

石墨烯的声子热学性质研究*

叶振强 曹炳阳† 过增元

(清华大学工程力学系, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

(2014年3月27日收到; 2014年4月5日收到修改稿)

声子是石墨烯导热过程中的主要载体, 而声子的弛豫时间又是其中最基本、最重要的物理量. 本文采用简正模式分解法研究了石墨烯声子的弛豫时间, 并且借此分析了不同声子在导热过程中的贡献. 该方法通过平衡分子动力学模拟实现, 首先通过模拟得到单个声子的能量自相关函数衰减曲线, 并进一步采用拟合和积分两种方法得到单个声子的弛豫时间. 然后, 研究了弛豫时间与波矢、频率和温度的关系. 结果发现, 弛豫时间随波矢的变化与对应的色散关系相近, 弛豫时间与频率和温度的关系符合理论模型: $1/\tau = \nu^n T^m$, 其中声学支的 n 为 1.56, 而光学支结果较为发散, 指数 m 对于不同声子支结果略有不同. 最后, 还研究了不同频率声子对导热的贡献, 发现低频声子在态密度上占有绝对优势, 并且其弛豫时间整体高于高频声子, 所以低频声子对导热的贡献占据主导地位.

关键词: 石墨烯, 声子弛豫时间, 简正模式分解法, 分子动力学模拟

PACS: 47.11.Mn, 63.20.-e, 63.22.Rc, 65.80.Ck

DOI: 10.7498/aps.63.154704

1 引言

在众多碳的同素异形体中, 石墨烯^[1]无疑是近年来最受关注的, 因其具有独特的二维结构以及优越的物理性能. 据文献报道, 石墨烯具有超高的载流子迁移率, 常温下可达 15000—27000 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ ^[2]. 除此之外, 石墨烯还具有优异的导热性能, 实验测试及数值模拟表明其热导率高达 3000—5000 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[3]. 正是这些卓越的性能, 使其在微纳材料领域具有广泛的应用前景, 譬如可以用石墨烯设计热整流设备^[4,5], 构造具有高优值系数的热电材料^[6]和光电材料^[7]等.

石墨烯的导热过程通过声子的相互作用来描述. 声子是晶格振动的量子化形式, 研究声子的性质可以更深刻地了解材料的导热过程, 进一步指导人们设计具有特定热导率的结构. 在众多声子性质中, 最基本的同时也是最难计算的性质是声子的弛豫时间, 有了它才可以确定单声子热导率, 进而得

到各声子模式对导热的贡献. 但是, 现有关于石墨烯热输运性质的研究中, 大部分仅针对声子的平均性质^[3,8], 并不区分不同声子的贡献. 也有少数文章基于拉曼散射原理通过实验的方法测量石墨烯不同频率声子的弛豫时间^[9-11], 但是因为技术限制只能测量部分频段的声子.

本文使用简正模式分解法(normal mode decomposition, NMD)首次系统地分析了石墨烯声子的热学性质. NMD最初由Ladd等人^[12]创立, 随后得到McGaughe和Kaviany^[13,14]的进一步发展. 至今, NMD已经成功用于LJ晶体^[15]、硅^[16]、聚乙烯链^[17]等材料的声子弛豫时间的预测中, 但是文献中仍缺乏关于石墨烯声子热学性质的报道. 该方法通过平衡态分子动力学模拟实现. 首先, 用分子动力模拟原子的运动并记录位置信息. 然后, 将直角坐标转换成简正坐标, 并依此计算单个声子的能量. 最后根据能量自相关函数(heat current autocorrelation function, HCAF)的衰减得到单个

* 国家自然科学基金(批准号: 51322603, 51356001, 51136001, 51321002)、新世纪优秀人才支持计划、清华大学自主科研计划和清华信息科学与技术国家实验室资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: caoby@tsinghua.edu.cn

声子的弛豫时间. 本文研究了声子弛豫时间与波矢、频率和温度的关系, 发现弛豫时间随波矢的变化与对应的色散关系相近, 弛豫时间与频率和温度的关系也与理论模型符合得很好. 最后还探讨了各声子模式对导热的贡献, 结果表明声学声子的贡献占主导地位.

