中石墨烯纳米带结构左端是冷浴、右端是热浴

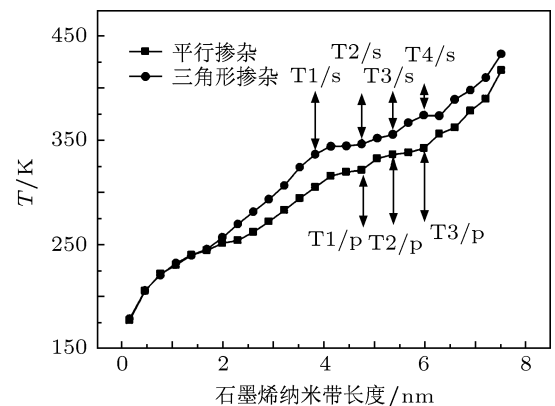


图 6 系统温度为 300 K 时, 温度沿轴向分布

### 3.3 空位缺陷位置对石墨烯纳米带热导率影响

石墨烯纳米带在实际制备过程中难免会出现缺陷,特别是空位缺陷,缺陷的存在降低了石墨烯纳米带的热导率<sup>[9]</sup>.之前的研究者仅仅对石墨烯纳米带中出现空位缺陷对热导率的影响进行了分析,实际上空位缺陷在石墨烯纳米带中出现位置的不同对石墨烯纳米带热导率的影响是有差别的.本文对空位缺陷在石墨烯纳米带中出现位置的不同对热导率的影响进行了研究,石墨烯纳米带热导率随空位缺陷从冷浴向热浴移动过程中先下降后上升.石墨烯纳米带结构通过移除石墨烯蜂窝状结构中六个相邻碳原子来产生圆孔空位缺陷,这种缺陷形式即是孔洞,如图7插图所示.图7给出了温度300 K时石墨烯纳米带中空位缺陷位置不同的热导率计算结果,图7插图坐标系中纵坐标轴  $K/K_0$  表示存在孔洞时石墨烯纳米带热导率( $K$ )与完整结构石墨烯纳米带在温度300 K时热导率( $K_0$ )的比值,完整结构时  $K_0 = 98.7 \text{ W/mK}$ ;横坐标轴  $L/L_0$  表示孔洞出现的位置相对整个长度的比值, $L$ 表示孔洞距离冷浴左端边缘距离, $L_0$ 表示石墨烯纳米带长度, $L_0 = 7.7 \text{ nm}$ .图7中孔洞位置在距离冷浴左端边缘1.42 nm时对石墨烯热导率的降低幅度较小,随着孔洞向热浴移动,热导率急剧下降.孔洞位置在距离冷浴左端边缘2.27 nm时,热导率达到最小,相对于孔洞距离冷浴左端边缘1.42 nm时热导率下降了59.24%.孔洞继续向热浴移动,热导率出现了上升趋势.孔洞的引入使石墨烯纳米带晶格结构出现了不连续性,结构表现出梯度性,晶格振动时的不连续性与结构梯度之间的相互影响<sup>[25-28]</sup>,使热导率呈下降趋势.模拟过程中温度沿轴向呈梯度分布,越靠近冷浴,温度越低,处于这个区域内的声子频率越低,而低频声子无法穿过孔洞,在孔洞边界处发生了散射,从而降低了石墨烯纳米带热导率.孔洞离冷浴左端边缘的距离相对于整个石墨烯纳米带长度的3/10时,热导率达到最小.随着孔洞继续向热浴移动,孔洞所处的区域温度越高,孔洞边缘处的声子频率会增加,声子频率的增加使声子拥有更多能量,高频声子会在孔洞处会发生隧穿现象,将部分能量继续传递下去,提高声子传热效率,声子频率越高隧穿现象就越明

显.孔洞位置在距离冷浴2.27 nm时,热导率较之前出现了上升趋势,出现这一现象是由于在这个位置后孔洞附近的高频声子发生了隧穿现象.

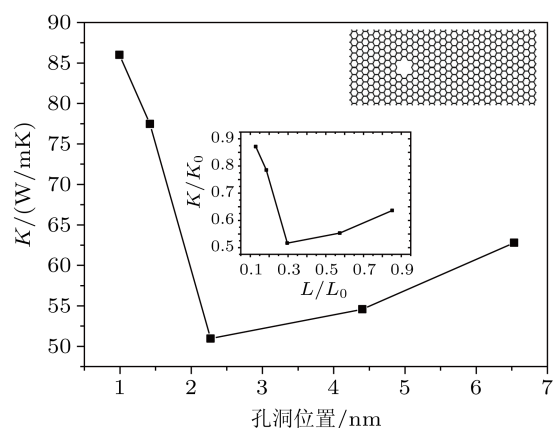


图7 空位缺陷位置对石墨烯纳米带热导率的影响,插图中石墨烯纳米带结构左端是冷浴、右端是热浴,孔洞从冷浴向热浴移动

## 4 结论

用经典非平衡态分子动力学方法计算了扶手形石墨烯纳米带结构修饰下的热导率,得到了以下三个方面结论:

1. 石墨烯纳米带结构存在空位缺陷缺陷时,晶格振动的不连续性与结构梯度之间的相互作用,降低了石墨烯纳米带热导率.孔洞位置从冷浴向热浴移动过程中,热导率先下降后上升,空位缺陷位置在距离冷浴左端边缘相对于整个石墨烯纳米带长度的3/10时,热导率达到最小.

2. 石墨烯纳米带结构在氮原子超晶格替位掺杂混合结构中,随着氮原子掺杂浓度增加,热导率先急剧下降后小幅上升.氮原子的引入有效地降低了石墨烯纳米带热导率,氮原子浓度较低时热导率下降趋势尤其明显,氮原子掺杂浓度达到30%时,热导率下降了75.8%,而氮原子浓度继续增加时,热导率出现了小幅上升趋势.

