

石墨烯纳米网中的声子干涉效应*

申开波 刘英光[†] 李鑫 李亨宣

(华北电力大学河北省低碳高效发电技术重点实验室, 保定 071003)

(2023 年 3 月 10 日收到; 2023 年 4 月 3 日收到修改稿)

石墨烯纳米网 (GNM) 是一种具有周期性纳米孔分布的单层石墨烯, 在热电能量转换、热能存储、场效应晶体管等领域具有广阔的应用前景. 本文采用非平衡分子动力学与晶格动力学的方法对 GNM 的热输运机理进行研究. 结果表明: GNM 的导热系数随纳米孔数量的增加而减小, 部分原因归因于声子布拉格散射引起的带隙产生和声子群速度的降低; 横向和纵向纳米孔的间距共同影响 GNM 热输运过程, 当水平间距较小时, GNM 的导热系数随纵向间距的增大单调减小, 随横向间距的增大单调增大; 随着水平间距的增大, 在声子干涉和散射的共同作用下, 导热系数产生明显的波动. 这些结论可为 GNM 中的热输运调控提供理论参考.

关键词: 石墨烯纳米网, 分子动力学, 热输运, 干涉效应**PACS:** 31.15.xv, 44.10.+i**DOI:** 10.7498/aps.72.20230361

1 引言

石墨烯纳米网 (GNM) 是一种具有周期性纳米孔的单层石墨烯, 近年来在热电能量转换^[1,2]、蒸汽检测^[3,4]、热能存储^[5]、场效应晶体管^[6]等领域具有广阔的应用前景. 尤其是 GNM 周期纳米孔的引入使电子和声子输运解耦, 在保持电子通道的同时有效地散射声子, 提供了一种独立操纵导热系数的方法. 因此, 其导热性能的研究引起了越来越多的关注^[7-9].

调控石墨烯的导热系数的方法通常有两种, 一种方法是利用声子的非相干特性, 通过引入粗糙界面^[10-12]、杂质^[13,14]和表面缺陷^[15,16]等降低声子的平均自由程. 另一种方法则是利用声子的相干特性, 通过引入二次人工周期, 如超晶格、纳米孔等诱发声子干涉效应^[17,18]. 声子干涉可引起声子谱的布里渊区折叠^[19]、声子局域化^[20,21]和声子约束^[22]等多种波动效应, 是抑制 GNM 热输运的有效途径. 因此对 GNM 中的声子干涉效应进行了一系列

研究, 如 Cui 等^[23]结合分子动力学模拟和第一性原理计算, 发现布里渊区折叠引起的带隙变宽和声子群速度降低导致了 GNM 的导热系数较石墨烯明显降低. Hu 等^[24]采用了非平衡分子动力学和波包动力学模拟对相干声子的局域化进行了研究, 发现纳米孔的随机分布可以诱导相干声子在孔洞周围的局域化, 导致了导热系数的降低; 同时 Yang 等^[25]研究发现孔隙率的增大和周期长度的减小将大大降低 GNM 的导热系数, 他们将其归因于声子局域化, 通过纳米网和石墨烯导热系数比值的变化, 定量地表明 GNM 中 Umklapp 散射可用的状态更多. Wang 等^[26]通过对多孔石墨烯中相干声子和非相干声子输运的转变进行研究, 发现导热系数在声子干涉、声子约束和声子界面散射这 3 种机制的作用下呈非单调变化趋势, 随着温度的降低, 声子的波干涉变得更加明显.

综上所述, 声子的干涉效应是调控 GNM 导热系数的有效手段. 但是声子干涉输运对 GNM 热输运过程的影响是极其复杂的, 因此, 本文采用非平衡分子动力学方法, 通过构建不同纳米孔几何分

* 国家自然科学基金 (批准号: 52076080) 和河北省自然科学基金 (批准号: E2020502011) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: liuyingguang@ncepu.edu.cn

布的 GNM, 研究了 GNM 中的声子干涉效应. 在第 2 节中, 建立了不同几何参数的 GNM, 并介绍了模拟方法. 在第 3 节中, 计算并分析了不同几何形状 GNM 的导热系数和声子参数. 最后在第 4 节中得出结论.