2 理论模型和方法

2.1 势能模型

本文用 Brenner 势能模型^[18]描述碳原子间的相互作用, 它广泛用于碳材料的分子动力学模拟中^[19-22], 其表达式为

$$\Phi = \sum_i \sum_{j>i} f(r_{ij}) [V_R(r_{ij}) - \bar{b}_{ij} V_A(r_{ij})], \quad (1)$$

这里 Φ 表示总势能, V_R 和 V_A 代表斥力项和引力项, r_{ij} 为原子间距, $f(r_{ij})$ 为截断函数, \bar{b}_{ij} 为多体势作用系数. V_R 和 V_A 写成

$$V_R(r_{ij}) = \frac{D}{S-1} \exp[-\beta\sqrt{2S}(r_{ij} - R_e)], \quad (2)$$

$$V_A(r_{ij}) = \frac{DS}{S-1} \exp[-\beta\sqrt{2/S}(r_{ij} - R_e)], \quad (3)$$

R_e 为零势能时的原子间距, D , S 和 β 为实验拟合参数. $f(r_{ij})$ 形式为

$$f(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R^{(2)}, \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\frac{\pi(r_{ij} - R^{(1)})}{R^{(2)} - R^{(1)}} \right) \right], & R^{(1)} < r_{ij} < R^{(2)}, \\ 0, & r_{ij} > R^{(2)}, \end{cases} \quad (4)$$

其中 $R^{(1)}$ 和 $R^{(2)}$ 是化学键重组和断裂的临界值. 多体势作用系数 \bar{b}_{ij} 隐性包含多原子相互作用:

$$\bar{b}_{ij} = \frac{1}{2}(b_{ij} + b_{ji}), \quad (5)$$

$$b_{ij} = \left(1 + \sum_{k(\neq i,j)} G(\theta_{ijk}) f(r_{ik}) \right)^{-\delta_c}, \quad (6)$$

$$G_c(\theta_{ijk}) = a_0 \left[1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta_{ijk})} \right]. \quad (7)$$

θ_{ijk} 中表示碳碳键夹角, 其余参数根据实验拟合得到^[17].

2.2 简谐晶格动力学

声子是量子化的晶格振动的能量^[23], 通过晶格动力学分析可以得到声子的色散关系、群速度和

态密度等信息. 其中, NMD 方法最需要的信息是声子的极化矢量, 有了极化矢量才可以进行从直角坐标到简正坐标的转换. 首先列出第 k 个原胞的第 l 个原子的运动方程:

$$m_b \ddot{u}(t|_k^l) = - \sum_{l',k'}^{s,N_T} F(lk, l'k') u(t|_k^l), \quad (8)$$

其中 m_b 为原子质量, t 为时间, u 为原子振幅, N_T 为原胞总数, s 为原胞内原子总数, F 为所有原子(包括自身, 即 l', k' 可以同时等于 l, k) 对该原子的力常数, 它由势能模型确定. 方程具有格波解形式

$$u(t|_k^l) = A(k) \exp \left\{ i \left[q \cdot r_0 \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) - 2\pi\nu t \right] \right\}, \quad (9)$$

q 表示波矢, A 为振幅, r_0 表示原子所在的原胞平衡时刻的位置, ν 为频率. 将上述格波解代入方程得到

$$\omega^{2_{q,j}} e \left(\begin{matrix} q \\ j \end{matrix} \right) = D e \left(\begin{matrix} q \\ j \end{matrix} \right), \quad (10)$$

其中 q 和 j 确定声子模式(下文同理), ω 为角频率, j 表示声子分支, 对于石墨烯共有 6 个分支, D 为 $3n \times 3n$ 动力学矩阵, e 为极化向量, 它等于动力学矩阵的本征向量, 而 ω 为动力学矩阵的特征值. 通过求解动力学矩阵, 可以得到一系列声子频率 ν 和波矢 q 的关系. 声子态密度(density of states, DOS) 根据下面公式得到:

$$\text{DOS}(\nu) = \sum_{q,j} \frac{1}{(\nu - \nu_{q,j})^2 + 1}, \quad (11)$$

声子群速度为

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial q}. \quad (12)$$

2.3 简正模式分解

声子的存在形式是格波, 简正模式是格波的数学描述, 每个声子唯一地对应一个简正模式

$$Q \left(\begin{matrix} q \\ j \end{matrix} \right) = \sqrt{\frac{m_b}{N_T}} \sum_{\alpha} \sum_k^s e_{\alpha}(k|_j^q) \left\{ \sum_l^{N_T} u_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) \times \exp \left[i q \cdot r_0 \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) \right] \right\}, \quad (13)$$

