

基于贝叶斯算法的 5-7 环缺陷石墨烯纳米带 热电性能优化设计*

伍静¹⁾ 崔春风¹⁾ 欧阳滔¹⁾²⁾ 唐超^{1)2)†}

1) (湘潭大学物理与光电工程学院, 湘潭 411105)

2) (湘潭大学, 微纳能源材料与器件湖南省重点实验室, 湘潭 411105)

(2022 年 11 月 8 日收到; 2022 年 11 月 28 日收到修改稿)

由于结构巨大的自由度, 缺陷石墨烯纳米带热电转换性能的优化设计是材料研究领域的难点之一. 本文利用非平衡格林函数结合贝叶斯算法, 对 5-7 环缺陷石墨烯纳米带热电性能进行了优化设计. 研究表明, 在搜寻具有高热电转换效率 5-7 环缺陷石墨烯纳米带的过程中, 贝叶斯算法具备有效性和优越性. 计算发现, 利用贝叶斯算法能快速且准确地从 32896 个候选结构中搜索到具有最佳热电转换性能的唯一构型. 即使在效率最低的一轮优化中, 也仅需要计算 1495 个候选结构 (约占所有候选结构的 4.54%) 即可寻找到最佳构型. 研究还发现, 在室温下的最佳构型 5-7 环缺陷石墨烯纳米带 (长和宽分别为 21.162 nm 和 1.23 nm) 的热电优值 ZT (约 1.13) 较完美石墨烯纳米带 (约 0.14) 提升了近一个量级. 这主要归因于 5-7 环缺陷有效抑制了系统的电子热导率, 使得功率因子的减弱作用和热导率的抑制作用 (正效应) 之间达到了最大平衡. 研究结果为设计和制备具有优异热电转换效率的石墨烯纳米带热电器件提供了一种新的可行性方案.

关键词: 热电转换, 5-7 环缺陷石墨烯纳米带, 贝叶斯算法, 非平衡格林函数

PACS: 72.80.Vp, 65.80.Ck, 84.60.Rb

DOI: 10.7498/aps.72.20222135

1 引言

热电技术可以实现电能和热能之间的直接转换, 是缓解目前能源和环境危机的有效途径之一, 受到了科研工作者的广泛关注^[1,2]. 材料的热电转换性能通常使用无量纲的热电优值 ZT 来衡量^[3], $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_e + \kappa_p)$, 其中 S 为塞贝克系数, σ 为电导率, T 为绝对温度, κ_e 和 κ_p 分别是电子热导率和声子热导率, $S^2 \sigma$ 为功率因子^[4,5]. 高性能热电材料往往需要较大的功率因子和较小的热导率. 然而由于塞贝克系数、电导率和热导率之间存在相互耦合, 传统材料往往难以具有较高的热电转换效率^[6,7].

近年来, 科研工作者们提出了多种途径以提高材料的热电转换性能, 例如: 超晶格^[8]、声子共振^[9]、“电子晶体-声子玻璃 (液体)”模型^[10,11]、掺杂^[12,13]、缺陷^[14,15]. 通过这些方法能够在一定层度内提升材料的热电转换性能, 然而由于结构设计的巨大自由度, 如果进行遍历实验验证或计算模拟, 将造成实验成本以及计算和人力资源的极大浪费. 因此, 探索 and 开发优化算法对于快速筛选及设计出具有最佳性能的热电材料和结构具有重要意义.

当前, 基于机器学习算法优化和设计材料的物理、化学属性是材料科学研究领域的前沿热点之一^[16–18]. 王晶等^[17]发现石墨烯的热导率可以通过引入孔洞来进行有效的调节. 在给定的孔洞密度

* 基金: 国家自然科学基金 (批准号: 11974299)、湖南省青年科技人才项目 (批准号: 2022RC1197) 和湖南省教育厅重点项目 (批准号: 20A503, 20K127) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tang_chao@xtu.edu.cn

下, 孔洞的分布可导致多孔石墨烯热导率变化高达 74%, 因此, 他们利用卷积神经网络算法学习并预测多孔石墨烯的热导率, 然后进行反向设计, 筛选数万个候选材料, 以确定具有最低热导率的多孔石墨烯的最佳设计. Yang 等^[19]利用非平衡格林函数及贝叶斯算法研究了一维原子链中间层的质量分布对界面热导的影响, 得到了热导的最大/最小值及其相应的质量分布. 鞠生宏等^[20]和胡润等^[21]则结合原子格林函数和贝叶斯优化的方法演示了跨纳米结构的热导优化. 为了通过 Si/Ge 复合界面结构使得 Si-Si 和 Si-Ge 界面的界面热导最小化和最大化, 该方法仅从整个候选结构 (超过 60000 个结构) 的少数计算中识别到最佳结构. 证明了贝叶斯算法对 Si/Ge 超晶格结构的优化具有高效性, 并成功地指导了该结构的实验制备. 机器学习的应用极为广泛, 还有 Yamawaki 等^[22]则利用贝叶斯优化算法对多孔石墨烯超晶格结构的热电性能进行了优化设计; Dieb 等^[23]基于蒙特卡洛树搜索方法预测了掺硼石墨烯的最稳定构型; Lu 等^[24]采用密度泛函理论计算结合机器学习, 发展目标驱动方法成功地预测了性能优异的混合有机无机钙钛矿 (HOIPs) 光伏材料; 袁睿豪等^[25]则利用机器学习算法加速发现了具有较大电子应变的压电材料无铅 BaTiO₃. 目前, 遗传算法、粒子群优化、贝叶斯算法、蒙特卡洛树搜索等各种智能优化算法被广泛用作黑箱优化工具^[26], 其中贝叶斯算法更具有通用性及高效性^[27]. 可见机器学习算法不仅加速了具有高性能物化属性新材料的发现, 也为实验指导新材料的合成和制备提供了理论基础.