2 模型与方法

本文采用 3 个几何参数 $\{R, W_x, W_y\}$ 来描述纳米孔的分布. 在最小重复单元中, 本文设置了横向和纵向两条轴线, 纳米孔分布在两条轴线上. R 为去除碳链而形成的纳米孔的数量, W_x 为水平方向上纳米孔与纵向轴线之间的碳链数, W_y 为垂直方向上两个纳米孔之间的碳链数. 几何参数为 $\{3, 3, 2\}$ 的 GNM 的几何结构见图 1. 在 GNM 平面方向上应用周期性边界条件, 在 Z 方向上增加 20 Å 真空层. 本文采用的纳米尺度换热样品理论模型如图 2 所示, 其中水平方向为热流方向. 为了防止与外界换热, 在模型两端固定 10 个原子层作为固定边界, 并将该区域的粒子速率设为 0.

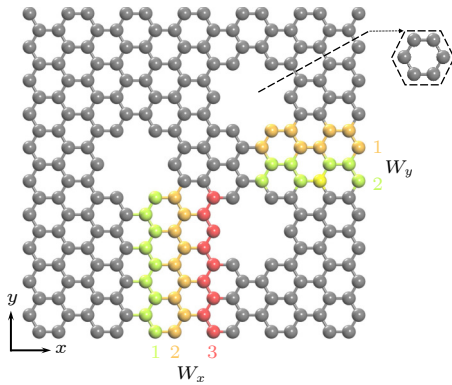


图 1 石墨烯纳米网的模型结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the model structure of GNM.

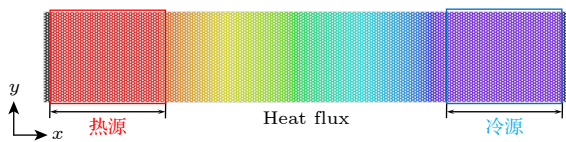


图 2 NEMD 模拟计算导热系数的原理图

Fig. 2. Schematic diagram of thermal conductivity calculated by NEMD simulation.

本次研究均基于 LAMMPS 软件进行 [27]. 在 NEMD 模拟中, 采用 Kinaci 等 [28] 优化后的 Tersoff 势函数以更准确地描述 GNM 的物质特性和原子键相互作用力. 同时原子运动积分步长设置为 0.5 fs.

在 0 K 时, 为了使系统达到稳定状态, 对体系进行能量最小化, 优化原子位置. 然后将系统置于等温等压系综 (NPT) 和正则系综 (NVT) 中分别进行 3 ns 的弛豫, 使系统结构弛豫至平衡态. 接着将系统置于微正则 (NVE) 中 6 ns, 同时使用朗之万恒温器在系统中产生温度梯度. 最后, 将系统沿热流方向分成 50 块, 模型内原子的平均温度用 (1) 式进行计算:

$$T = \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i \cdot v_i \right\rangle N^{-1} \cdot k_B^{-1}, \quad (1)$$

其中, N 为体系粒子总数, m 粒子的质量, v_i 表示为第 i 个粒子的速度, k_B 为玻尔兹曼常数. 接着通过线性拟合 x 方向上温度分布得到温度梯度 dT/dx , 如图 3 所示. 系统的热流密度 J 可由热源/冷源区域的能量交换率 dE/dt 计算, 公式如下:

$$J = \frac{dE/dt}{A} \quad (2)$$

其中, A 为模拟系统在垂直于热传输方向的横截面积, 结果如图 4 所示.

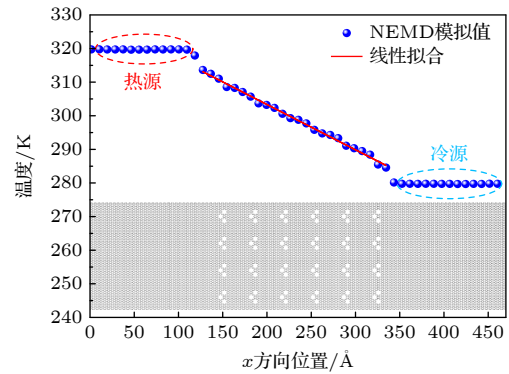


图 3 GNM 的温度分布

Fig. 3. Temperature distribution of GNM.