其中 Q 为简正模式, α 表示坐标方向. 由上式可以看出一个声子的影响体现在所有原子的振动中, 一个原子的振动包含所有声子的贡献. 根据简正模式可以确定声子的动能和势能

$$E_p = \frac{\omega^2 Q^* Q}{2}, \quad (14a)$$

$$E_k = \frac{\dot{Q}^* \dot{Q}}{2} \quad (14b)$$

$$E = E_k + E_p, \quad (14c)$$

其中 E_p , E_k , E 分别为势能、动能和总能量, *表示共轭, $\dot{}$ 表示导数. 得到声子能量后, 可以计算各声子的弛豫时间, 进而确定各声子对导热的贡献. 本文将介绍两种声子弛豫时间的计算方法. 第一种是直接指数函数拟合声子能量的 HCAF 曲线, 即

$$\exp(-t/\tau) = \frac{\langle \delta E(t) \delta E(0) \rangle}{\langle \delta E(0) \delta E(0) \rangle}, \quad (15)$$

其中 τ 为弛豫时间, $\langle \dots \rangle$ 表示系综平均, δ 表示相对平均值的偏差, $E(t)E(0)$ 为自相关函数. 另一种方法则通过积分 HCAF 曲线得到弛豫时间. 由 Green-Kubo 公式和玻尔兹曼方程分别得到热导率表达式为

$$\lambda = \frac{1}{3k_B V T^2} \int_0^\infty \langle J(t) J(0) \rangle dt, \quad (16a)$$

$$\lambda = \frac{1}{3} c v_g^2 \tau, \quad (16b)$$

其中 λ 表示热导率, T 表示温度, V 表示系统体积, k_B 为玻尔兹曼常数, J 为系统的微观热流, c 为单位体积定容比热, v_g 为声子群速度. 单声子模式产生的微观热流为

$$J_{q,j} = \hbar \omega_{q,j} v_g \left(\frac{q}{j} \right) (f - f_0), \quad (17a)$$

$$f_0 = \frac{1}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}, \quad (17b)$$

其中约化普朗克常数 $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, f 表示声子数密度, f_0 为平衡态下声子数密度, 它满足玻色爱因斯坦分布. $(f - f_0)$ 记作 δf 把 (17a) 式代入 (16a) 式中得到单声子热导率 $\lambda_{q,j}$ 和总热导率 λ

$$\lambda_{q,j} = \frac{[\hbar \omega_{q,j} v_g \left(\frac{q}{j} \right)]^2}{3k_B V T^2} \int_0^\infty \langle \delta f(t) \delta f(0) \rangle dt$$

$$= \frac{1}{3} c_{q,j} v_g \left(\frac{q}{j} \right)^2 \tau_{q,j}, \quad (18a)$$

$$\lambda = \sum_j \sum_q \frac{1}{3} c_{q,j} v_g \left(\frac{q}{j} \right)^2 \tau_{q,j}, \quad (18b)$$

根据能量均分原理, 每一支声子的能量为 $k_B T$, 即

$$E = \hbar \omega_{q,j} f = k_B T, \quad (19a)$$

$$c_{q,j} = \frac{1}{V} \frac{dE}{dT} = \frac{k_B}{V}, \quad (19b)$$

把 (19a) 和 (19b) 式代入到 (18a) 式可得

$$\tau_{q,j} = \frac{1}{\langle f^2 \rangle} \int_0^\infty \langle \delta f(t) \delta f(0) \rangle dt, \quad (20)$$

因为声子数正比于能量, 所以上式等价于

$$\tau_{q,j} = \frac{1}{\langle E^2 \rangle} \int_0^\infty \langle \delta E(t) \delta E(0) \rangle dt. \quad (21)$$

3 结果和讨论

3.1 方法检验

首先对计算方法的可靠性进行检验. 以某一特定声子为例, 其频率为 23.76 THz, 相应的极化矢量 e 由 (10) 式得到. 模拟区域是一个具有周期性边界条件的二维系统, 尺寸为 $73.7854 \times 63.9 \text{ \AA}^2$ (共 1800 个原子), 温度为 300 K. 模拟初始阶段使用 NVT (固定原子数、体积和温度) 系综使系统达到设定的温度, 共计 200, 000 步, 步长为 0.5 fs. 然后使用 NVE (固定原子数、体积和能量) 系综. 计算前 200, 000 步使整个系统弛豫完毕, 以消除突然取消热浴的影响, 后 5, 000, 000 步计算简正模式 Q , 同时根据式 (14a) 和 (14c) 计算该声子的势能和总能.

