

纳米材料热传导中的新奇物理效应

张刚^{1,†} 段文晖^{2,††}

(1 新加坡高性能计算研究院 新加坡 138632)

(2 清华大学物理系 北京 100084)

2020-03-12 收到

† email: zhangg@ihpc.a-star.edu.sg

†† email: duanw@tsinghua.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20201003

Thermal properties of low-dimensional nanoscale materials

ZHANG Gang^{1,†} DUAN Wen-Hui^{2,††}

(1 Institute of High Performance Computing, A*STAR, Singapore 138632, Singapore)

(2 Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要 纳米尺度热传导是物理科学、材料科学和工程热物理等相关学科的研究热点。

除基础研究上的意义外, 这个方向的研究在微纳米器件温度控制、新能源、热防护等重大工程技术领域也有着重要的应用价值。文章主要介绍一维、二维纳米材料(包括纳米管、纳米线、石墨烯及其他二维材料)的热传导性质。由于篇幅所限, 文章集中讨论在低维体系热传导中的新奇物理效应, 如碳纳米管热导率随长度的发散行为, 硅纳米线中的声子相干性, 以及石墨烯热传导性质的尺寸效应。文章侧重强调低维纳米材料热传导与宏观体材料热传导特性的本质区别。

关键词 热传导, 碳纳米管, 半导体纳米线, 石墨烯, 二维材料

Abstract The conduction of heat in low-dimensional systems plays an important role in the thermal management of nanoscale devices, and is also a fundamental physical phenomenon in nature. In this work we address the fundamental physical aspects of thermal transport in various nanoscale materials, including nanotubes, nanowires and two-dimensional (2D) materials. We demonstrate that phonon transport in one-dimensional nanomaterials is superdiffusive, which leads to violation of Fourier's law. Moreover, using a core-shell nanowire as an example, the phonon coherent mechanism to reduce thermal conductivity is presented. Subsequently, we introduce recent theoretical and experimental studies of heat conduction in 2D materials.

Keywords thermal conduction, carbon nanotubes, semiconductor nanowires, graphene, 2D materials

1 引言

热能传输是自然界中能量传输的主要形式之一, 其方式包括辐射、对流和热传导。地球上的万物生长感受到太阳带来的热量, 是通过真空中以电磁波形式进行的辐射来传输的; 而大气和海洋中的热能传输主要是通过气(液)体流动带动的

热能传输, 即对流的形式。在常见的固体材料中, 热能通过热传导的方式传输。固体材料由离子实和电子组成, 由于离子与离子、电子与电子以及离子与电子之间的相互作用, 其热传导行为是复杂的多体问题^[1]。当提供热能给晶格时, 离子围绕其平衡位置进行热振动。通过离子与离子、电子与电子以及离子与电子之间的相互作

用,热能迅速地扩散到整个材料。在金属材料中,由于高电子密度和非局域化的特性,热导率包括电子和离子振动的贡献。而在非金属材料中,电子对热导率的贡献通常可以忽略。在晶体材料中,周期性的晶格结构使得晶格振动可以用格波(即晶体中原子的集体运动)来描述。从量子力学的角度出发,可以将格波的能量量子化,这个能量量子通常就定义为声子^[2]。因此,声子是基于量子力学定义的准粒子。根据声子的概念,可以重新理解晶格振动问题。晶格振动是晶格原子的集体激发,波矢为 q 的格波相应地被定义为波矢为 q 的声子。不同振动模式间的转换,可以认为是声子的产生或湮灭。引入声子的概念,对于处理固体中的相互作用,如电子—声子、光子—声子相互作用是十分方便的,进而可以将热传导理解为声子的输运过程,具备了类似于电子输运的弹道输运和扩散输运等特征。

通常采用傅里叶定律描述宏观系统的导热问题,它给出了系统中的温度梯度(∇T)与热流密度(J)之间的关系。其数学形式为

$$J = -\kappa \cdot \nabla T. \quad (1)$$

其中热流密度定义为单位时间通过单位面积的热量,温度梯度定义为温差(ΔT)与沿温差方向的长度之比,而热导率(κ , thermal conductivity)为热流密度与温度梯度之比。傅里叶定律定义了材料的热导率,并且指出对宏观材料,热导率和电导率类似,都是材料的本征性质。在确定温度和材料组分的情况下,热导率是一个只依赖于材料种类的常数,与材料的形状和大小无关。此外,公式(1)中的负号表示热流从高温端流向低温端。随温度差增加,热流密度线性增加。在温度差保持不变的情况下,改变温度梯度的方向,只改变热流方向,而不会改变热流的大小。这些都是通常我们讲到的傅里叶定律揭示出的物理现象。然而从本文下面的介绍可以看到,对许多低维纳米系统,如碳纳米管、石墨烯等,随着样品长度增加,热传导将呈现从弹道输运到扩散输运的转变,其热导率也不再是与样品尺度无关的常数。因此傅里叶定律不再适用于低维纳米系统热传

导。延续文献中的惯用说法,我们称其为反常热传导,以区别于传统体材料中的热传导特性。

此外,人们还常用傅里叶定律的另一种形式来描述温差和由温差产生的热流(Q)之间的关系,为

$$Q = \lambda \cdot \Delta T. \quad (2)$$

其中 λ 定义为热导(thermal conductance)。在正常扩散的情况下,它是一个和系统尺寸有关的物理量,而热导率(thermal conductivity)则与系统尺寸无关。在弹道输运的情况下,热导是一个和系统尺寸无关的物理量,而热导率则与系统尺寸密切相关。值得强调的是,许多低维纳米系统,如碳纳米管、石墨烯等,其横截面的精确定义尚存在不同观点。因此针对这类材料,热导是更合适研究和具有明确定义的物理量。

近年来,随着纳米技术的发展,越来越多的纳米材料被制备出来,功能器件的微型化进程也不断加快。这些科学技术上的进步使得纳米尺度热传导问题的重要性逐渐凸显出来。例如在高度集成的电子器件中,电容的充放电过程产生大量的热量,导线中通过的电流也会产生焦耳热。这些热量在有限的空间中积累,会造成器件局部温度过高,从而影响器件的功能,降低系统的可靠性及寿命。在微纳米体系中出现了很多与宏观体系中不同的新奇物理现象。例如半导体超晶格中特有的宏观及微观界面声子模式^[3, 4]。此外,在改变某些纳米材料中温度梯度的方向时,热流值会随之变化,即出现热整流现象。这些都是宏观体系中所没有的现象,也称为纳米材料中的反常热传导行为。

为了研究固体材料中的热传导,研究人员发展了很多方法,包括分子动力学、非平衡格林函数方法、声子玻尔兹曼输运方程、传递矩阵等方法。关于不同的理论和计算方法的全面介绍,可以参考文献[5]。在本文中,我们主要以碳纳米管、半导体纳米线和石墨烯为代表,介绍一维、二维纳米材料的热传导性质中表现出来的新奇物理现象,特别是其与宏观体材料间的本质区别。其他与体材料热传导中类似的现象,如缺陷、杂