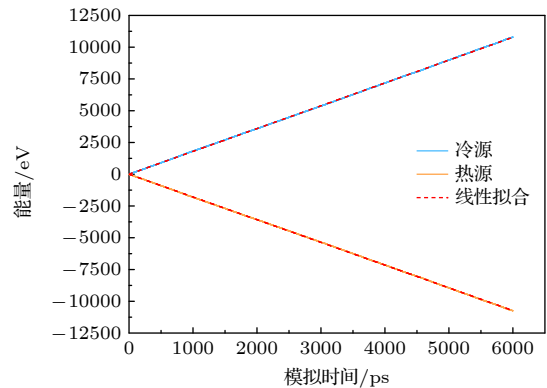


图 4 GNM 的能量分布

Fig. 4. Energy distribution of GNM.

最后, 基于傅里叶导热定律计算导热系数:

$$\kappa = -J / \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (3)$$

3 结果与分析

GNM 的样本长度被设定为 50 nm, 宽度保持为 12 nm. 在 Song 等^[29]的研究中, 当 GNM 样品宽度处于 5—20 nm 范围内并采用周期性边界条件时, 计算出的导热系数的结果差异可以忽略不计, 因此 12 nm 宽度对于后续获得热运输的计算结果是合理的. 首先采用 NEMD 方法研究 300 K 时 GNM 导热系数随纳米孔数量 (R) 的变化规律. 计算结果如图 5 所示, 随着 R 的增大, GNM 导热

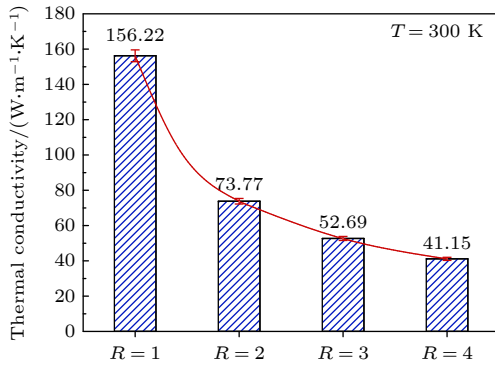


图 5 几何参数 R 对 GNM 的导热系数的影响

Fig. 5. Effect of the geometric parameter R on the thermal conductivity of GNM.

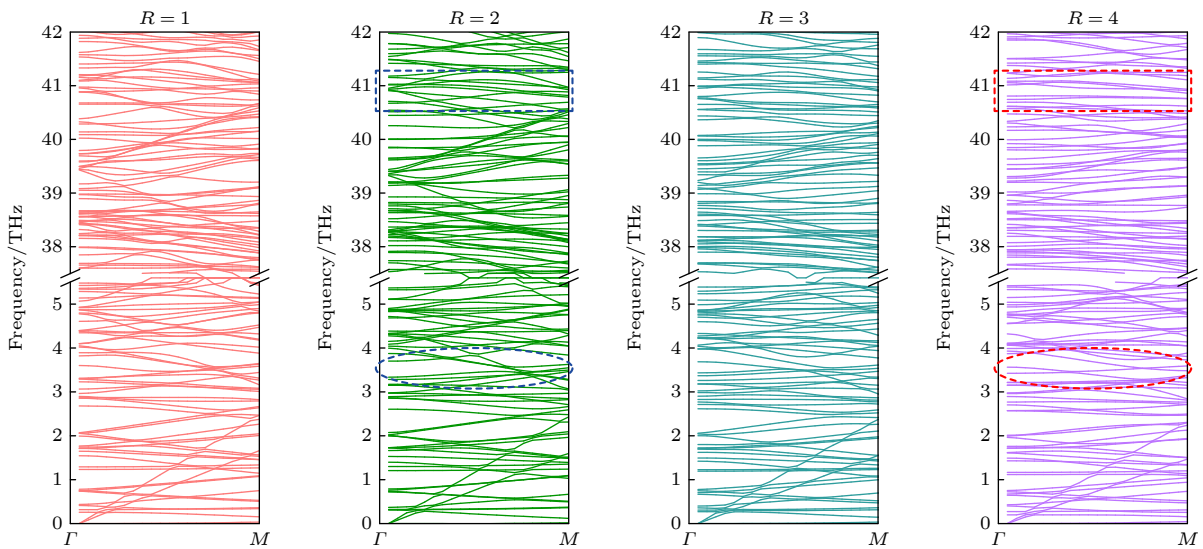


图 6 几何参数 R 对 GNM 色散曲线影响

Fig. 6. Effect of geometric parameter R on dispersion curve of GNM.