图 1 显示了势能和总能的 HCAF 衰减曲线. 图中有几点需要注意. 首先, 两个曲线都在 10 ps 内衰减 90% 以上, 这与物理事实相符. 第二, 势能 HCAF 曲线震荡衰减, 而总能 HCAF 曲线则平稳衰减, 并且后者几乎与前者的包络线重合. 这是因为声子在振荡过程中, 势能和动能相互转换, 动能为 0 时势能达到最大, 此时势能等于总能, 因此总能的 HCAF 曲线是势能的包络线. 后期略微有些偏差, 但是在衰减 80% 之前, 曲线符合地相对较好. 第三, 通过局部视图, 可以看出势能 HCAF 曲线剧烈地正弦震荡, 其振动频率为 47.2 THz, 约为声子理论频率的 2 倍. 由 (14a) — (14c) 式可以看出, 因为存在平方关系, 所以能量的振动频率为简正模式 Q 的 2 倍. 因此, 上述结果也证明了模拟结果的可靠性.

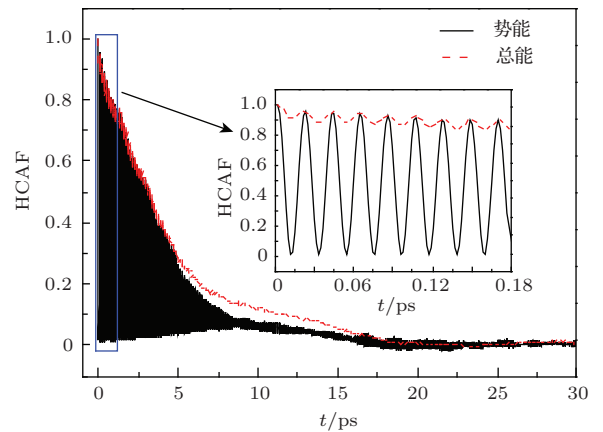


图 1 势能与总能的 HCAF 衰减曲线

图 2(a) 和 (b) 显示了分别采用 (15) 和 (21) 式计算得到的声子弛豫时间. 图 2(a) 显示用指数函数拟合总能的 HCAF 曲线, 其中 τ 的拟合结果为 4.85 ps, 拟合标准差为 0.00979. 图 2(b) 显示积分总能 HCAF 曲线的结果, 由图可知积分曲线迅速收敛到 4.9 ps, 随后保持稳定. 因此, 两种方法的计算结果符合地很好.