石墨烯自从 2004 年被成功制备以来, 得益于其优异的电学、力学特性引发了科研工作者们极大的研究兴趣^[28–30]. 而高的塞贝克系数和极大的电导率, 同样使得石墨烯有望成为优异的热电材料. 遗憾的是, 石墨烯也具有极高的热导率 (实验表明悬浮单层石墨烯的热导率约为 3000—5500 W/mK^[31,32]). 因此, 为了提高石墨烯的热电性质, 有效地降低其热导率至关重要. 为了降低石墨烯的热导率, 科研工作者们提出通过引入粗糙边界^[33]、同位素掺杂^[34,35]、构造周期性纳米孔和超晶格结构^[36,37]、缺陷^[38,39]等方法来降低石墨烯的热导率. 在石墨烯的制备过程中, 缺陷不可避免, 而且缺陷的存在会显著影响石墨烯的电学、热学以及机械性能^[40,41]. 在众多缺陷中, 5-7 环缺陷是常见的石墨烯缺陷之一. 目前

该类缺陷能通过 CVD 实验实现可控制备^[42]. 如图 1 所示, 5-7 环缺陷由 7 个碳环围绕其中心环旋转 30°而成^[42]. 尽管 5-7 环缺陷不会破坏石墨烯中碳原子 sp² 杂化方式, 但该缺陷引入了五元环和七元环, 从而打破了石墨烯的亚晶格对称性. 这一特点将会导致电子-空穴不对称并对石墨烯的电子输运性质产生影响^[42]. 那么 5-7 环缺陷是否会对石墨烯纳米带的热输运性质以及热电转换性能同样具有调控作用呢? 缺陷数目以及缺陷分布与石墨烯热输运性质及热电转换效率之间又具有何种关联? 这些问题的解决有望为设计和制备基于 5-7 环缺陷石墨烯纳米带的热电转换系统提供理论参考.

本文采用非平衡格林函数结合贝叶斯算法对 5-7 环缺陷石墨烯纳米带结构进行优化设计, 以期获得最优的热电转换性能. 计算结果表明, 贝叶斯算法能够快速且准确地从 32896 个候选结构中搜索到具有最佳热电性能的 5-7 环缺陷石墨烯纳米带构型. 在室温下, 最佳构型缺陷纳米带的热电转换品质因子接近 1.13, 较完美石墨烯纳米带 (约 0.14) 提升了近一个数量级. 此外, 还对石墨烯纳米带的电子和声子的输运特性进行了分析, 揭示了最佳 5-7 环缺陷石墨烯纳米带构型具有高热电转换效率的物理机制.

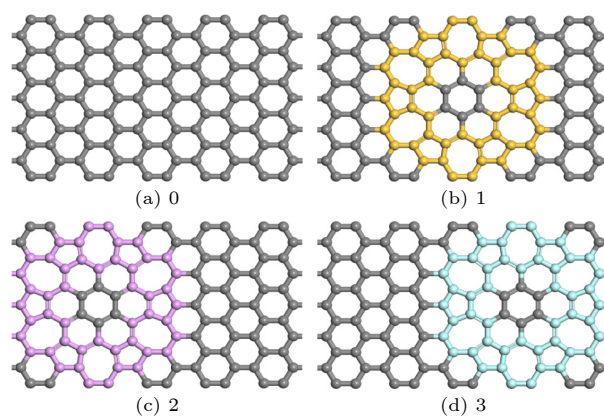


图 1 四进制标志作为结构描述符 (a) “0”代表完美单元; (b) “1”代表 5-7 环缺陷位置在中间 (黄色标注) 的缺陷单元; (c) “2”代表 5-7 环缺陷位置在左边 (紫色标注) 的缺陷单元; (d) “3”代表 5-7 环缺陷位置在右边 (蓝色标注) 的缺陷单元

Fig. 1. Quad symbol as structural descriptor: (a) ‘0’ represents perfect unit; (b) ‘1’ represents the defect unit with 5-7 ring defects in the middle (marked in yellow); (c) ‘2’ represents the defect unit with the defect position on the left of the 5-7 ring (marked in purple); (d) ‘3’ represents the defect unit of rings 5-7 where the defect position is on the right (marked in blue).

2 模型与方法

如图 1 所示, 采用四进制数值作为结构单元描述符, 其中“0”代表完美石墨烯结构单元, 而“1”, “2”, “3”分别代表具有不同 5-7 环缺陷位置的石墨烯结构单元.

图 2 中展示了一个具有 5-7 环缺陷石墨烯纳米带的原子结构示意图. 该系统可以分为三部分: 包含 5-7 环缺陷的中心散射区 (center region, C), 由完美石墨烯纳米带构成的左热极和右热极 (left lead 和 right lead, L 和 R). 同时, 为了避免左右热极与中心区的耦合作用, 我们在中心散射区与热极相接处构建了缓冲区. 示例 5-7 环缺陷石墨烯纳米带系统的结构描述符可表示为 {01030120}. 在本文中, 主要研究了具有 8 个结构单元的 5-7 环缺陷石墨烯纳米带 (由 8 个四进制结构描述符号组成). 通过考虑平移对称、反转对称和镜面对称性后, 非等价缺陷结构后拥有 32896 个不同的候选构型. 此外, 为了保证优化的可靠性和普适性, 我们对不同的初始结构进行了 10 轮贝叶斯优化.