系数逐渐降低. 从声子散射的角度很容易得出原因^[30]: 纳米孔的增多使声子传输通道减少, 导致热输运过程受到抑制. 此外, 声子与界面之间的散射也会随着纳米孔数量的增大而增强, 这也进一步降低了导热系数. 下文重点分析导热系数降低的因素中是否有声子干涉效应.

通过晶格动力学 (GULP)^[31] 的方法对 GNM 中的声子谱进行了计算, 如图 6 所示. 从图 6 可以明显观察到由于 R 的变化导致 GNM 色散曲线存在显著差异. 在低频声学支和高频光学支中, 声子色散曲线随着 R 的增大发生了不同程度的变化. 如在矩形突出的区域, 带隙随着 R 的增大而变宽, 这是引起导热系数的降低的一个原因. 声子谱另一个显著变化如椭圆突出区域所示, 色散曲线随着 R 的增大而更为平坦, 这也意味着群速度的减小. 因此对不同几何参数 R 下的 GNM 声子群速度进行了计算, 结果如图 7 所示. 从图 7 可以明显看出, GNM 的群速度随着 R 的增大发生了显著的变化. 如当 $R = 4$ 时, 大部分声子群速度下降到 2 km/s 以下, 这在极大程度上限制了声子的传输. 同时从图 5 发现, 当纳米孔数量 R 从 1 增大 2 时, GNM 的热导率下降了 52%, 图 7 中群速度的变化并不大; 当 R 从 2 增大 3 时, 热导率下降了 28%, 而群速度的区别更为明显. 这是因为在石墨烯纳米网中, 热导率降低主要有两个影响因素, 一是声子粒子性的散射, 二是声子波动性的干涉. 二者对热导率降低的贡献关系很复杂, 既存在竞争又存在互补.

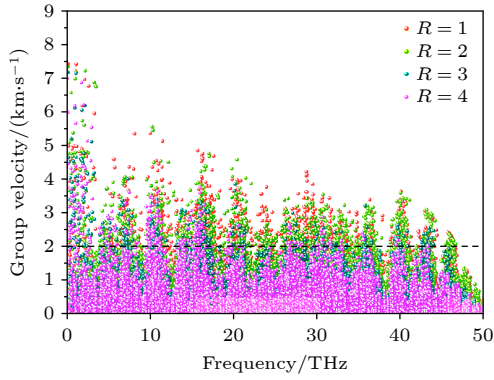
图7 几何参数 R 对 GNM 群速度影响

Fig. 7. Effect of geometric parameter R on phonon group velocities of GNM.

为了更进一步说明 GNM 中的干涉效应, 研究了纳米孔分布对声子相干性运输的影响, 图 8 为计算的 W_x 和 W_y 对 GNM 导热系数的影响. 从图 8 可以看出, 在 $W_x \leq 4$ 时, 随着 W_y 的增大, GNM 的导热系数单调减小, 这是因为纳米孔在垂直热流方向的界面长度增大, 声子-界面散射增强 [32]. 有趣的是当 $W_x \geq 5$ 时, 导热系数随 W_y 的增大出现了明显的波动. 分析认为, 从声子散射的特性分析, 影响 GNM 热运输过程的主要因素是声子散射、热流路径和有效界面长度 [33], 无论哪一种因素都不能解释导热系数随 W_y 波动变化, 因此只能从声子的波动效应解释.

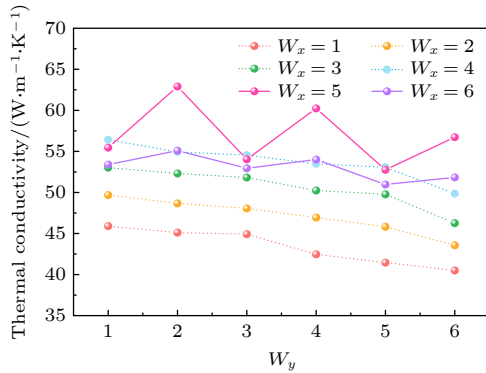
图8 几何参数 W_x 和 W_y 对 GNM 导热系数的影响

Fig. 8. Effects of geometric parameter W_x and W_y on thermal conductivity of GNM.