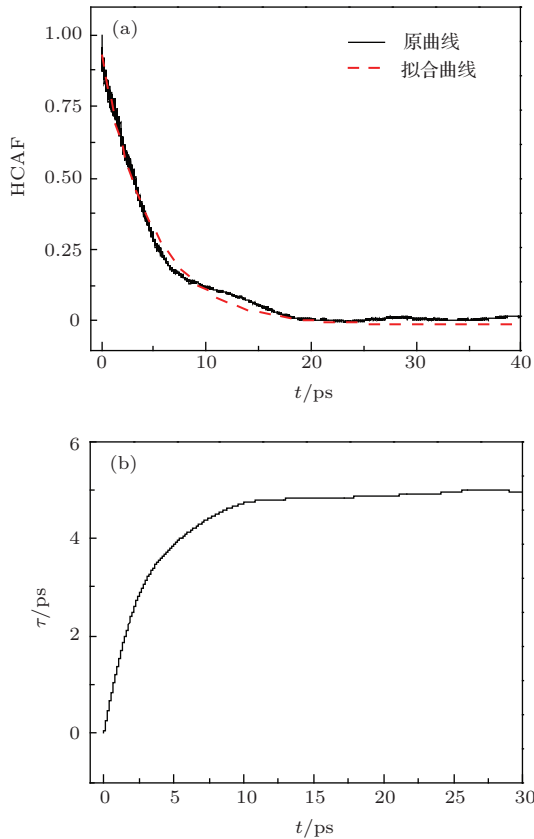


图 2 (a) 拟合总能 HCAF 曲线得到声子的弛豫时间; (b) 积分总能 HCAF 曲线得到声子的弛豫时间

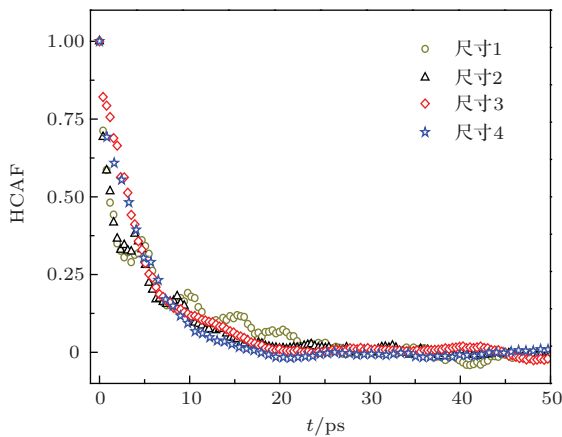


图 3 尺寸效应对自相关函数的影响. 四种情况的原子数: 尺寸 1 为 $2 \times 10 \times 10 = 200$ 个; 尺寸 2 为 $2 \times 20 \times 20 = 800$ 个; 尺寸 3 为 $2 \times 30 \times 30 = 1800$ 个; 尺寸 4 为 $2 \times 40 \times 40 = 3200$ 个

接下来考察尺寸效应对计算结果的影响. 本文模拟了 4 种尺寸, 尺寸 1—4 的原子数分别为 200, 800, 1800 和 3200. 图 3 显示了四种情况的总能 HCAF 的衰减曲线. 从图中可以看出四种情况的衰减趋势总体上一致, 但是尺寸 1 和尺寸 2 的曲线略微有些波动, 而尺寸 3 和尺寸 4 的则相对平稳. 说明对于后两组, 尺寸效应的影响已经很微弱. 为了同时保证计算的可靠性和效率, 本文将采用尺寸 3 作为系统尺寸.

3.2 声子的弛豫时间

首先根据 (10) 式求出石墨烯的色散曲线, 如图 4 所示. 图中分为三个区间, Γ , M 和 K 为石墨烯倒格空间的对称点. 石墨烯共有六支声子支, 从上至下依次为光学纵波 (LO)、面内光学横波 (TO)、面外光学横波 (ZO)、声学纵波 (LA)、面内声学横波 (TA) 和面外声学横波 (ZA). 最上方两支光学支的频率变化幅度较小, 三支声学支在 Γ 点附近呈线性变化. 此外, 在区间 M 至 K 段, 六支的频率变化均相对平稳.

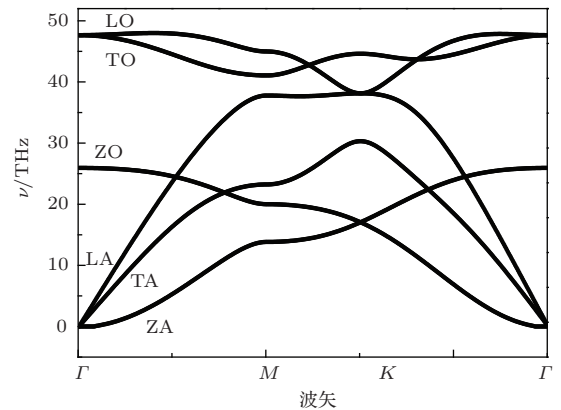


图 4 石墨烯的色散关系

取第一区间作为代表, 研究各支声子的弛豫时间随波矢的变化. 图 5 显示了模拟结果, 系统温度为 300 K. 图中 LO 和 TO 两声子支处于最上方, 与色散曲线对应部分相符, 但是其具体的变化细节则略微有所不同. 这是因为这两支的频率变化区间很窄 (40 THz 至 47 THz), 结果具有较大的不确定性. ZO 支变化趋势与相应的色散曲线一致, 但是其中一段低于 LA 支, 这是因为光学支和声学支的变化规律不一样, 下面将研究各声子支的弛豫时间随频率的变化规律来说明这一点. 三支声学支的弛豫时

间倒数的变化趋势也与对应的色散曲线一致, 说明弛豫时间倒数与频率呈正相关.