质、应力等对热导率的影响，限于篇幅，这里不作详细介绍，有兴趣的读者可以参考文献[6]。

2 碳纳米管的反常热传导

碳纳米管是常见的，也是最具代表性的一维纳米材料。最小的碳纳米管直径仅为0.4 nm，而最长的碳纳米管已可达到数十厘米的长度，因此它具有超高的长度直径比，是研究一维体系新奇物理效应的理想平台。碳纳米管具有许多不同于块体材料的电学、光学、机械、热学等物理性质。碳原子之间的共价键几乎是自然界最强的化学键，因此碳纳米管具有非常好的机械特性，有着广泛的应用前景。实验研究发现多壁碳纳米管室温下热导率可以高达3000 W/(m·K)左右。而在此之前，金刚石是已发现的热导率最高的材料，其室温热导率也仅有2000 W/(m·K)。常用的金属材料，铜和银的室温热导率也只有400 W/(m·K)左右。与金属不同，碳纳米管中主要的传热载流子为声子，而非电子。碳纳米管完美的晶格结构、原子间超强的碳—碳共价键，使得声子的平均自由程很长，从而具有超高的热导率。与体材料类似，碳纳米管热导率也会随材料中的缺陷、同位素掺杂等因素而降低。这里我们主要讨论碳纳米

管中独特的热传导性质，即随长度发散的热导率。

三维体材料的热导率是一个只依赖于材料成分和温度的本征参数，与它的尺寸无关。近年来的理论、计算模拟和实验研究表明，这一在体材料中成立的基本规律，在碳纳米管中不再成立。Zhang和Li基于分子动力学计算研究了单壁碳纳米管热导率随长度的变化关系^[7]。如图1(a)所示，对单壁碳纳米管，其热导率随长度增大而呈发散性增加。此图中显示的是双对数坐标下的变化关系，呈很明显的线性规律，因此单壁碳纳米管的热导率对长度的依赖关系为： $\kappa \sim L^\beta$ 。

碳纳米管热导率随长度增加而增加的效应得到了加州大学伯克利分校实验结果的直接证实^[8]。如图1(b)所示，应用微纳加工技术，Chang等人制备了可测量纳米尺度温度及热流的“热桥”平台，通过测量碳纳米管两端温度差和通过的热流，从而得到其热导率。如何可控地改变碳纳米管的长度，是实验上的一大难题。如果选用不同长度的碳纳米管，很难保证其结构的均一性，特别是结构缺陷浓度不同会干扰热导率随长度依赖性的结论。为了解决这个问题，Chang等人很巧妙地采用了在同一根碳纳米管上降低有效热传导长度的方法。如图1(b)所示，在两个电极间悬空放置一根碳纳米管，其左端和电极通过金属沉淀“焊点”牢固结合，而右侧通过在不同位置1—5处沉淀“焊点”的方法来减小有效热传导长度，从而得到随长度变化的热导率。由图1(c)可见，他们的实验测量结果与傅里叶定律给出的依赖关系差别很大，而与理论预言的指数发散规律符合得很好。在体材料中，从傅里叶定律得到的材料热导率只依赖材料的组分和温度，而与材料的尺寸、形状无关，通常称为正常热导。而在纳米材料中发

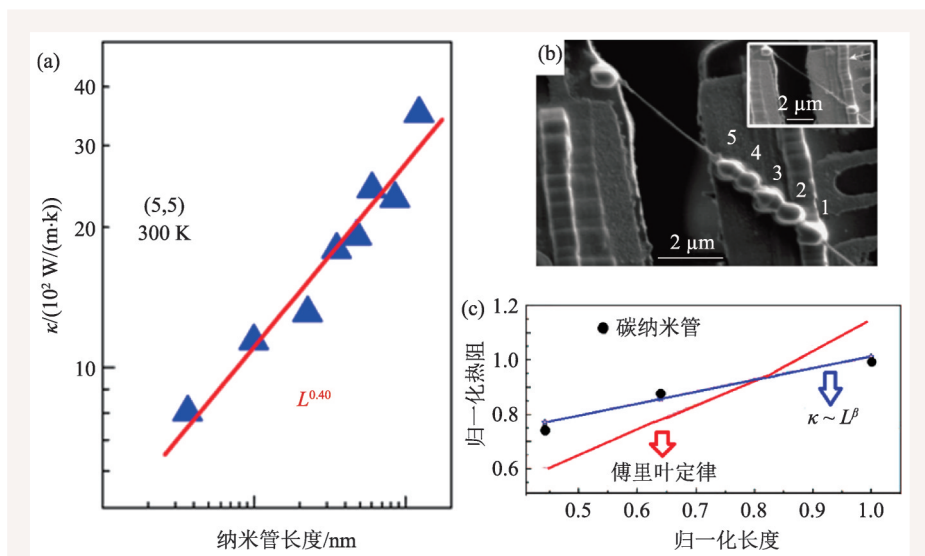


图1 (a)分子动力学计算给出的碳纳米管热导率随长度的变化关系；(b)测量碳纳米管热导率的“热桥”平台；(c)实验测量的碳纳米管热阻随长度的变化关系。实验测量结果与理论预言的指数发散符合得很好，而与傅里叶定律给出的依赖关系差别很大^[7, 8]

管中独特的热传导性质，即随长度发散的热导率。在体材料中，从傅里叶定律得到的材料热导率只依赖材料的组分和温度，而与材料的尺寸、形状无关，通常称为正常热导。而在纳米材料中发

现的热导率随材料尺寸而变化的现象被称为反常热导，在某些文献中也称傅里叶定律在纳米体系热传导中不再成立。

碳纳米管中反常热传导现象的物理机制可通过其中的反常热扩散传输来理解。Zhang和Li^[9]研究了单壁碳纳米管中温度脉冲宽度随时间的展宽趋势，发现可以用幂数关系 $\langle\sigma^2\rangle\propto t^\alpha$ 描述，其中指数 α 为描述热扩散的主要参数。 $\alpha=2$ 对应弹道热运输(ballistic)， $\alpha>1$ 为超扩散(super-diffusive)， $\alpha=1$ 表示正常扩散热运输(diffusive)， $\alpha<1$ 表示亚扩散(sub-diffusive)。从分子动力学的计算结果，他们发现室温下碳纳米管的热扩散指数 $\alpha=1.2$ ，对应超扩散的情况。因此碳纳米管中的反常热扩散是其热导率随尺寸变化的物理基础。与热导率可以直接实验测量不同，如何在实验上准确定量地测量纳米材料的热扩散指数还存在很大的挑战，是当前需要发展的实验技术之一。