为了阐明导热系数产生波动的原因, 首先计算了当 $W_x = 5$ 时, $W_y = 2$ 和 3 时的声子谱, 计算结果如图 9 所示. 发现 $W_y = 3$ 时, GNM 的色散曲线明显有带隙的产生, 同时相对于 $W_y = 2$ 时的色散曲线的斜率更低. 带隙的产生和声子群速度的降低

意味着 GNM 中声子的传输受到限制. 由于声子散射、热流路径和有效界面长度等都不能很好地阐述波动的产生, 因此可推测是由于声子在晶格中的反射和干涉所产生的波的叠加, 从而产生干涉效应, 导致 GNM 导热系数波动的产生. 这也进一步说明了特定的材料结构设计能诱发干涉效应的产生 [18].

为了进一步分析声子干涉对导热系数的影响, 计算了 $W_y = 2$ 和 3 时 GNM 的声子谱热流, 结果如图 10 所示. 从图 10 可以看出, 整个频率范围内谱热流都存在变化, 二者导热系数的主要区别在于频率为 13—16 THz 之间声子运输的变化. 然而从图 9 可知, GNM 色散曲线存在明显差异的频率范围为 12—18 THz, 其中最为显著的区间为 16—18 THz, 这部分声子对应的热流的差别并不大. 这

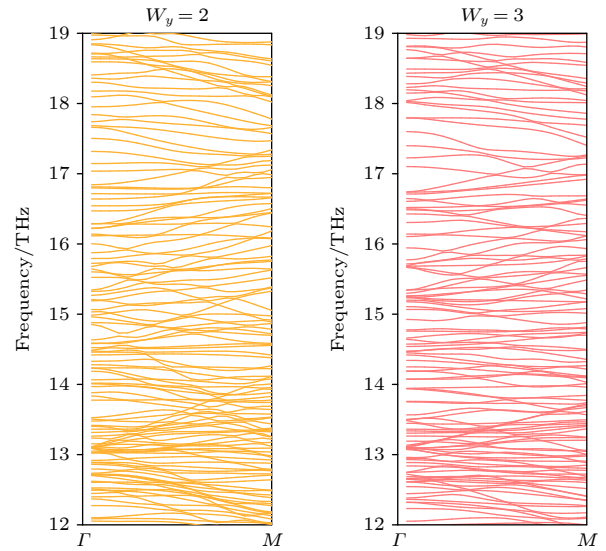
图9 几何参数 W_x 和 W_y 对 GNM 色散曲线的影响

Fig. 9. Effects of geometric parameter W_x and W_y on dispersion curve of GNM.

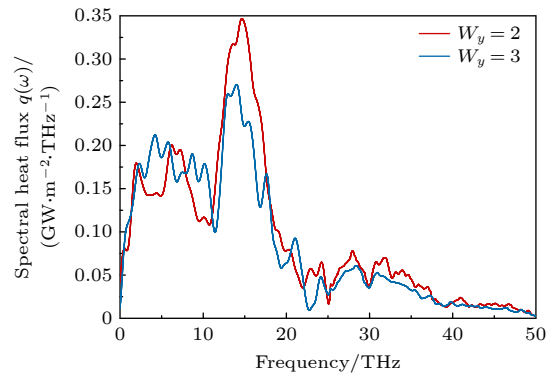
图10 几何参数 W_x 和 W_y 对 GNM 谱热流的影响

Fig. 10. Effects of geometric parameter W_x and W_y on spectral heat flux of GNM.

是由于谱热流的变化是声子干涉和散射共同作用的结果, 声子谱和群速度的改变更多描述的是声子的干涉效应, 因此造成二者频率范围不能精确匹配. 同时对 $W_y = 2$ 和 3 时的声子群速度进行了计算, 如图 11 所示. 可以看出在频率 12—18 THz 范围之内, $W_y = 3$ 时的声子群速度是明显低于 $W_y = 2$ 的, 同时这也说明了声子干涉更容易发生在低频声子中^[34].

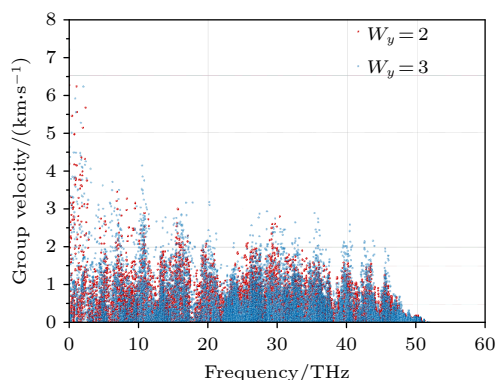


图 11 几何参数 W_x 和 W_y 对 GNM 声子群速度的影响

Fig. 11. Effects of geometric parameter W_x and W_y on phonon group velocities of GNM.