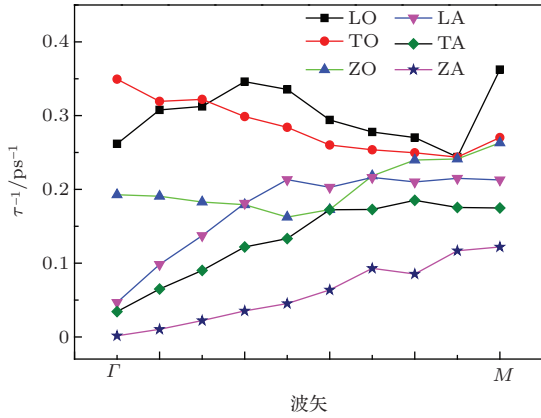


图5 弛豫时间的倒数随波矢的变化

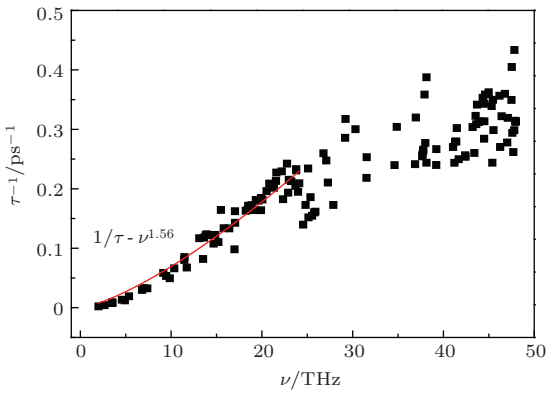


图6 弛豫时间的倒数随频率的变化

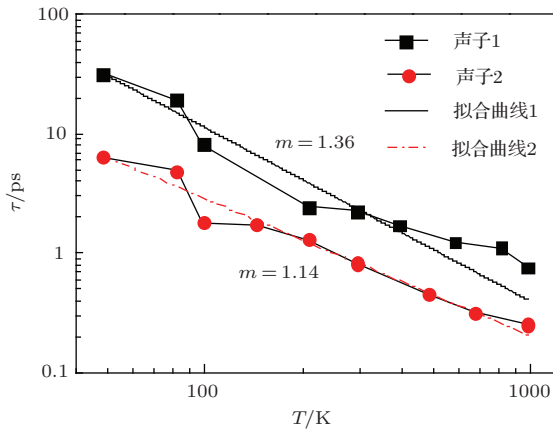


图7 弛豫时间随温度的变化

为了了解弛豫时间在整个波矢空间随频率的变化规律, 我们沿三个方向等间距地取了25个波矢, 共计150个声子, 系统温度为300 K. 结果如

图6所示, 其中前半部分是声学支, 后半部分是光学支. 对于声学支, 用幂函数拟合散点获得较好的结果, 而光学支的数据比较发散, 这是因为本文中光学支频率取值相对集中, 计算结果误差较大, 但整体趋势也是随频率增加而增加. 根据文献[13], 弛豫时间模型的一般形式为

$$\frac{1}{\tau} = B\nu^n T^m, \quad (22)$$

其中 B , n 和 m 为拟合系数, 所以由拟合结果可知, 声学支的 n 值为1.56. 下面给出弛豫时间随温度的变化规律. 声子1对应波矢为 $(1/12, 0)$ 、TO支上的声子, 声子2表示波矢为 $(1/6, 0)$ 、ZA支上的声子. 图7表明弛豫时间和温度在对数坐标下几乎呈现线性关系, 并且弛豫时间随着温度升高而降低. 由(22)式可以看出线性关系符合理论预测, 但是对于不同的声子, 对应的斜率略微有所不同. 另外, 根据(17b)式描述的玻色爱因斯坦分布, 随着温度升高声子数增多, 声子碰撞机率上升, 因此弛豫时间下降. 硅的计算结果[15]与石墨烯有所不同, 20 K时 $n=1.88$, 50 K时 $n=1.10$. 而对于硅[16], n 取值为2, 不同支的 m 也不尽相同, LA支 $m=1.49$, TA支 $m=1.65$. 总体上讲, 这些材料的 n 值在1到2区间内.

3.3 不同声子对导热的贡献

计算声子热导率需要知道声子弛豫时间、群速度和比热, 其中比热对于每个声子是相同的, 所以计算不同声子对导热的贡献之前还需计算声子的群速度. 另外, 每个声子的数密度也不尽相同, 它由加声子权态密度 (weighted density of states, WDOS)[24] 确定, WDOS表达式为

$$\text{WDOS} = \text{DOS} \frac{(\hbar\omega/k_B T)^2 e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}. \quad (23)$$