本文采用非平衡格林函数来计算体系的电子和声子的输运性质^[43,44]. 对于电子输运性质, 基于紧束缚近似模型构建体系的哈密顿量^[45], 其电子推迟格林函数可表述为

$$G^r(E) = \left[(E + i0^+)I - H_C - \sum_L^r - \sum_R^r \right]^{-1}, \quad (1)$$

式中, E 为电子能量, $\sum_{L(R)}^r(E) = H_{CL(R)}g_{L(R)}^rH_{L(R)C}$ 代表完整的半无限长左 (右) 电极的自能, 可由迭

代方式获得. 通过对表面格林函数 $G^a(E) = G^r(E)^\dagger$ 和左 (右) 电极自能 $\sum_{L(R)}^r(E)^\dagger = \sum_{L(R)}^a(E)^\dagger$ 进行计算, 系统的电子透射系数 $T_e[E]$ 可以表示为^[45]

$$T_e[E] = \text{Tr}\{G^r(E)\Gamma_L G^a(E)\Gamma_R\}, \quad (2)$$

其中 $\Gamma_{L(R)} = i\left[\sum_{L(R)}^r E - \sum_{L(R)}^a E\right]$ 为中心散射区和左 (右) 极的耦合作用. 基于电子透射系数 $T_e[E]$, 洛伦兹函数 $L_n(\mu, T)$ 可以表示成^[46]:

$$L_n(u, T) = \frac{2}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} (E-u)^n \left[-\frac{\partial f_e(E, u, T)}{\partial E} \right] T_e(E) dE, \quad (3)$$

式中, $f_e(E, \mu, T)$ 是费米狄拉克分布函数, 与温度 T , 化学势 μ 以及入射电子能量 E 有关. 只要洛伦兹函数 $L_n(\mu, T)$ 计算出来了, 体系中 σ (电导), S (塞贝克系数), κ_e (电子热导) 和 P (功率因子) 可用以下公式求得

$$\sigma(u, T) = e^2 L_0(u, T), \quad (4)$$

$$S(u, T) = \frac{1}{eT} \frac{L_1(u, T)}{L_0(u, T)}, \quad (5)$$

$$P(u, T) = S(u, T)^2 \cdot \sigma(u, T), \quad (6)$$

$$\kappa_e(u, T) = \frac{1}{T} \left[L_2(u, T) - \frac{L_1(u, T)^2}{L_0(u, T)} \right]. \quad (7)$$

另外, 声子的推迟格林函数可借鉴电子的表达式即为

$$G^r(\omega) = \left[(\omega + i0^+)I - K_C - \sum_L^r - \sum_R^r \right]^{-1}. \quad (8)$$

通过对 (8) 式的观察, 不难发现声子弛豫格林函数与电子弛豫格林函数的表达式十分类似, 只需要将声子格林函数中的 ω^2 替换成电子能量 E 、力常数矩阵 K_C 变成 H_C 就可以得到. 由于计算的体系几何尺寸远远小于声子的平均自由程, 声子在传输

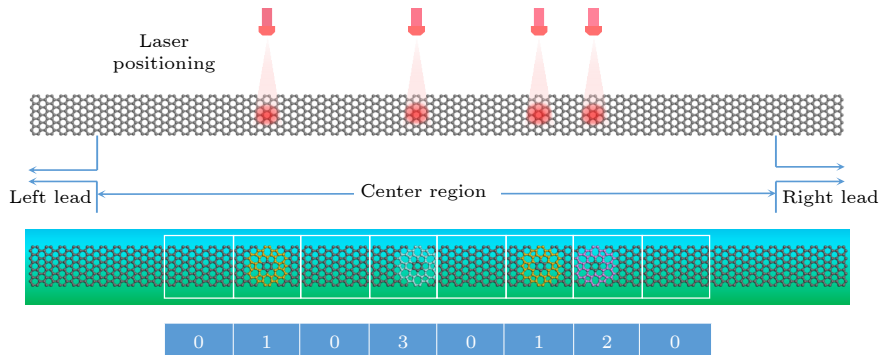


图 2 一个 5-7 环缺陷石墨烯纳米带的原子结构示意图, 分别采用四进制标志作为描述符, 示例结构的描述符集可表示为 {01030120}

Fig. 2. Schematic diagram of the atomic structure of a 5-7 ring defective graphene nanoribbon, respectively using quaternized symbols as descriptors. The descriptor set of the sample structure can be expressed as {01030120}.

过程中几乎不受到散射, 因此声子输运可以用弹道方程描述. 基于声子格林函数, 第 i 个原子的声子局域态密度 $\rho_i(\omega)$ 可以写成 $\rho_i(\omega) = i\omega(G_{ii}^r - G_{ii}^a)/\pi$ 以及声子透射系数的表达式为 $T_p[\omega] = \text{Tr}\{G^r(\omega)\Gamma_L G^r(\omega)\Gamma_R\}$, 从而进一步可以得到系统中的晶格热导 $\kappa_p(T)$:

$$\kappa_p(T) = \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^\infty T_p[\omega] \omega \frac{\partial f_p(\omega)}{\partial T} d\omega, \quad (9)$$

式中, $f_p(\omega)$ 代表的是玻色-爱因斯坦分布函数.

结合 (4) 式—(7) 式和 (9) 式, 石墨烯纳米带的热电品质因子可由以下公式进行计算获得

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa_e + \kappa_p} T. \quad (10)$$

在本文中, 采用贝叶斯线性回归模型和随机特征映射相结合的方法对 ZT 进行预测 [47]:

$$ZT = w \cdot \phi(x) + \varepsilon, \quad (11)$$

其中 x 为缺陷石墨烯纳米结构描述符的向量; ϕ 为包含 l 个基函数的特征函数; w 为 l 维向量的权值; ε 是服从高斯分布的多余项, 均值为 0, 协方差为 σ^2 . 图 3 展示了非平衡格林函数方法结合贝叶斯算法优化设计 5-7 环缺陷石墨烯纳米带的计算流程 [48].

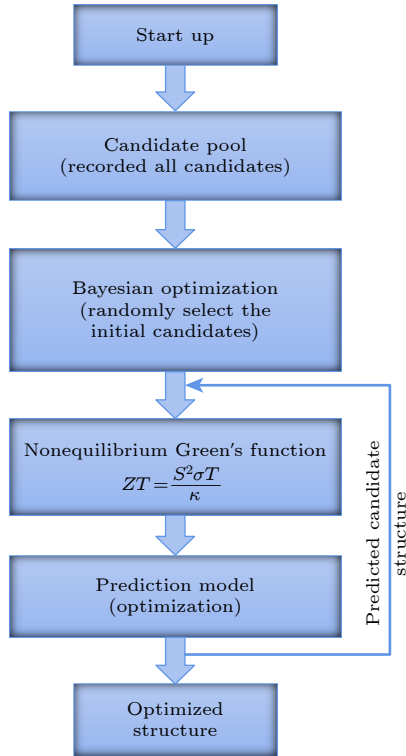


图 3 非平衡格林函数与贝叶斯算法相结合的流程图
Fig. 3. Flowchart of the combination of non-equilibrium Green's function and Bayes algorithm.