4 结 论

本文采用 NEMD 方法对不同纳米孔分布的 GNM 导热系数进行了计算, 并对声子干涉效应进行了详细的讨论. 随着纳米孔的增多, 声子布拉格散射引起的带隙产生和声子群速度的降低, 在极大程度上影响了声子输运的过程, 导致了 GNM 导热系数随纳米孔的增多而逐渐降低; 横向和纵向纳米孔的间距共同影响了 GNM 的热输运过程, 当水平间距较小时, 随着纵向间距的增大, 垂直热流方向的界面长度增大, 声子-界面散射增强, 导致 GNM 导热系数单调减少; 随着水平间距的增大, 声子干涉和散射效应导致了 GNM 的导热系数随纵向间距的增大产生波动. 同时, 通过对色散关系、谱热流、声子群速度等的分析可知, 干涉效应更容易发生在低频声子中. 这些结论可为 GNM 中的热输运调控提供理论参考.

参考文献

- [1] Harzheim A, Koenemann F, Gotsmann B, van der Zant H, Gehring P 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2000574
- [2] Gayner C, Sharma R, Malkik I, et al. 2022 *Nano Energy* **94** 106943
- [3] Mukherjee D, Das P, Kundu S, Mandal B 2022 *Chemosphere* **300** 134432
- [4] Zang W, Liu Z, Kulkarni G S, Zhu H 2021 *Nano Lett.* **21** 10301
- [5] Ruse E, Larboni M, Lavi A, Pyrikov M, Leibovitch Y, Ohayon-Lavi A, Vradman L, Regev O 2021 *Carbon* **176** 168
- [6] Lin Y C, Mutlu Z, Borin Barin G, et al. 2023 *Carbon* **205** 519
- [7] Ruan X L, Feng T L 2016 *Carbon* **101** 107
- [8] Oh J, Yoo H, Choi J, Kim J Y, Lee D S, Kim M J, Lee J C, Kim W N, Grossman J C, Park J C 2017 *Nano Energy* **35** 26
- [9] Dollfus P, Viet H N, Saint-Martin J 2015 *J. Phys. Condens. Matter* **27** 133204
- [10] Evans W J, Hu L, Keblinski P 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 203112
- [11] Xie G F, Shen Y L 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 8822
- [12] Wang Y, Qiu B, Ruan X 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 013101
- [13] Polanco C A, Lindsay L 2018 *Phys. Rev. B* **97** 014303
- [14] Hu S Q, Chen J, Yang N, Li B W 2017 *Carbon* **116** 139
- [15] Feng T L, Ruan X L, Ye Z Q, Cao B Y 2015 *Phys. Rev. B* **91** 224301
- [16] Li M, Deng T, Zheng B 2019 *J. Nanomater.* **9** 347
- [17] Felix I M, Pereira L F C 2020 *Carbon* **160** 335
- [18] Maldovan M 2015 *Nat. Mater.* **14** 667
- [19] Wang Z Y, Hao Z Y, Yu Y Y, et al. 2021 *Adv. Mater.* **33** 2170129
- [20] Hu S, Zhang Z, Jiang P 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 3959
- [21] Liu Y, Ren W, An M, Dong L, Gao L, Shai X, Wei T, Nie L, Hu S, Zeng C 2022 *Front. Mater.* **9** 913764
- [22] Lee J, Lee W, Wehmeyer G 2017 *Nat. Commun.* **8** 14054
- [23] Cui L, Wei G S, Li Z, Du X Z 2021 *Int. J. Heat Mass Tran.* **165** 120685
- [24] Hu S, Zhang Z, Jiang P 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 3959
- [25] Yang L, Chen J, Yang N, Li B W 2015 *Int. J. Heat Mass Tran.* **91** 428
- [26] Wang X Y, Wang M, Hong Y, Wang Z R, Zhang J C 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 24240
- [27] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [28] Kinaci A, Haskins J B, Sevik C 2012 *Phys. Rev. B* **86** 115410
- [29] Song J R, Xu Z H, He X D, Bai Y J, Miao L L, Cai C C, Wang R G 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 12977
- [30] Xu X D, Zhao L, Sun W F 2020 *Acta. Phys. Sin.* **69** 047101 (in Chinese) [徐贤达, 赵磊, 孙伟峰 2020 物理学报 **69** 047101]
- [31] Wei N, Chen Y, Cai K, Zhao J H, Wang H Q, Zheng J C 2016 *Carbon* **104** 203
- [32] Tang J, Liu A P, Li P G, Shen J Q, Tang H W 2014 *Acta. Phys. Sin.* **63** 107801 (in Chinese) [汤建, 刘爱萍, 李培刚, 沈静琴, 唐为华 2014 物理学报 **63** 107801]
- [33] Yarifard M, Davoodi J, Rafii-tabar H 2017 *Comp. Mater. Sci.* **126** 29
- [34] Anufriev R, Maire J, Nomura M 2021 *APL Mater.* **9** 070701