图8显示了石墨烯的声子群速度分布, 其中LA, TA和ZA三支在频率为0附近的群速度分别为21.04 km/s, 14.90 km/s和2.5 km/s. 在0点附近, 声学支的群速度大于光学支的群速度. 图9显示石墨烯在300 K时的声子加权态密度以及声子态密度. 态密度图显示在25, 44和48 THz处出现峰值, 但是具有权重系数的加权态密度表明高频声子所占比重很小, 低频声学声子具有绝对优势. 结合之前的数据就可以计算出不同频率声子对热导率的贡献, 如图10所示. 因为低频声子加权态密度

较大, 并且弛豫时间普遍高于高频声子, 因此低频声子对热导率贡献大较大. 插图显示声学声子的总贡献可达95%(低于30 THz), 这与文献的结论是相符的^[25]. 因此, 研究石墨烯的导热性质时应重点关注低频声子.

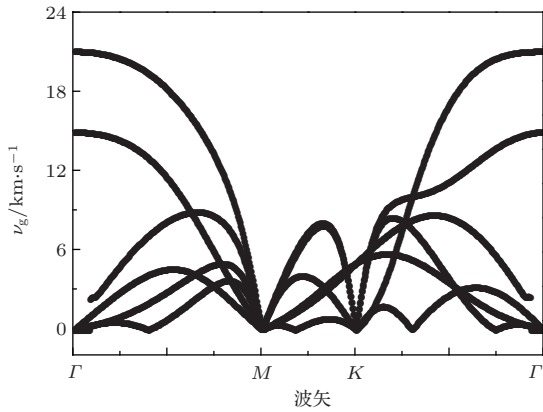


图8 石墨烯的声子群速度分布

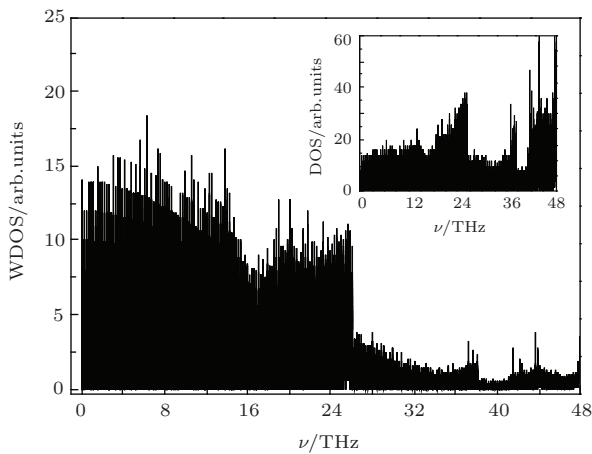


图9 300 K时石墨烯的声子WDOS和DOS(插图)

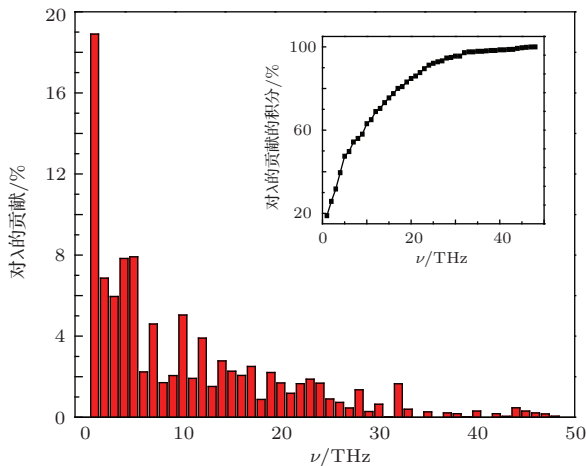


图10 不同频率的声子对热导率的贡献和贡献比重随频率的积分(插图)