3 半导体纳米线中的声子相干性与热导率

除了碳纳米管外，另一个广受关注的一维材料就是纳米线。其中，硅纳米线由于其与传统硅基底材料完美的兼容性以及许多独特而优异的物理化学性质，具有广阔的应用前景，也是理论和实验研究的主要对象。Volz和Chen在1999年通过分子动力学模拟计算，预言硅纳米线的室温热导率比相应体硅材料的热导率(147 W/(m·K))低两个数量级^[10]。这是因为一维结构的纳米线在结构上具有大的表面体积比，可以导致更强烈的表面声子散射。此外，一维结构引起的声子振动模式的量子限域(quantum confinement)效应，导致声学支声子的群速度显著降低，也引起热导率的下降。硅纳米线的低热导率随后被Li等人通过实验证明^[11]。从图2(a)中可以明显看出，硅纳米线的热导率—温度曲线随着横截面直径的减小而降低。除去对热导率绝对值的影响，值得强调的是，硅纳米线热导率随温度的依赖关系与体硅材料相比，也表现出了本质的不同。对常见的体材料，在低

温区间，热导率随温度升高而增加，与温度的三次方成正比($\kappa\propto T^3$)。达到某个最大值后，热导率随温度升高而下降，并与温度成反比($\kappa\propto T^{-1}$)。这是因为在低温区间声子散射较弱，因此热导率的温度依赖性与晶格比热随温度的变化相同；在高温区间晶格比热随温度变化较小，而三声子倒逆散射增强，导致声子平均自由程与温度成反比下降，也决定了热导率曲线。对体硅材料，其热导率随温度的变化完全符合上述分析，最高值出现在25 K附近。然而对硅纳米线，随着其直径的减小，热导率随温度变化的峰值向更高温度的方向移动。对于直径为22 nm的硅纳米线，在所测量的温度范围内，其热导率并没有达到峰值。这是因为在硅纳米线中，除去声子—声子间的散射，表面散射也起到重要作用。随着纳米线直径减小，表面散射的重要性增加，进而起到主导作用，导致热导率峰值向高温端移动。这个效应是可以从常规的声子玻尔兹曼输运理论加以解释的。然而在低温区，有更丰富的新效应出现。如

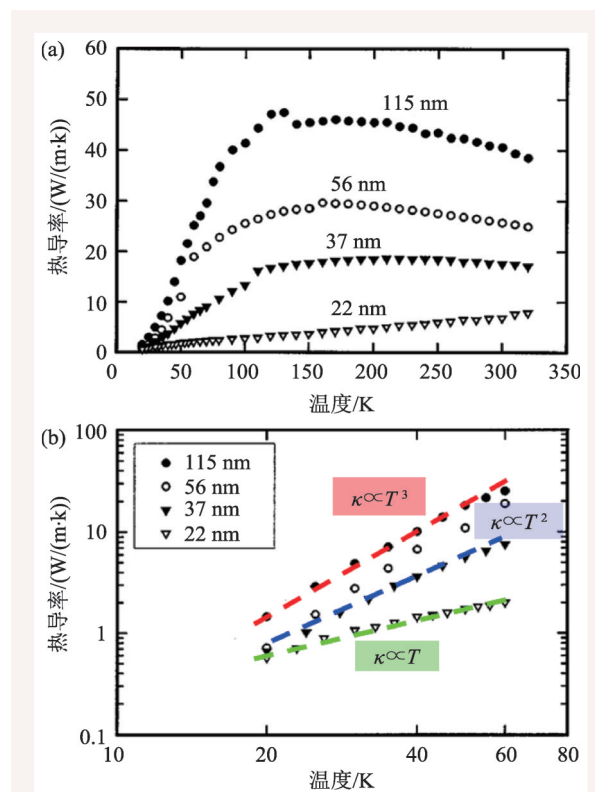


图2 (a)不同直径硅纳米线热导率随温度的依赖曲线；(b)低温下，热导率的对数坐标图， T^3 、 T^2 、 T 曲线作为参考比较^[11]

图2(b)所示,对直径为115 nm和56 nm的硅纳米线,低温区的热导率仍然与温度的三次方成正比($\kappa \propto T^3$),然而随着纳米线直径降低到37 nm,热导率与温度平方成正比($\kappa \propto T^2$),当直径为22 nm时,热导率与温度成正比($\kappa \propto T$)。这是因为在小直径纳米线中,限域效应改变了声子振动模式,相应改变了晶格比热随温度的依赖关系,导致了这个新奇效应的出现。因此在直径小于50 nm的纳米线中,严格讲,不能再采用体硅材料的晶格动力学参数。

与碳纳米管类似,硅纳米线中也存在显著的尺寸效应。2010年, Yang、Zhang和Li通过非平衡分子动力学模拟^[12],证实了长达微米的硅纳米线热导率的尺寸依赖效应。分子动力学模拟结果揭示,在所研究的长度范围内(小于1.1 μm),硅纳米线的热导率随着长度而不断增加($\kappa \propto L^\beta$),并没有收敛到一个常数值。值得关注的是,当硅纳米线长度小于60 nm时,热导率与长度呈现线性相关($\beta=1$)。然而,对于更长的硅纳米线,其增长指数却减小到0.27。60 nm这一临界长度,与其

他独立研究所预测的硅纳米线中的声子平均自由程基本一致。因此当硅纳米线的长度低于声子平均自由程时,声子与声子的散射可以忽略不计,声子在硅纳米线中基本是弹道运输($\beta=1$)。而当硅纳米线长度大于声子平均自由程时,声子与声子间的散射对热导率起主要作用。但是和三维体材料不同,单独的声子与声子间散射并不能在一维硅纳米线中导致扩散运输,因而体系中声子呈现超扩散运输($\beta \approx 0.3-0.4$)。这种反常扩散方式也导致了随尺寸增大而发散的热导率。

除长度效应,硅纳米线热导率也随横截面积、晶向、界面、缺陷、表面吸附特别是表面无定形化而改变。上述这些调制热导率的方法,主要基于非相干机制,使得声子失去相互间的相干性。那么,能否利用声子的相干性来有效调节热导率呢? Chen、Zhang和Li在Ge/Si同轴纳米线给出了证明^[13]。在分子动力学计算中,热流自关联函数是常用的物理量,也能反映声子的相干性。他们研究发现,硅纳米线和硅纳米管中的热流自关联函数在起初阶段会经历一个迅速的衰减,随后

是一个缓慢衰减至零的过程。这是平衡态分子动力学计算模拟中标准的热流自关联函数曲线。然而在Ge/Si同轴纳米线中,热流自关联函数在长时间后并没有逐渐衰减至零,而出现周期振荡过程(图3(a))。归一化热流自关联函数的傅里叶变换结果显示,周期性振荡的频率为 f_0 ,在主峰频率之上,还有频率为 $\sqrt{2}f_0$ 、 $2f_0$ 、 $\sqrt{5}f_0$ 等一系列小峰出现。作为对比,在硅纳米线热流自关联函数中则没有这些振荡出现。这是由于在Ge/Si同轴纳米线中,同一横截面上的轴、壳处声速不同,导