3 结果和讨论

为了更好地评估使用贝叶斯算法对 5-7 环缺陷石墨烯纳米带的热电性能进行优化设计的效率, 如图 4 所示, 共使用了 10 轮贝叶斯算法对 20 个候选结构的不同初始 ZT 值进行了优化计算. 结果表明, 在这 10 组不同的贝叶斯算法执行过程中, 均可以得到具有最佳热电转换性能的 5-7 环缺陷石墨烯纳米带结构, 同时优化周期次数均远小于候选结构的总数 32896. 其中最佳的优化周期次数为 53 次, 仅占有所有候选结构的 0.16%. 换言之, 在最佳优化情况下, 仅需计算 53 个候选结构, 就可以筛选出具有最优热电转换性能的结构. 即使在优化次数最大的一轮优化过程中, 也只需要计算 1495 个候选结构, 就能寻找到具有最佳热电优值的结构, 其优化次数约占所有候选结构的 4.54%. 为了验证贝叶斯算法的准确性, 计算了全部 32896 个候选结构的热电转换效率, 发现所有高热电优值的 5-7 环缺陷石墨烯纳米带与贝叶斯算法得到的最佳构型完全一致. 其中最大热电优值的 5-7 环缺陷石墨烯纳米带的原子结构描述符集为 {13231123}. 在室温下, 其热电优值 ZT 约 1.13, 比无缺陷石墨烯纳米带 (约 0.14) 提升了近一个量级. 贝叶斯算法是通过迭代来逐步实现目标的, 通过高斯过程回归

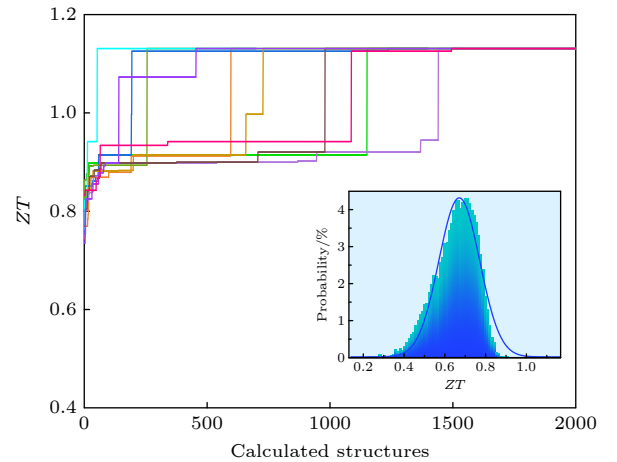


图 4 选择不同初始候选结构进行的 10 轮贝叶斯算法的结果, 其中插图展示的是从所有候选结构计算中获得的 ZT 值的概率分布

Fig. 4. Results of 10 rounds of Bayesian algorithm for selecting different initial candidate structures, in which the illustration shows the probability distribution of ZT values obtained from the calculation of all candidate structures.

完成了对单个未知样本的预测,而采集函数就是通过高斯过程回归中计算出的均值和方差来决定下一个的取值.插图中描绘了所有 32896 个候选结构 ZT 值的概率分布.从图 4 的插图可以注意到,该曲线呈现出高斯分布特征,说明该类问题特别适用于贝叶斯算法进行处理^[49].

为了更为清晰且直观地展示贝叶斯算法所具有的优越性,将使用贝叶斯算法优化 1495 次的情况与随机优化进行比较,结果如图 5 所示.相较于随机优化,贝叶斯算法在优化过程中筛选出了更多的具有高热电转换特性的候选结构.对于贝叶斯算法 1495 个候选结构的平均 ZT 值约为 0.774(图 5(a) 中青绿色虚线表示),而在随机优化过程其平均 ZT 仅为 0.654(图 5(a) 中黄色虚线表示).该结果验证了贝叶斯算法整体上明显优于随机优化过程.在图 5(b) 中,还给出了两种优化过程中所有优化结构的 ZT 分布图.从图 5(b) 中可以更为直观地看到,在贝叶斯算法优化过程中, ZT 主要分布在 0.72—0.85 之间(占总比例的 78.46%),而在随机优化过程中 ZT 值则主要位于 0.6—0.78 范围(占总比例的 61.8%).这些结果均验证了贝叶斯算法的优化效果较随机优化更具有优势,同时也表明了贝叶斯算法在寻找具有高热电优值的材料构型方面具有高效性和实用性.

此外,对通过贝叶斯算法获得的具有最佳热电优值的 5-7 环缺陷石墨烯纳米带(结构描述符为 {13231123}) 的电子和声子输运特性进行了详细分析.图 6(a)—(d) 分别描绘了室温下原始以及具有最佳热电转换性能 5-7 环缺陷石墨烯纳米带(结构描述符分别为 {00000000} 和 {13231123}) 的电子透

射系数、电导率、电子贡献热导以及塞贝克系数.对于原始石墨烯纳米带,从图 6(a) 可以发现电子透射系数为量子化平台状.而当石墨烯纳米带中引入 5-7 环缺陷后,该缺陷会破坏电子输运通道并且对通过 5-7 环缺陷结构的电子产生散射作用.因此,5-7 环缺陷破坏了原始石墨烯纳米带的电子输运量子化平台,并且极大地降低了电子透射系数的数值.研究表明,通常情况下电子电导和电子热导均与电子透射系数成正比.因此,电子电导和电子热导同样会随着 5-7 环缺陷的引入而急剧下降,如图 6(b) 和图 6(c) 所示.此外,对于塞贝克系数而言,其与电子透射系数的存在密切关联.电子透射系数跳变越大,塞贝克系数也就越大.5-7 环缺陷的存在破坏了石墨烯纳米带电子透射系数的量子化平台形式,产生了较多的峰谷结构.这说明,相比于原始石墨烯纳米带,5-7 环缺陷石墨烯纳米带的塞贝克系数峰值的分布更为广泛.同时,在费米能级附近,其塞贝克系数峰值 (0.32 mV/K) 约为原始石墨烯纳米带 (0.04 mV/K) 的 8 倍.这说明 5-7 环缺陷对石墨烯纳米带热电性能的提升发挥了非常积极的作用.