3. 石墨烯纳米带掺杂氮原子后的混合结构中热导率受到氮原子层在混合结构中位置的影响.同一浓度下,氮原子采用超晶格替位掺杂方式,氮原子层从冷浴向热浴移动过程中,热导率先近似的呈线性下降趋势,到达距离冷浴左端边缘3.3 nm处热导率达到最小,随着氮原子层继续向热浴移动,热导率出现上升趋势.氮原子在石墨烯纳米带结构中任意位置掺杂时,单原子三角形氮掺杂与多原子平

行氮掺杂都降低了石墨烯纳米带热导率, 单原子三角形氮掺杂比多原子平行氮掺杂对热传递抑制作用更强.

这些结果有利于利用氮掺杂对石墨烯结构的热传导过程进行调控, 有利以石墨烯为基础的微纳器件的热设计和热管理.

- 
- [1] Novoselov K S, Geim A K 2004 *Science* **306** 666
- [2] Ghosh S, Callizo I 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 151911
- [3] Willian J E, Liu H, Pawel K 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 203112
- [4] Gao Z X, Dier Z, Xin-Gao G 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 163103
- [5] Chen S K, Yue-Tzu Y, Cha'o-Kuang C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 033107
- [6] Shao Y Y, Sheng Z, Mark H E 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 7491
- [7] Florian Muller-Plathe 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 6082
- [8] Ning W, Lanqing X, Hui-Qiong W 2011 *Nanotechnology* **22** 105705
- [9] Jiuning H, Xiulin R, Chen Y P 2009 *Nano Lett.* **7** 2730
- [10] Jennifer R L, Hongliang Z 2007 *J. Heat Transfer* **129** 705
- [11] Donald W B, Olga A S 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 783
- [12] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [13] Katsuyuki M, Craig F 2000 *J. Appl. Phys.* **38** L48
- [14] Shi L P, Xiong S J 2009 *Phys. Lett. A* **373** 563
- [15] Nika D L, Pokatilov E P 2009 *Phys. Rev. B* **79** 155413
- [16] Jiuning H, Stephen S, Ajit V 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 133107
- [17] Dacheng W, Yunqi L, Yu W 2009 *Nano Lett.* **5** 1752
- [18] Xinran W 2009 *Science* **324** 768
- [19] Ying W, Yuyan S 2010 *ACS Nano* **4** 1790
- [20] Nuo Y, Nianbei L, Lei W 2007 *Phys. Rev. B* **76** 020301
- [21] Alexis R, Abramson, Chang-Lin Tien 2002 *J. Heat Transfer* **124** 963
- [22] Alexis R, Abramson, Chang-Lin T, Arun M 2002 *J. Heat Transfer* **124** 963
- [23] Hou Q W, Cao B Y, Guo Z Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7809 (in Chinese) [侯泉文, 曹炳阳, 过增元 2009 物理学报 **58** 7809]
- [24] Chien S K, Yue-Tzu Y 2010 *Phys. Lett. A* **374** 4885
- [25] Chang C W, Okawa D 2006 *Science* **314** 1121
- [26] Gang Wu 2007 *Phys. Rev. B* **76** 085424
- [27] Baowen Li, Lei W, Giulio C 2004 *Phys. Rev. B* **93** 184301
- [28] Gang Wu, Baowen L 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 175211

# The effect of doped nitrogen and vacancy on thermal conductivity of graphenenanoribbon from nonequilibrium molecular dynamics\*

Yang Ping<sup>†</sup> Wang Xiao-Liang Li Pei Wang Huang Zhang Li-Qiang Xie Fang-Wei

(School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(Received 3 May 2011; revised manuscript received 27 July 2011)

## Abstract

Graphene has become one of the most exciting topics of nano-material research in recent years because of its unique thermal properties. Nitrogen doping and vacancy defects are utilized to modify the characteristics of graphene in order to understand and control the heat transfer process of graphene. We use nonequilibrium molecular dynamics to calculate the thermal conductivity of armchair graphenenanoribbon affected by nitrogen doping concentration and nitrogen doping location, and analyze theoretically the cause of the change of thermal conductivity. The research shows that the thermal conductivity drops sharply when graphenenanoribbon is doped by nitrogen. When nitrogen doping concentration is up to 30%, the thermal conductivity drops by 75.8%. When the location of nitrogen doping moves from the cold bath to the thermal bath, the thermal conductivity first decreases and then increases. And it is also found that the structure of triangular single-nitrogen-doped graphenenanoribbon is inhibited more strongly in the heat transfer process than that of parallel various-nitrogen-doped graphenenanoribbon. Vacancy defects reduce the thermal conductivity of graphenenanoribbon. When the location of vacancy moves from the cold bath to thermal bath, the thermal conductivity first decreases and then increases. When the vacancy position is located at 3/10 of the entire length relative to the edge of the cold bath, the thermal conductivity reaches a minimum value. This is because of the phonon velocity and phonon mean free path varying with the concentration and the location of nitrogen doping and the location of vacancy defect. These results are useful to control the heat transfer process of nanoscalegraphene and provide theoretical support for the synthesis of new materials.

**Keywords:** graphenenanoribbons, nitrogen doping, vacancy, thermal conductivity

**PACS:** 65.80.Ck, 68.55.Ln, 66.30.J-, 02.70.Ns

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61076098, 50875115), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province of China (Grant No. 2008227), and the Graduate Innovative Project of Jiangsu Province (Grant No. CX10B\_252Z).

<sup>†</sup> E-mail: yangping1964@163.com, yangpingdm@ujs.edu.cn