



國立臺灣大學工學院機械工程學系

碩士論文

Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

以平衡分子動力學研究石墨烯與
石墨烯奈米網格之熱傳性質

An Investigation of Thermal Conductivity of Graphene
and Graphene Nanomesh in use of the Equilibrium
Molecular Dynamics Simulation

廖浩羽

Hao-Yu Liao

指導教授：黃美嬌 博士

Advisor: Mei-Jiau Huang, Ph.D.

中華民國 112 年 1 月

Jan, 2023

致謝



本論文的完成，首先要感謝指導教授黃美嬌老師，在我碩士的修業期間，非常感謝老師即使忙碌也總是殷切指導、給予精準的指點，讓研究上的瓶頸能夠順利突破。除了研究上的指導，老師也總不厭其煩叮嚀學生做研究要用更謹慎的態度去對待所有問題，讓我在各方面都受益良多，往後的日子都會銘記老師對於研究的堅持與毅力，持續精進自己的能力，在此致上最誠摯的感謝。

感謝本論文的口試委員呂明璋教授、許麗教授與楊天祥教授在百忙之中撥空參加論文口試，並給予寶貴意見，各方觀點都令我受益匪淺，也使本論文更加完整。

感謝研究室的學長沛耕、泓諭、友榕、君儒和紹文，剛加入研究室時的環境總是友善、輕鬆，幫助我快速熟悉碩班生活，尤其是君儒讓我能快速上手研究主題，並總是耐心解答我在研究上的困惑。感謝舫儀、潔茵一同修課時的幫助，也感謝後來加入的孟凡學長、君翰、昱豪、士昕、皓南、皓展和佑君，很榮幸能夠在研究室遇到大家，彼此砥礪、互相學習。

最後感謝我的家人、朋友們在修業期間給予的鼓勵，讓我充滿動力面對挑戰，也因為家人的支持，讓我能心無旁騖完成碩士學位。



中文摘要

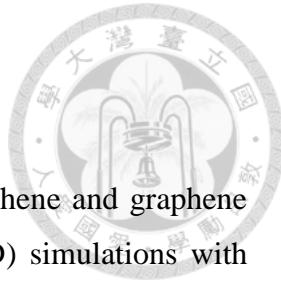
本論文以平衡分子動力學模擬方法，研究單層石墨烯與石墨烯奈米網格的熱傳性質。一方面探討系統尺寸與溫度對石墨烯熱傳導係數之影響，也研究孔隙相關幾何參數對石墨烯奈米網格(GNM)熱傳導係數之影響，另一方面探索熱整流效應是否存在於石墨烯與石墨烯奈米網格兩種材料組合而成的系統。模擬採用最佳化特索夫(Opt. Tersoff)勢能函數來描述原子之間的作用力。

本文首先以平衡分子動力學模擬單層石墨烯的色散關係與態密度，並與實驗、模擬之文獻結果比較，確認設置的正確性。接著搭配 Green-Kubo 理論計算單層石墨烯的熱傳導係數，進行尺寸效應與溫度相性的分析。尺寸效應模擬於 300K 下進行，模擬結果顯示當單層石墨烯的尺寸變大的時候，熱傳導係數大約呈指數下降，並且觀察到在系統尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 以上時達到收斂。溫度相依性模擬則是在 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的尺寸下，計算溫度在 100K 到 400K 間的熱傳導係數，發現隨著溫度的提升，熱傳導係數劇烈下降。在石墨烯奈米網格模擬中，觀察六個不同孔隙設定之熱傳導係數與諸幾何參數的關係，發現與石墨烯奈米網格之熱傳導係數最相關的參數為孔隙之頸寬，且兩者呈現線性正相關。另外，當頸寬越小，熱傳導係數對溫度的敏感性越弱，在頸寬為 2nm 時，熱傳導係數幾乎不隨溫度改變。

最後，在得到石墨烯與石墨烯奈米網格熱傳導係數的溫度相依性之後，進一步透過熱擴散方程式探討由石墨烯與石墨烯奈米網格組成之系統的熱整流效應，討論平均溫度、溫差、長度比、熱傳導係數的溫度相依性等因素對熱整流效應之影響。根據結果，歸納可能提升熱整流係數的方向。

關鍵字： 平衡分子動力學、晶格熱傳導係數、石墨烯、石墨烯奈米網格，熱整流現象

Abstract



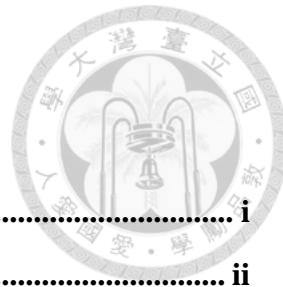
In this study, we investigated the thermal conductivity of graphene and graphene nanomesh (GNM) in use of equilibrium molecular dynamic (EMD) simulations with optimized Tersoff potential. The effect size and temperature dependence were inspected. Besides, the correlations of the thermal conductivity with the geometric parameters of nanoholes on GNM were also explored. Finally, we examined if the thermal rectification exists in the system composed of Graphene and GNM.