除了电子输运特性以外,声子输运同样对材料热电转换性能发挥关键作用.计算研究了原始石墨烯纳米带和具有最佳热电转换性能 5-7 环缺陷石墨烯纳米带(简称 zG 纳米带)的声子热导随温度的变化.在图 7(a) 中,可以明显地观察到 zG 纳米带的热导远远低于原始石墨烯纳米带的数值.室温下, zG 纳米带的声子热导约为 0.1827 nW/K,仅为原始石墨烯纳米带(约 1.4887 nW/K) 的 12.27%,这说明 5-7 环缺陷能够有效地抑制石墨烯纳米带

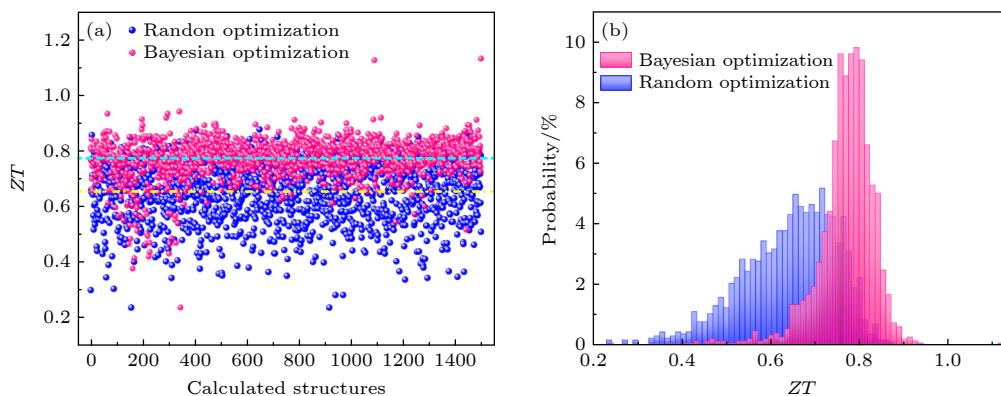


图 5 贝叶斯算法和随机优化 1495 次的 ZT 值比较 (a) 以及 ZT 值的占比分布 (b)

Fig. 5. Comparison of ZT values between Bayesian algorithm and Random optimization for 1495 times (a) and proportion distribution of ZT values (b).

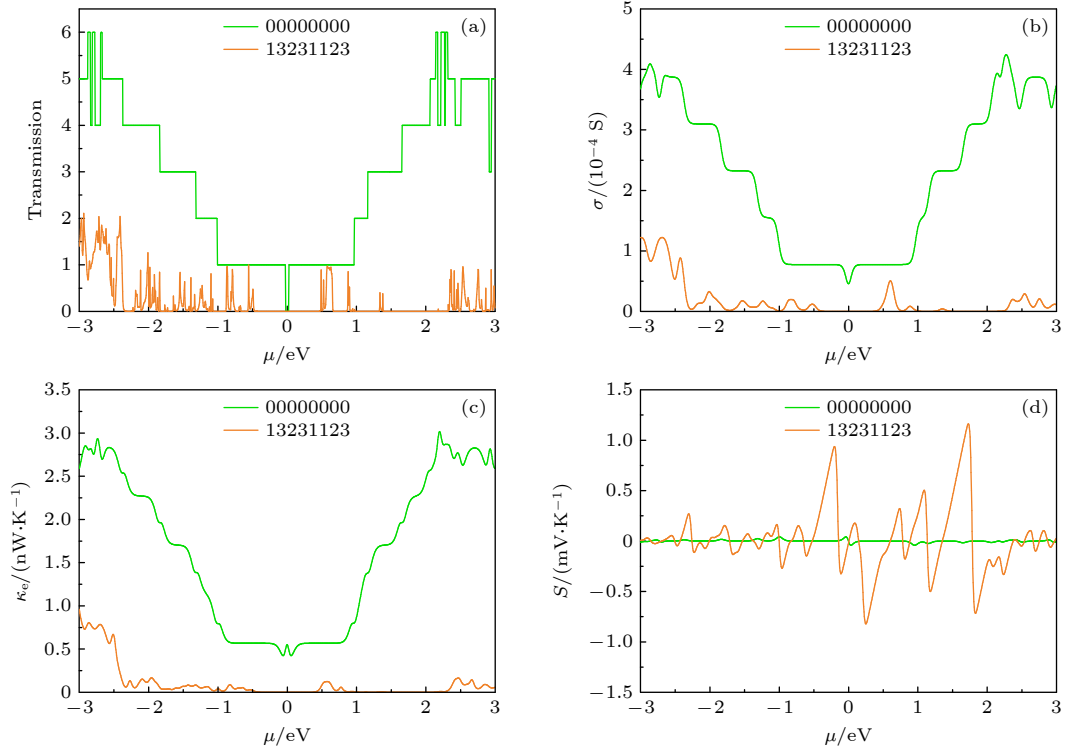


图 6 完美石墨烯纳米带和最佳 5-7 环缺陷石墨烯纳米带的电子性质 (a) 电子透射系数; (b) 电子电导; (c) 电子热导; (d) 塞贝克系数
Fig. 6. Electronic properties of perfect graphene nanoribbons and best 5-7 ring defective graphene nanoribbons: (a) Electron transmission coefficient; (b) electronic conductivity; (c) electron thermal conductivity; (d) Seebeck coefficient.