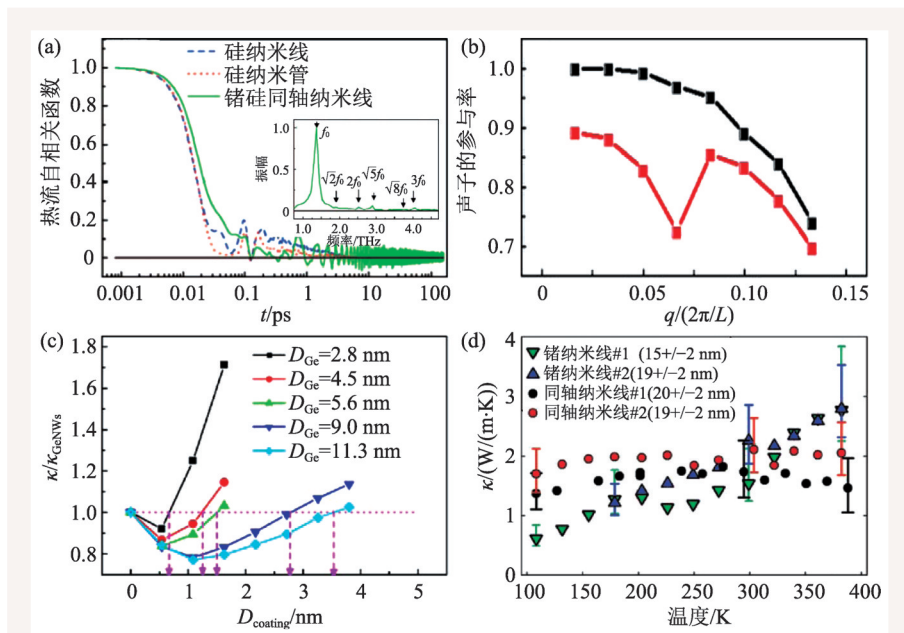


图3 (a)硅纳米线、硅纳米管和 Ge/Si 同轴纳米线的热流自相关函数随时间的变化; (b)布里渊区中心附近 Ge 纳米线(黑色)和 Ge/Si 同轴纳米线(红色)纵波声子的参与率; (c)归一化热导率与不同包覆厚度的关系,各不同横截面尺寸的 Ge 纳米线热导率作为相应归一化参量; (d)实验测量的锗纳米线和 Ge/Si 同轴纳米线的热导率^[13-15]

致靠近界面的原子横向振动与轴向振动产生耦合。当轴向(纵向)声子的频率与横向的本征频率一致时,会导致类似共振的现象发生。此时这个频率的轴向振动能量转为横向方向,从而会影响轴向的声子输运。

之后,Chen、Zhang和Li又建立了Ge/Si核壳同轴纳米线中相干共振和热导率降低的直接联系^[14]。如图3(b)所示,由于纵向声学声子(LA)与横向振动的耦合诱发的共振效应,包覆了Si的Ge纳米线(红线)中纵波声子的参与率(participate ratio)明显低于纯Ge纳米线(黑线)中的声子参与率。更加值得注意的是在低频处,红线局部的一个明显下降表明,相干共振带来的低频声子的局域化发生在布里渊区中心附近。而从图3(c)中可以看出当Ge/Si同轴纳米线的壳的厚度低于临界值时,Ge/Si同轴纳米线的热导率比Ge纳米线低。值得强调的是,体硅材料的室温热导率大约是 $140\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,而体锗的室温热导率是 $60\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。因此,同轴结构能够通过低热导率材料表面包覆高热导率材料来降低低热导率材料的热导率。这是非相干声子散射机制所无法达到的。在同轴纳米线中的声子相干性引起的热导率反常降低得到了实验的直接证明。加州大学圣地亚哥分校的Renkun Chen和Jie Xiang研究组实验制备了同轴纳米线^[15],测量了其热导率并和纯锗纳米线进行比较。如图3(d)所示,实验结果直接验证了同轴纳米线结构确实能有效降低热导率。

4 石墨烯热传导性质

自2004年曼彻斯特大学Andre Geim和Konstantin Novoselov从石墨中成功剥离出单原子层的石墨烯(graphene),二维材料因其独特的光、电、力学以及化学特性,引起了科学界及工业界极大的研究兴趣。近些年一些其他的二维层状材料,如二硫化钼(MoS_2)、黑磷(black phosphorene)、硼烯(borophene)等也展现了各自的独特的物理化学性质。这些二维晶体材料的导热性能也在科学研究的各个领域引起了越来越多的关注^[16, 17]。这里我们以石墨烯为重点,介绍二维材料热传导中的独特性质。

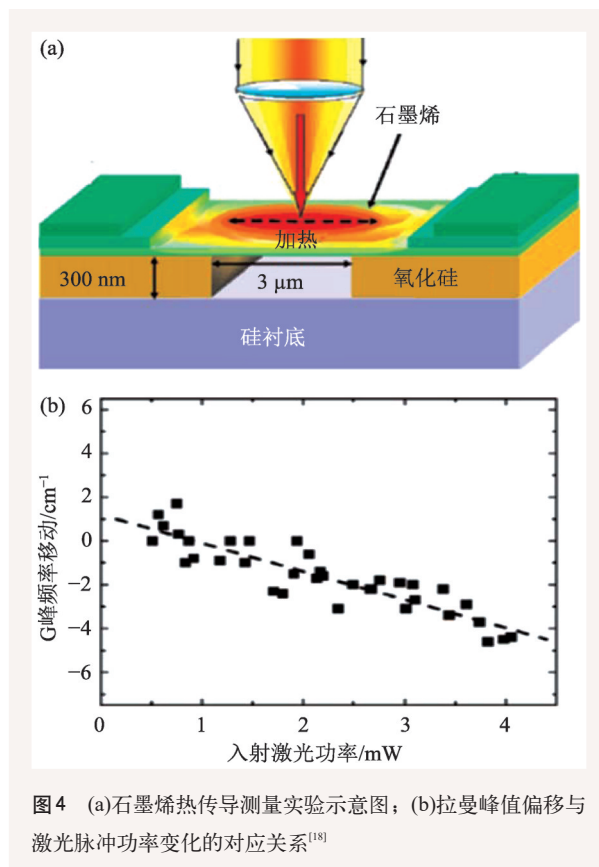


图4 (a)石墨烯热传导测量实验示意图;(b)拉曼峰值偏移与激光脉冲功率变化的对应关系^[18]