Phonon interference effects in graphene nanomesh^{*}

Shen Kai-Bo Liu Ying-Guang[†] Li Xin Li Heng-Xuan

(*Key Laboratory of Low Carbon and High Efficiency Power Generation Technology of Hebei*

Province, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

(Received 10 March 2023; revised manuscript received 3 April 2023)

Abstract

Graphene nanomesh (GNM) is a single-layer graphene material that has a periodic distribution of nanoscale pores. GNM shows great potential applications in various fields such as thermoelectric energy conversion, energy storage, and field-effect transistors. In this study we utilize non-equilibrium molecular dynamics and lattice dynamics method to investigate the thermal transport mechanism of GNM. The thermal conductivity of GNM is mainly affected by the number of nanoscale pores and their horizontal and vertical spacing. Our study finds that as the number of nanoscale pores increases, the thermal conductivity of GNM decreases significantly. Additionally, the increase of the number of nanoscale pores causes phonon branch to be folded and confined, which results in a flatter dispersion curve, wider bandgap, and slower phonon group velocity. Moreover, the horizontal and vertical spacing of the nanoscale pores jointly affect the thermal transport process of GNM. When the horizontal spacing is small, the thermal conductivity of GNM decreases monotonically with the increase of vertical spacing, and increases monotonically with an increase of horizontal spacing. However, as the horizontal spacing increases, the interference effect caused jointly by phonon reflection and superposition leads to significant fluctuations in thermal conductivity. The analysis of the spectral heat flow, density of states, participation rate, and group velocity of GNM indicate that the variation in vertical spacing leads to different phonon contributions to heat flow, resulting in fluctuations in the thermal conductivity of GNM. These findings could serve as a reference for controlling the thermal transport of graphene nanomesh, and are of great significance in regulating the thermal conductivity and designing nanoscale pores in GNM.

Keywords: graphene nanomesh, non-equilibrium molecular dynamics, heat transport, interference effect

PACS: 31.15.xv, 44.10.+i

DOI: 10.7498/aps.72.20230361

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52076080) and the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. E2020502011).

[†] Corresponding author. E-mail: liyingguang@ncepu.edu.cn

石墨烯纳米网中的声子干涉效应

申开波 刘英光 李鑫 李亨宣

Phonon interference effects in graphene nanomesh

Shen Kai-Bo Liu Ying-Guang Li Xin Li Heng-Xuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 123102 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230361

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230361>

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

石墨烯纳米网电导特性的能带机理：第一原理计算

First-principles on the energy band mechanism for modifying conduction property of graphene nanomeshes

物理学报. 2020, 69(4): 047101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190657>

准直的O₂分子高次谐波谱中的干涉效应

Interference effect in high order harmonic generation by aligned O₂

物理学报. 2021, 70(20): 204206 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210433>

光学反馈腔增强吸收光谱技术中干涉抑制方法

Interference suppression method in optical feedback-cavity enhanced absorption spectroscopy technology

物理学报. 2022, 71(6): 064205 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211882>

石墨烯碳纳米管复合结构渗透特性的分子动力学研究

Molecular dynamics study on permeability of water in graphene-carbon nanotube hybrid structure

物理学报. 2018, 67(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172424>

基于分子动力学模拟的铜晶面石墨烯沉积生长机理

Deposition and growth mechanism of graphene on copper crystal surface based on molecular dynamics simulation

物理学报. 2020, 69(22): 226102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200781>

石墨烯/碳化硅异质界面热学特性的分子动力学模拟

Thermal property of graphene/silicon carbide heterostructure by molecular dynamics simulation

物理学报. 2021, 70(18): 187302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210613>