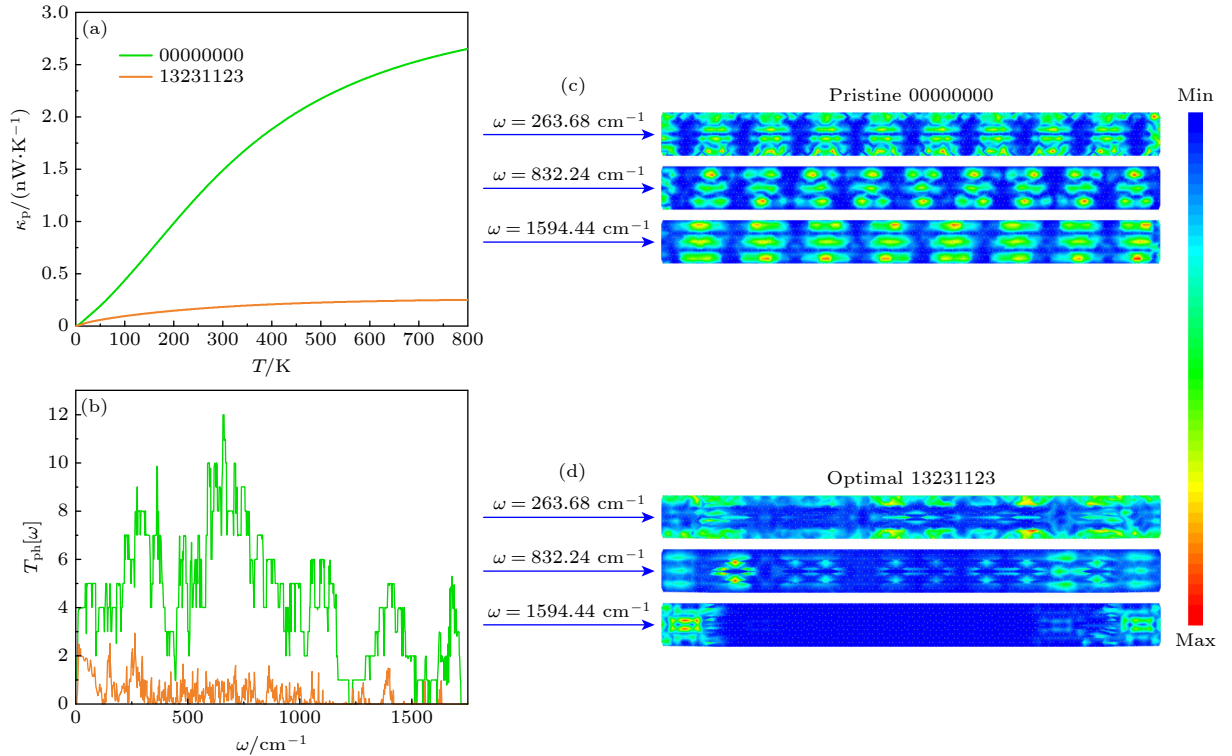


图 7 比较原始石墨烯纳米带和最佳 5-7 环缺陷石墨烯纳米带的声子输运特性 (a) 声子热导; (b) 声子透射系数; (c), (d) 三个典型声子频率下的声子局域态密度图

Fig. 7. Phonon transport characteristics of the original graphene nanoribbon and the best 5-7 ring defect graphene nanoribbon are compared: (a) Phonon thermal conductivity; (b) phonon transmission coefficient; (c), (d) local state density diagram at three typical phonon frequencies.

的声子热导率, 有利于提高石墨烯纳米带的热电优值. 为了进一步理解 5-7 环缺陷对石墨烯纳米带热导性质的影响, 计算了 zG 纳米带的声子透射系数. 如图 7(b) 所示, 对于原始石墨烯纳米带而言, 其声子透射系数展现为量子化平台形式, 且其透射系数数值与声子色散关系中的输运通道一一对应. 而当纳米带中引入 5-7 环缺陷之后, 声子量子化输运平台受到了破坏, 其透射系数也随之急剧下降. 这表明声子在通过 5-7 环缺陷石墨烯纳米带的过程中受到了强烈的散射. 为了更为直观地显示声子在石墨烯纳米带中的输运行为, 图 7(c) 和图 7(d) 分别绘制了三个典型频率下的原始石墨烯和 zG 纳米带的声子局域态密度图. 对于原始石墨烯纳米带, 声子态分布均匀. 这表明声子可以顺畅地通过原始石墨烯纳米带进行传输, 且该过程几乎不受到任何散射作用. 而对于 zG 纳米带, 从图 7(d) 中可以清楚地发现, 其声子态集中在边缘以及缺陷区域. 在这种情况下, 声子会被阻塞和散射, 导致声子传输受到很大的抑制, 进而导致声子热导明显降低.

为了进一步探究 5-7 环缺陷数目与石墨烯纳米带热电转换效率之间的关联, 对 32896 个候选结构的声子热导、功率因子和 ZT 值进行了统计分析, 结果如图 8 所示. 在本文中, 以原始石墨烯纳米带 (缺陷数目为 0, 结构描述符为 {00000000}) 的相关数值 ($S^2\sigma=0.73$ pW/K²; $\kappa=1.4887$ nW/K; $ZT=0.14$) 为参考值, 对缺陷数目不同的石墨烯纳米带的热导、功率因子和 ZT 值进行归一化处理. 从图 8 中可以看出, 相对于原始石墨烯纳米带,

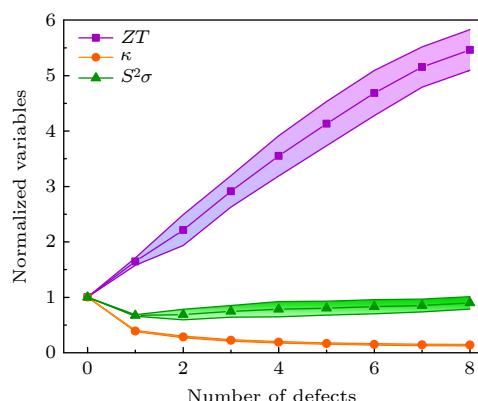


图 8 所有候选结构的平均功率因子、声子热导和 ZT 值与缺陷个数的关系图

Fig. 8. The average power factor, phonon thermal conductance and ZT values of all candidate structures are correlated with the number of defects.