石墨烯是由碳原子组成的单原子厚度的二维晶体,由碳—碳原子通过 sp^2 杂化方式互相键合形成蜂窝状晶格网络。石墨烯可以通过不同方式的卷曲/堆积得到富勒烯、碳纳米管,或者石墨,因此石墨烯被视为构筑其他碳结构的基石。在石墨烯中,每个碳原子通过 s 、 p_x 、 p_y 轨道的电子与其他相邻的三个碳原子形成很强的 σ 键,这种独特的稳定结构使石墨烯具有极高的力学强度。在电学性质方面,石墨烯是一种零带隙的二维材料,其价带和导带相交于一点(狄拉克点),表现出许多新奇的物理性质,包括室温量子霍尔效应、弹道输运、高电子迁移率等。

2008年,加州大学河滨分校的Balandin等人通过光热拉曼技术对石墨烯的热特性进行了实验研究^[18]。如图4(a)所示,在光热拉曼热导率测量中,单层石墨烯在两个电极间悬空放置,一束激光用来改变石墨烯的温度,另一束用来测量因温度变化引起的拉曼峰位置的移动。在合理假设情况下,拉曼峰值处的频率值随样品的温度而近似呈线性变化: $\omega = \omega_0 + \chi T$ 。石墨烯片的热导率可

以由下式推出：

$$\kappa = \chi \left(\frac{L}{2hW} \right) \left(\frac{\delta\omega}{\delta P} \right)^{-1}, \quad (3)$$

这里 L 、 h 、 W 分别是石墨烯样品的长度、厚度和宽度。 $\delta\omega/\delta P$ 是拉曼峰频率随入射激光脉冲功率的变化速率。如图 4(b) 所示，实验中观察到 G 峰频率的移动与入射激光脉冲的功率呈线性关系，其斜率值即为 $\delta\omega/\delta P$ 。在室温下，石墨烯的热导率 κ 值大于 $3000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，超过了块体石墨热导率的极限值。此外，基于微加工技术的热桥法也实验验证了石墨烯的超高热导率^[17]。

在几个代表性的实验中，不同制备方法及测量手段测得的石墨烯样品的热导率值存在很大差异，在 $1100 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 到 $5000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的范围内变化，具体的细节可参考文献[18, 19]。这是由于样品质量的差异以及采用不同的测量手段，导致实验测量值有着较大的差别。严格讲，由于石墨烯与衬底间的接触热导提供了额外的导热通道，其影响虽然可以通过一定的方法加以剥离，但增大了实验测量的不确定度。因此在热传导实验中，应该尽量将样品悬空，虽然这会显著增加实验的难度。此外，在化学气相沉积制备的石墨烯中，多晶相是很难避免的。当两部分石墨烯取向不同时，会形成晶界(grain boundary)。声子通过晶界时，由于晶界引起声子散射，多晶石墨烯的热导率可比单晶石墨烯的热导率低 1—2 个数量级。

金刚石和石墨是由碳原子构成的常见的体材

料，都具有高热导率。那么石墨烯表现出来的高热导率是否和金刚石、石墨中的高热导率来源类似？是否因其二维结构而具有本质上的不同呢？图 5(a) 清楚地给出了多层石墨烯(FLG)的热导率 κ 与层数 n 的关系。这是通过光热拉曼实验测量的结果^[20]。如图 5(a) 所示，多层石墨烯的热导率随着层数 n 的增加而减小，然后逐渐接近一极限值，即体石墨材料的热导率。尤其当层数从一层变到两层时，热导率会急速减小，当层数 $n > 2$ 时热导率降低的速度会变小。这个效应可以通过二维晶体的声子散射来理解。当多层石墨烯的层数变厚时，声子的色散关系也随之变化，并且有了更多的有助于声子散射的相空间状态，从而导致了热导率的减小。此外，单层石墨烯结构也引入了独特的声子散射选择定则。单层石墨烯具有 3 个声学支(acoustic phonon)和 3 个光学支(optical phonon)，包括：平面内纵向声学声子(longitudinal acoustic, LA)和光学声子(longitudinal optical, LO)；平面内横向声学声子(transverse acoustic, TA)和光学声子(transverse optical, TO)；以及垂直平面方向的声学声子(out-of-plane acoustic, ZA)和光学声子(out-of-plane optical, ZO)。纵向的长波声子 LA 所对应的原子的移动和波的传播方向一致，所以也可称为压缩波；横向的长波声子 TA 所对应的原子的移动垂直于波的传播方向，所以也可称为剪切波；长波声子 ZA 所对应的原子的移动方向垂直于石墨烯平面，所以也可称为弯曲

波(flexural phonon)。在 Γ 点附近，ZA 声子的群速度接近零，通常认为对热导率的贡献很小。但是从另一方面，对沿 x — y 平面放置的单原子厚度的理想石墨烯，由于平面对称性，其哈密顿量具有沿 z 轴的不变性。这导致了只有偶数个数的 ZA 声子参与的散射过程可以存在。例如，虽然涉及 ZA 声子的散射过程有 12 种，但根据选择定

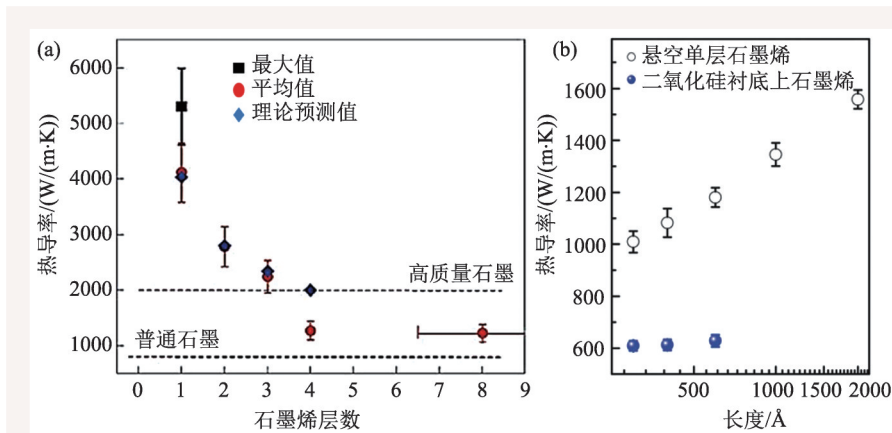


图 5 (a) 多层石墨烯的热导率与石墨烯层数间的依赖关系；(b) 衬底对石墨烯热导率尺寸效应的影响^[20, 21]