4 结 论

本文用简正模式分解法计算了石墨烯声子的弛豫时间, 该方法通过平衡分子动力学模拟实现. 通过模拟获得声子的总能量的HCAF衰减曲线, 并分别用指数拟合和积分曲线两种方法得到声子的弛豫时间. 结果表明两种方法得到的结果符合地很好. 随后研究了弛豫时间随波矢、频率和温度的变化. 结果发现, 弛豫时间随波矢的变化与对应的色散关系相近. 弛豫时间与频率和温度的关系符合理论模型: $1/\tau = \nu^n T^m$. 对于声学支, n 为1.56, 而光学支结果较为发散. 指数 m 对于不同声子支结果略有不同, 文章中的两声子的 m 值分别为1.36和1.14. 最后研究了不同频率声子对热导率的贡献. 因为低频声子具有较大的WDOS和弛豫时间, 所以低频声子的贡献占据主导地位, 这与理论相符.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S, Grigorieva I V 2004 *Science* **306** 666
- [2] Nika D L, Pokatilov E P, Askerov A S, Balandin A A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 155413
- [3] Balandin A A 2011 *Nat. Mater.* **10** 569
- [4] Sevinçi H, Cuniberti G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 113401
- [5] Hu J, Ruan X, Chen Y P 2009 *Nano Lett.* **9** 2730
- [6] Hu J N, Schiffl S, Vallabhaneni A, Ruan X L, Chen Y P 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 133107
- [7] Xu X D, Gabor N M, Alden J S, van der Zande A M, McEuen P L 2010 *Nano Lett.* **10** 562
- [8] Zheng B Y, Dong H L, Chen F F 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 076501 (in Chinese) [郑伯昱, 董慧龙, 陈非凡 2014 物理学报 **63** 076501]
- [9] Kang K, Abdula D, Cahill D G, Shim M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 165405
- [10] Lindsay L, Broido D A, Mingo N 2011 *Phys. Rev. B* **83** 235428
- [11] Bonini N, Lazzeri M, Marzari N, Mauri F 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 176802
- [12] Ladd A J C, Moran B, Hoover W G 1986 *Phys. Rev. B* **34** 5058
- [13] McGaughey A J H, Kaviany M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 094303
- [14] Kaviany M 2008 *Heat Transfer Physics* (Cambridge: Cambridge University Press) p175
- [15] Bao H J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 186302 (in Chinese) [鲍华 2013 物理学报 **62** 186302]
- [16] Henry A S, Chen G 2008 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **5** 141
- [17] Henry A S, Chen G 2009 *Phys. Rev. B* **79** 144305

- [18] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458
- [19] Hu G J, Cao B Y 2012 *Mol. Simul.* **38** 823
- [20] Ye Z Q, Cao B Y, Guo Z Y 2014 *Carbon* **66** 567
- [21] Hu G J, Cao B Y 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 224308
- [22] Hui Z X, He P F, Dai Y, W A H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 074401 (in Chinese) [惠治鑫, 贺鹏飞, 戴瑛, 吴艾辉 2014 物理学报 **63** 074401]
- [23] Born M, Huang K 2011 *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Beijing: Peking University Press) p32 (in Chinese) [玻恩, 黄昆 2011 晶格动力学理论 (北京: 北京大学出版社) 第32页]
- [24] Tohei T, Kuwabara A, Oba F, Tanaka I 2006 *Phys. Rev. B* **73** 064304
- [25] Goicochea J V, Madrid M, Amon C 2010 *J. Heat Transf. Trans ASME* **132** 012401

Study on thermal characteristics of phonons in graphene*

Ye Zhen-Qiang Cao Bing-Yang[†] Guo Zeng-Yuan

(Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 27 March 2014; revised manuscript received 5 April 2014)

Abstract

Phonons are the main energy carriers for heat conduction in graphene. One of the most important and basic thermal properties is the relaxation time. In this paper, phonon relaxation times are investigated by a normal mode decomposition method to reveal the distinctions of the different phonon modes. The method is based on equilibrium molecular dynamics simulation. In the simulations, the heat current autocorrelation functions are obtained for each single phonon, and the relaxation times are extracted by fitting the functions. In addition, the relations among relaxation time, wave vector, frequency, and temperature are examined. It is found that the variation tendency of the relaxation time with wave vector is close to that of the dispersion with wave vector. For frequency and temperature, they are in agreement with the theoretical model: $1/\tau = \nu^n T^m$. It is shown that “ n ” is 1.56 for acoustic phonons, while for optical phonons, it varies slightly with frequencies; and “ m ” is slightly different for each mode. Finally, the contributions of different phonon modes to thermal conductivity are investigated. It is found that low frequency phonons dominate the heat conduction process because of the relatively high relaxation time and density of states.

Keywords: graphene, phonon relaxation time, normal mode decomposition, molecular dynamics

PACS: 47.11.Mn, 63.20.-e, 63.22.Rc, 65.80.Ck

DOI: 10.7498/aps.63.154704

* Project supported by the National Natural Foundation of China (Grant Nos. 51322603, 51356001, 51136001, 51321002), the Program for New Century Excellent Talents in University, the Initiative Scientific Research Program of Tsinghua University and Tsinghua National Laboratory for Information Science and Technology.

[†] Corresponding author. E-mail: caoby@tsinghua.edu.cn