引入 5-7 环缺陷后, 候选结构的功率因子和热导率均受到了抑制, 但是缺陷对于热导率的抑制明显强于对热功率的抑制. 因此, 5-7 环缺陷的引入增强了石墨烯纳米带热电转换效率. 此外, 从图 8 中可以明显地观察到, 5-7 环缺陷石墨烯纳米带的功率因子随着 5-7 环缺陷数目的增加而增加 (缺陷数 >1), 而热导则随着缺陷数目的增加单调降低. 在这两个因素的共同作用下, 5-7 环缺陷石墨烯纳米带 ZT 值随着缺陷数目的增加而呈现出增加的趋势. 该结果说明, 可以通过进一步增加 5-7 环缺陷的数目来提升石墨烯纳米带的热电转换效率.

4 结 论

本文结合非平衡格林函数和贝叶斯算法对 5-7 环缺陷石墨烯纳米带热电性能进行了优化设计. 研究表明, 在搜寻具有高热电转换效率 5-7 环缺陷石墨烯纳米带的过程中, 贝叶斯算法具备有效性和优越性. 研究发现, 利用贝叶斯算法能够快速且准确地从 32896 个候选结构中筛选出具有最佳热电性能的 5-7 环缺陷石墨烯纳米带构型. 在最佳优化情况下, 仅需计算 53 个候选结构, 就可以筛选出最佳构型. 即使在效率最低的一轮优化中, 也只需要计算 1495 个候选结构 (约占所有候选结构的 4.54%) 即可寻找到最佳构型. 研究还发现, 5-7 环缺陷可以对石墨烯纳米带的热电转换效率进行有效地调制. 在室温下, 5-7 环缺陷石墨烯纳米带的最佳热电优值 ZT (约 1.13) 较完美石墨烯纳米带 (约 0.14) 提升了近一个量级. 这主要归因于 5-7 环缺陷有效抑制了系统的电子热导率, 使得功率因子的减弱作用和热导率的抑制作用 (正效应) 之间达到了最大平衡. 上述研究为设计和制备基于石墨烯纳米带的热电器件提供了新的途径, 也为探索其他二维热电转换材料提供了理论参考.

参考文献

- [1] Zhu T, Liu Y, Fu C, Heremans J P, Snyder J G, Zhao X 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605884
- [2] Tritt T M 2011 *Annu. Rev. Mater. Res.* **41** 433
- [3] Zhang X, Zhao L D 2015 *J. Materiomics* **1** 92
- [4] Parrott J E 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 9105
- [5] Zheng X F, Liu C X, Yan Y Y, Wang Q 2014 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **32** 486
- [6] Wang X, Xu J, Liu G, Fu Y, Liu Z, Tan X, Shao H, Jiang H, Tan T, Jiang J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 083902

- [7] Yang J, Xi L, Qiu W, Wu L, Shi X, Chen L, Yang J, Zhang W, Uher C, Singh D J 2016 *NPJ. Comput. Mater.* **2** 1
- [8] Kim W, Zide J, Gossard A, Klenov D, Stemmer S, Shakouri A, Majumdar A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 045901
- [9] Wan X, Ma D, Pan D, Yang L, Yang N 2021 *Mater. Today Phys.* **20** 100445
- [10] Miyata K, Atallah T L, Zhu X-Y 2017 *Sci. Adv.* **3** e1701469
- [11] Sales B, Mandrus D, Chakoumakos B C, Keppens V, Thompson J R 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15081
- [12] Jaworski C M, Nielsen M D, Wang H, Girard S N, Cai W, Porter W D, Kanatzidis M G, Heremans J P 2013 *Phys. Rev. B* **87** 045203
- [13] Pei Y, Heinz N A, LaLonde A, Snyder G J 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 3640
- [14] Xie G, Ding D, Zhang G 2018 *Adv. Phys. X* **3** 1480417
- [15] Ouyang T, Hu M 2014 *Nanotechnology* **25** 245401
- [16] Wang T, Zhang C, Snoussi H, Zhang G 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1906041
- [17] Wang J, Jiang J W, Park H S 2020 *Carbon* **157** 262
- [18] Wan X, Feng W, Wang Y, Wang H, Zhang X, Deng C, Yang N 2019 *Nano Lett.* **19** 3387
- [19] Yang L, Wan X, Ma D, Jiang Y, Yang N 2021 *Phys. Rev. B* **103** 155305
- [20] Ju S, Shiga T, Feng L, Hou Z, Tsuda K, Shiomi J 2017 *Phys. Rev. X* **7** 021024
- [21] Hu R, Iwamoto S, Feng L, Ju S, Hu S, Ohnishi M, Nagai N, Hirakawa K, Shiomi J 2020 *Phys. Rev. X* **10** 021050
- [22] Yamawaki M, Ohnishi M, Ju S, Shiomi J 2018 *Sci. Adv.* **4** eaar4192
- [23] Dieb M T, Hou Z, Tsuda K 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 241716
- [24] Lu S, Zhou Q, Ouyang Y, Guo Y, Li Q, Wang J 2018 *Nat. Commun.* **9** 3405
- [25] Yuan R, Liu Z, Balachandran P V, Xue D, Zhou Y, Ding X, Sun J, Xue D, Lookman T 2018 *Adv. Mater.* **30** 1702884
- [26] Ju S, Shimizu S, Shiomi J 2020 *J. Appl. Phys.* **128** 161102
- [27] Cui C, Ouyang T, Tang C, He C, Li J, Zhang C, Zhong J 2021 *Carbon* **176** 52
- [28] Hu J, Ruan X, Chen Y P 2009 *Nano Lett.* **9** 2730
- [29] Balandin A A 2011 *Nat. Mater.* **10** 569
- [30] Pan D K, Zong Z C, Yang N 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 086302 (in Chinese) [潘东楷, 宗志成, 杨诺 2022 物理学报 **71** 086302]
- [31] Seol J H, Jo I, Moore A L, Lindsay L, Aitken Z H, Pettes M T, Li X, Yao Z, Huang R, Broido D, Mingo N, Ruoff R S, Shi L 2010 *Science* **328** 213
- [32] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [33] Sevincli H, Cuniberti G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 113401
- [34] Yang K, Chen Y, Xie Y, Ouyang T, Zhong J 2010 *EPL-Europhys. Lett.* **91** 46006
- [35] Sevincli H, Sevik C, Çağm T, Cuniberti G 2013 *Sci. Rep.* **3** 1228
- [36] Chen Y, Jayasekera T, Calzolari A, Kim K W, Nardelli M B 2010 *J. Phys. Condens. Mater* **22** 372202
- [37] Mazzamuto F, Nguyen V H, Apertet Y, Caër C, Chassat C, Saint-Martin J, Dollfus P 2011 *Phys. Rev. B* **83** 235426
- [38] Ouyang Y, Guo J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 263107
- [39] Karamitaheri H, Neophytou N, Pourfath M, Faez R, Kosina H 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 054501
- [40] Huang J Y, Ding F, Yakobson B I, Lu P, Qi L, Li J 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106** 10103
- [41] Engelund M, Fürst J A, Jauho A P, Brandbyge M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 036807
- [42] Cresti A, Carrete J, Okuno H, Wang T, Madsen G K, Mingo N, Pochet P 2020 *Carbon* **161** 259
- [43] Wang J S, Wang J, Lü J T 2008 *Eur. Phys. J. B* **62** 381
- [44] Yamamoto T, Watanabe K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 255503
- [45] Li T C, Lu S P 2008 *Phys. Rev. B* **77** 085408
- [46] Yang K, Chen Y, D'Agosta R, Xie Y, Zhong J, Rubio A 2012 *Phys. Rev. B* **86** 045425
- [47] Ueno T, Rhone T D, Hou Z, Mizoguchi T, Tsuda K 2016 *Mater. Discovery* **4** 18
- [48] Terayama K, Tsuda K, Tamura R 2019 *Jpn. J. Appl. Phys.* **58** 098001
- [49] Franckié M, Faist J 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 034025