则, 只有以下4种情况可以发生: $ZA+ZA \leftrightarrow LA$, $ZA+ZA \leftrightarrow TA$, $LA+ZA \leftrightarrow ZA$, 以及 $TA+ZA \leftrightarrow ZA$, 而其他奇数次 ZA 声子参与的散射过程, 例如 $ZA+ZA \leftrightarrow ZA$, $ZA+LA \leftrightarrow TA$, $LA+TA \leftrightarrow ZA$, 根本无法发生。这导致在单层石墨烯中 ZA 声子的弛豫时间显著提高, 从而对热导率起重要贡献。这就是为什么从单层到双层, 石墨烯的热导率会有一个急剧的下降现象。在实际应用中, 衬底以及温度效应产生的表面起伏都会引起平面反演对称性的破坏, 从而导致 ZA 声子经历更多的散射过程, 降低其对热导率的贡献。

层数的变化不但改变石墨烯的热导率, 还改变了热导率随尺寸的变化关系^[21]。图 5(b) 的分子动力学结果显示, 对悬空的单层石墨烯, 其热导率随长度增加而增加, 表现出显著的尺寸效应。然而当石墨烯置于二氧化硅衬底上后, 原有的长度效应消失, 石墨烯的热导率表现为一个与长度无关的常数。此外, 置于衬底上的石墨烯的热导率大幅降低。例如长度为 30 nm 时, 悬空石墨烯的热导率约为 1000 W/(m·K), 而置于二氧化硅衬底上的石墨烯的热导率则仅为 600 W/(m·K), 引起了 40% 的降低。

除去理想二维无限大模型, 石墨烯也可以被切割形成纳米条带结构。和一维纳米材料类似, 石墨烯纳米条带的尺寸对声子输运机制也存在显著效果。石墨烯纳米条带的宽度通常是几纳米到几十纳米, 长度从几十纳米到几个微米不等。图 6 给出了石墨烯纳米条带热导率随条带宽度的变化^[22, 23]。首先, 虽然石墨烯的热导率可以达到数千 W/(m·K), 石墨烯纳米条带的热导率有大幅降低。这主要是因为条带宽度变窄后边界散射增强所导致的。其中 zigzag 型纳米条带的热导率要高于相应的 armchair 型纳米条带, 表现出两种不同的边界对声子的散射强度不同。随着纳米条带宽度的增加, 由边界散射决定的声子

弛豫时间增加, 使得热导率随宽度相应增加。相比于二维石墨烯平面, 石墨烯纳米条带中的热导(thermal conductance)及热导率(thermal conductivity)都具有显著的各向异性。图 6(b) 中纵坐标是石墨烯 zigzag 纳米条带与 armchair 纳米条带热导的比值减 1。对固定长度的石墨烯纳米条带, 随宽度增加, 热导的各向异性比值显著降低, 表现出明显的尺寸效应。

在实验上, 石墨烯纳米条带的宽度可以低至几个纳米甚至更小。在如此小的尺寸范围内, 声子振动本征态与理想二维石墨烯相比, 发生了很大的改变。因此石墨烯纳米条带还是研究量子限域效应的理想平台^[24, 25]。Xu 等人系统研究了石墨烯量子点的声子输运特性^[25], 发现其量子热导主要由最小宽度的尺寸决定, 而与量子点的具体形状关系不大。此外, 其量子电导对石墨烯量子点形状的依赖关系与量子热导正好相反。这一重要的发现丰富了人们对量子输运的认识。此研究还对基于石墨烯的热电能源器件的发展提供了新的途径与思路。虽然石墨烯具备超高电导率及 Seebeck 系数^[26], 其超高热导率限制了在热电领域的应用。而 Xu 等人的工作^[25]指出可以应用特定石墨烯量子点结构来显著降低声子热导并保持高电导, 使得石墨烯量子点有望具备更高的热电转化效率。

在二维材料中, 应力不可避免地存在着^[27]。例如石墨烯在金属衬底上的生长反应是在高温下进行。而反应完成后降温到室温时, 由于石墨烯和衬底材料具有不同的热膨胀系数, 自然会引入平面内的应力。拉伸应变可以显著降低石墨烯及

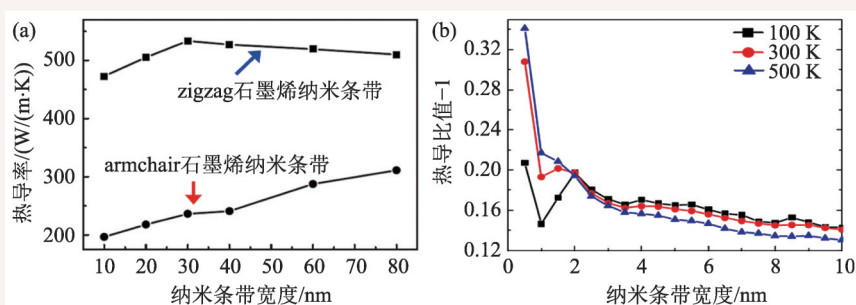


图6 (a)石墨烯纳米带热导率对宽度的依赖关系, 纳米带的长度固定为 11 nm; (b)石墨烯纳米带热导(thermal conductance)的各向异性^[22, 23]

石墨烯纳米条带的热导率。这主要是因为拉伸应变导致了声子模式的软化,即增加了非线性效应,从而降低了声子的弛豫时间。此外,拉伸应力也具有降低声子群速度的作用。这就是拉伸应力导致石墨烯热导率大幅度降低的原因。

除应力效应外,在真实材料中通常会存在各种缺陷,其中空位是一种常见的缺陷形式。空位会改变晶格振动性质,从而改变热导率。通常认为空位引入两种声子散射机制。其一是由于质量缺失和键的断裂引起的声子散射;其二是空位附近原子化学键键序变化引起的声子散射。在三维材料中,第一种散射的强度远远高于第二种,故而在对体材料的研究中,只需要考虑质量缺失对热导率的影响。应用键序理论,Xie等人发展了对空位附近化学键强度的解析计算方法,进而详细研究了空位声子散射随维度的变化^[28]。理论研究发现,虽然在三维体材料中因质量缺失引起的声子散射强度比键序变化引起的散射强度高三个数量级,在二维材料中,键序变化引起的声子散射强度反而高于质量缺失导致的声子散射强度,可达到后者的10倍左右,因而对热导率的变化起到重要影响。这揭示了二维材料热传导与三维体材料的又一个不同之处。此外,Huang等人系统研究了线缺陷对石墨烯热导的影响^[29],发现随线缺陷取向的改变,可以有效调制石墨烯材料的热导,最低值可达到理想石墨烯热导的50%。进一步的理论分析表明线缺陷的引入可以降低声子群速度,同时加强声子—缺陷散射,从而显著降低热导。

石墨烯的超高热导率,使得其成为理想的热界面填充材料(thermal interfacial materials, TIM)。传统的热界面填充材料主要是以聚合物作为基础混入导热性能较高的金属颗粒材料,比如银颗粒。在这些热界面填充材料中,添加的金属材料所占的体积比需要高达50%才能使整体的热导率在室温条件下达到1—5 W/(m·K)。由于石墨烯具有优异的导热性能,基于石墨烯的复合热界面填充材料成为近年来的研究热点。最近,Dai等人研制的石墨烯—碳化硅复合材料,热导率达到了

17.6 W/(m·K),从而可以显著提高电子器件的散热效率^[30]。石墨烯的超高热导率也使得其在热流控制领域得以一展身手。基于非对称石墨烯结构的热二极管已经在实验上初步实现^[31, 32]。

5 其他二维材料的热传导性质

继石墨烯后,二硫化钼(MoS₂)、黑磷(black phosphorene)和硼烯(borophene)等也是目前的研究热点。与单原子层石墨烯不同,二硫化钼具有类似三明治结构,即中间Mo原子是6配位,上下两层S原子是稳定的3配位。相比于超强的碳—碳共价键,Mo—S键强度较弱,这种三明治结构也带来更多的非线性效应,因此导致单层二硫化钼的声子平均自由程约为20 nm,比石墨烯的声子平均自由程低两个量级^[33]。几个代表性实验测量得到的单层/多层二硫化钼的热导率,从几W/(m·K)到数十W/(m·K),远低于石墨烯热导率。和石墨烯不同,低频声子和高频声子对二硫化钼热导率的贡献都有明显降低^[34]。作为半导体材料,二硫化钼是二维场效应晶体管的主要候选材料之一,而其具备的低导热特性是在纳米信息器件实际应用中需要考量的重要因素。但另一方面,单层二硫化钼的极低热导率使得其在纳米热电功能器件方面有广阔的应用前景。

磷烯(phosphorene)可以通过剥离法从块状黑磷中获得,具有重要的基础研究价值和广阔应用前景。单层黑磷是直接能隙半导体,同时具有高的电子迁移率和开/关比。因此在光电器件领域(例如光电传感器)有重要的应用前景。与石墨烯及二硫化钼不同,磷烯热传导性质最独特的地方是其中的各向异性。在磷烯中,由其特殊的晶格结构决定,沿zigzag方向的声子的群速度明显高过armchair方向的声子群速度,表现出显著的各向异性。此外,与zigzag方向相比,沿armchair方向的光学支声子也更加平直^[35]。这些晶体结构的各向异性导致声子热传导性质随方向不同而有很大的区别。在弹道输运情况下,沿zigzag方向的热导是armchair方向热导的1.4倍^[36]。在包括声

子间非弹性散射的影响后,在扩散运输的情况下,zigzag方向的室温热导率为armchair方向的2—5倍,进一步明确了磷烯热导率独特的方向依赖性^[37-40]。

在不同维度下的碳基材料,如金刚石(三维)、石墨烯(二维)、碳纳米管(一维)都具有超高热传导性质。通常认为这是由于强的碳—碳键、高原子密度以及轻原子质量导致的。那么,接下来自然而然地有一个问题,是否有其他二维材料,其热传导性能可以超过石墨烯?近年的理论工作证明单层

硼烯的热传导性能在弹道极限下可以超过石墨烯^[41-43]。图7(a)是代表性的单层硼烯,即六角结构硼烯(hexagonal borophene)。结合第一性原理计算和非平衡格林函数计算,Zhou等人研究了六角结构硼烯的量子热导。非平衡格林函数是研究介观体系量子运输的重要理论工具,关于这个方法的详细介绍可参考文献[44,45]。如图7(b)所示,此硼烯结构具有显著的各向异性的热导,并且X方向室温热导远高于石墨烯。然而硼原子间的键能弱于石墨烯中的碳碳键,并且硼烯的原子密度也低于石墨烯,这说明硼烯中的高热导是由新的物理机制产生的。图7(c)给出了硼烯及石墨烯中的声子透射谱。在低频范围内,硼烯X方向及Y方向的声子透射谱相似。然而在高频区间,Y方向声子透射谱接近于零,而X方向声子透射谱出现平台现象。值得强调的是,类似的声子透射谱平台是理想一维声子沟道的特征,此前只在碳纳米管中出现。这说明虽然硼烯为二维材料,其高频声子具有一维运输的特征,而低频声子仍然是二维运输。因此对X方向的高频声子,横向的声子

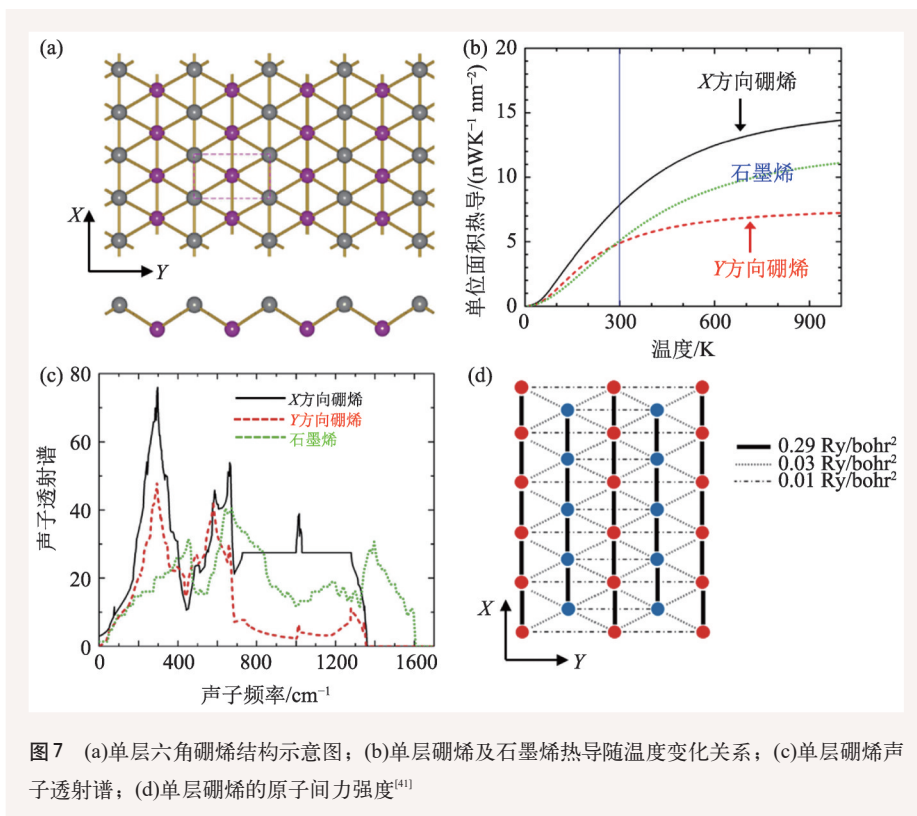


图7 (a)单层六角硼烯结构示意图;(b)单层硼烯及石墨烯热导随温度变化关系;(c)单层硼烯声子透射谱;(d)单层硼烯的原子间力强度^[41]