Optimal design of thermoelectric properties of graphene nanoribbons with 5-7 ring defects based on Bayesian algorithm^{*}

Wu Jing¹⁾ Cui Chun-Feng¹⁾ Ou-Yang Tao¹⁾²⁾ Tang Chao¹⁾²⁾†

1) (*School of Physics and Optoelectronics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)

2) (*Hunan Key Laboratory for Micro-Nano Energy Materials and Device, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)

(Received 8 November 2022; revised manuscript received 28 November 2022)

Abstract

Owing to the huge degree of freedom of structure, the optimal design of thermoelectric conversion performance of defective graphene nanoribbons is one of the difficulties in the field of materials research. In this paper, the thermoelectric properties of graphene nanoribbons with 5-7 ring defects are optimized by using non-equilibrium Green's function combined with Bayesian algorithm. The results show that the Bayesian algorithm is effective and advantageous in the search of graphene nanoribbons with 5-7 ring defects with high thermoelectric conversion efficiency. It is found that the single configuration with the best thermoelectric conversion performance can be quickly and accurately searched from 32896 candidate structures by using Bayesian algorithm. Even in the least efficient round of optimization, only 1495 candidate structures (about 4.54% of all candidate structures) need to be calculated to find the best configuration. It is also found that the thermoelectric value ZT (about 1.13) of the optimal configuration of 5-7 ring defective graphene nanoribbons (21.162 and 1.23 nm in length and width, respectively) at room temperature is nearly one order of magnitude higher than that of the perfect graphene nanoribbons (about 0.14). This is mainly due to the fact that the 5-7 ring defects effectively inhibit the electron thermal conductivity of the system, which makes the maximum balance between the weakening effect of the power factor and the inhibiting effect of the thermal conductivity (positive effect). The results of this study provide a new feasible scheme for designing and fabricating the graphene nanoribbon thermoelectric devices with excellent thermoelectric conversion efficiencies.

Keywords: thermoelectric conversion, 5-7 ring defective graphene nanoribbons, Bayes algorithm, nonequilibrium Green's function

PACS: 72.80.Vp, 65.80.Ck, 84.60.Rb

DOI: 10.7498/aps.72.20222135

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11974299), the Youth Science and Technology Talent Project of Hunan Province, China (Grant No. 2022RC1197), and the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China (Grant Nos. 20A503, 20K127).

† Corresponding author. E-mail: tang_chao@xtu.edu.cn



基于贝叶斯算法的5-7环缺陷石墨烯纳米带热电性能优化设计

伍静 崔春风 欧阳滔 唐超

Optimal design of thermoelectric properties of graphene nanoribbons with 5-7ring defects based on Bayesian algorithm

Wu Jing Cui Chun-Feng Ou-Yang Tao Tang Chao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 047201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222135

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222135>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多晶石墨烯纳米带热电性能的理论研究

Thermoelectric properties of polycrystalline graphene nanoribbons

物理学报. 2019, 68(24): 247202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191276>

多孔石墨烯纳米带各向异性和超低热导的理论研究

Theoretical study of anisotropy and ultra-low thermal conductance of porous graphene nanoribbons

物理学报. 2022, 71(2): 027803 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211477>

硼或氮掺杂的锯齿型石墨烯纳米带的非共线磁序与电子输运性质

Non-collinear magnetism and electronic transport of boron or nitrogen doped zigzag graphene nanoribbon

物理学报. 2019, 68(2): 027101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181754>

基于石墨烯电极的蒽醌分子器件开关特性

Switching characteristics of anthraquinone molecular devices based on graphene electrodes

物理学报. 2021, 70(3): 038501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201095>

具有连续反量子点的石墨烯纳米带中纯自旋流的实现

Generation of pure spin current in graphene nanoribbons with continuous antidots

物理学报. 2021, 70(19): 198503 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210242>

基于石墨烯电极的齐聚苯乙炔分子器件的整流特性

Rectifying performances of oligo phenylene ethynylene molecular devices based on graphene electrodes

物理学报. 2018, 67(11): 118501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180088>