关联消失,导致高声子透射谱,从而产生高的声子热导。进一步的第一性原理计算发现,对二维硼烯,其沿X方向的键强是Y方向的30倍。因此,硼烯可以近似认为是沿X方向的一维原子链通过相对较弱的横向耦合构成的准一维体系。这显示硼烯是研究低维体系热传导,特别是从一维到二维尺度热传导特性转变的理想材料体系。

6 结束语

本文总结了纳米材料热传导中的一些新奇物理效应,以及近年来该领域中一些热点研究方向和材料体系。在低维体系中,由于量子限域效应,声子的量子态与三维材料相比有很大的区别,导致其热传导行为出现许多独特的性质,例如在一维、二维纳米材料中出现的显著的尺寸效应,声子相干性及对热传导的反常影响等。与量子材料的电子、光子性质的研究相比,人们对声子性质的理解还相对欠缺。这一方面是源于声子是集体激发的准粒子,因此更具复杂性。另一方

面是相关实验的难度限制了此学科的发展。近年来,中国科学家在纳米材料热传导的理论及计算模拟研究方面获得了一系列的卓越成就,已成为国际上这一领域的重要研究力量。对这些材料的研究,不仅对于微纳米功能器件温度控制、可再生能源等应用领域有着重要意义,也可以加深人们对不同能量载流子的输运及相互作用的理解,促进凝聚态物理、材料物理、半导体物理等相关学科的发展,进而对未来的科技、经济乃至社会生产力的发展产生重要的影响。

参考文献

- [1] 顾秉林,王喜坤. 固体物理学. 清华大学出版社,1989
- [2] 黄昆 著,韩汝琦 改编. 固体物理学. 高等教育出版社,1988
- [3] Huang K, Zhu B F. Phys. Rev. B, 1988, 38:2183
- [4] 朱邦芬. 中国科学院院刊,1997,4:287
- [5] 陶文铨. 传热与流动问题的多尺度数值模拟:方法与应用. 科学出版社,2009
- [6] 段文晖,张刚. 纳米材料热传导. 科学出版社,2017
- [7] Zhang G, Li B W. J. Chem. Phys., 2005, 123:114714
- [8] Chang C W, Okawa D, Garcia H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101:075903
- [9] Zhang G, Li B W. J. Chem. Phys., 2005, 123:014705
- [10] Volz S, Chen G. Appl. Phys. Lett., 1999, 75:2056
- [11] Li D, Wu Y, Kim P *et al.* Appl. Phys. Lett., 2003, 83:2934
- [12] Yang N, Zhang G, Li B W. Nano Today, 2010, 5:85
- [13] Chen J, Zhang G, Li B W. J. Chem. Phys., 2011, 135:104508
- [14] Chen J, Zhang G, Li B W. Nano Lett., 2012, 12:2826
- [15] Matthew W, Chen Zack C Y, Edward D *et al.* Nano Lett., 2011, 11:5507
- [16] Zhang G, Zhang Y W. Chin. Phys. B, 2017, 26:034401
- [17] Gu X K, Wei Y J, Yin X B *et al.* Rev. Mod. Phys., 2018, 90:041002
- [18] Balandin A A, Ghosh S, Bao W *et al.* Nano Lett., 2008, 8:902
- [19] Sadeghi M M, Pettes M T, Shi L *et al.* Solid State Commun., 2012, 152:1321
- [20] Ghosh S, Bao W, Nika D L *et al.* Nat. Mater., 2010, 9:555
- [21] Chen J, Zhang G, Li B. Nanoscale, 2013, 5:532
- [22] Guo Z X, Zhang D, Gong X G. Appl. Phys. Lett., 2009, 95:163103
- [23] Xu Y, Chen X, Gu B L *et al.* Appl. Phys. Lett., 2009, 95:233116
- [24] Chen X B, Xu Y, Zou X L *et al.* Phys. Rev. B, 2013, 87:085427
- [25] Xu Y, Chen X B, Wang J S *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 81:195425
- [26] Xu Y, Li Z Y, Duan W H. Small, 2014, 10:2182
- [27] Zhang G, Zhang Y W. Mechanics of Materials, 2015, 91:382
- [28] Xie G F, Shen Y L, Wei X L *et al.* Sci. Rep., 2014, 4:5085
- [29] Huang H Q, Xu Y, Zou X L *et al.* Phys. Rev. B, 2013, 87:205415
- [30] Dai W, Lv L, Lu J B *et al.* ACS Nano, 2019, 13(2):1547
- [31] Tian H, Xie D, Yang Y *et al.* Sci. Rep., 2012, 2:523
- [32] Wang H D, Hu S Q, Takahashi K *et al.* Nat. Commun., 2017, 8:15843
- [33] Cai Y Q, Lan J H, Zhang G *et al.* Phys. Rev. B, 2014, 89:035438
- [34] Wei X L, Wang Y C, Shen Y L *et al.* Appl. Phys. Lett., 2014, 105:103902
- [35] Cai Y Q, Ke Q Q, Zhang G *et al.* Adv. Funct. Mater., 2015, 25:2230
- [36] Ong Z Y, Cai Y Q, Zhang G *et al.* J. Phys. Chem. C, 2014, 118:25272
- [37] Qin G Z, Yan Q B, Qin Z Z *et al.* Sci. Rep., 2014, 4:6946
- [38] Xu W, Zhu L Y, Cai Y Q *et al.* J. Appl. Phys., 2015, 117:214308
- [39] Sangwook L, Yang F, Joonki S *et al.* Nat. Commun., 2015, 6:8573
- [40] Brandon S, Bjorn V, Jesús C *et al.* Adv. Mater., 2017, 29:1603756
- [41] Zhou H B, Cai Y Q, Zhang G *et al.* NPJ 2D Mater. Appl., 2017, 1:14
- [42] Li D F, He J, Ding G Q *et al.* Adv. Funct. Mater., 2018, 28:1801685
- [43] He J, Li D F, Ying Y *et al.* NPJ Comput. Mater., 2019, 5:47
- [44] Chen X B, Liu Y Z, Duan W H. Small Methods, 2018, 2(6):1700343
- [45] Bao H, Chen J, Gu X *et al.* ES Energy Environ., 2018, 1:16

读者和编者

《物理》有奖征集 封面素材

为充分体现物理科学的独特之美,本刊编辑部欢迎广大读者和作者踊跃投稿与物理学相关的封面素材。要求图片清晰,色泽饱满,富有较强的视觉冲击力和很好的物理科学内涵。

一经选用,均有稿酬并赠阅该年度《物理》杂志。

请将封面素材以附件形式发至: physics@iphy.ac.cn; 联系电话: 010-82649029。

《物理》编辑部

中国专业的 光学元件 与光学设备系统集成商

欧普特科技

WWW.GOLDWAY.COM.CN