We first validated our simulation setup by comparing the calculated phonon dispersion relation and density of states with those in the literature, including experimental and MD measurements. Then, we investigated the size effect on the graphene thermal conductivity at 300K. The thermal conductivity decreases exponentially with increasing system size and converges as the system size is about $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$. By fixing the film size at $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$, we found the thermal conductivity of graphene decreases rapidly with increasing temperature while that of GNMs is much less sensitive to temperature. Among the geometric parameters of nanoholes, the neck width affects mostly. The GNM thermal conductivity decreases approximately linearly with decreasing neck width. Moreover, the smaller the neck width, the weaker the temperature dependence becomes. For those GNMs with neck width of 2nm, the temperature dependence almost completely disappears.

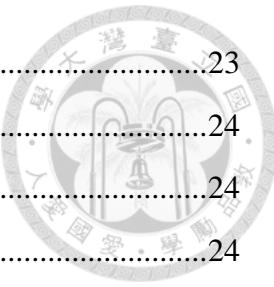
Based on the obtained temperature-dependent thermal conductivities of graphene films and GNMs, we finally investigated the thermal rectification phenomenon in nanoribbons composed of Graphene and GNM by solving the heat diffusion equation. The effects of the mean temperature, temperature difference, length ratio and temperature dependence of GNMs on the intensity of thermal rectification were studied. According to the results, we summary some possible directions useful for promoting thermal rectification.

Keywords : Equilibrium Molecular Dynamics, Thermal Conductivity, Graphene, Graphene NanoMesh, Thermal Rectification

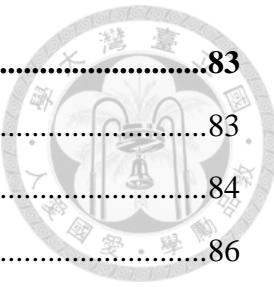
目錄



致謝	i
中文摘要	ii
Abstract	iii
目錄	iv
表目錄	vii
圖目錄	viii
第 1 章 緒論	1
1.1 研究背景	1
1.2 文獻回顧	1
1.2.1 實驗量測	2
1.2.2 分子動力學模擬	4
1.2.3 热整流效應	9
1.3 研究動機與目的	11
1.4 分子動力學模擬軟體介紹	12
1.5 論文架構	12
第 2 章 平衡分子動力學理論與數值方法	13
2.1 晶體結構	13
2.2 勢能函數	15
2.2.1 Opt. Tersoff 勢能函數	15
2.3 初始與邊界條件	17
2.3.2 初始位置與速度	17
2.3.3 週期性邊界條件	18
2.4 運動方程式	19
2.5 控溫控壓	20
2.5.1 溫度控制	20
2.5.2 壓力控制	21
2.6 聲子頻譜	23



2.6.1	聲子色散關係	23
2.6.2	態密度	24
2.7	熱傳導係數	24
2.7.1	Green-Kubo 理論	24
2.7.2	數值積分 Green-Kubo 公式	25
第 3 章	完美單層石墨烯	27
3.1	模擬時步大小選取	27
3.1.1	原子振動特徵時間	27
3.1.2	時步大小測試	28
3.2	薄膜變形分析	31
3.3	穩態判斷	39
3.4	聲子色散關係與態密度	43
3.4.1	聲子色散關係	43
3.4.2	態密度	46
3.5	熱傳導係數	48
3.5.1	熱流自相關函數	48
3.5.2	誤差分析	51
3.5.3	尺寸效應	52
3.5.4	態密度分析	57
3.6	溫度相依性	58
第 4 章	石墨烯奈米網格	64
4.1	有孔隙石墨烯模擬系統	64
4.2	穩態判斷	65
4.3	熱傳導係數	69
4.3.1	尺寸效應	69
4.3.2	孔隙設置與熱傳導係數	72
4.3.3	態密度分析	77
4.3.4	薄膜變形分析	78
4.4	溫度相依性	80



第 5 章	熱整流效應	83
5.1	一維穩態熱擴散方程式	83
5.2	熱整流係數	84
5.2.1	平均溫度	86
5.2.2	GS 及 GNM 區域長度占比	88
5.2.3	溫差	89
第 6 章	結論與未來展望	91
6.1	結論	91
6.1.1	完美單層石墨烯	91
6.1.2	石墨烯奈米網格	92
6.1.3	熱整流效應	92
6.2	未來展望	93
附錄 A	非平衡分子動力學模擬	94
A.1	石墨烯奈米帶	94
A.2	熱傳導係數	94
A.2.1	Langevin 控溫法	95
A.2.2	Nose-Hoover 控溫法(NH)	100
參考文獻	107

表目錄



表 1.1	單層石墨烯(Graphene sheet, GS)之熱傳導係數實驗文獻.....	3
表 1.2	石墨烯奈米網格(Graphene nanomesh, GNM)之熱傳導係數實驗文獻.....	4
表 1.3	使用平衡分子動力學模擬之文獻	7
表 1.4	使用非平衡分子動力學模擬之文獻	8
表 2.1	Opt. Tersoff 勢能函數參數[24]	17
表 3.1	排斥力和吸引力分別對應之參數與原子振動特徵時間	28
表 3.2	完美石墨烯時步大小模擬	29
表 3.3	完美石墨烯震動分析模擬	33
表 3.4	完美石墨烯震動分析模擬	36
表 3.5	各尺寸之完美石墨烯	38
表 3.6	完美石墨烯之熱流自相關函數分析模擬	49
表 3.7	石墨烯熱傳導係數之誤差分析	51
表 3.8	完美石墨烯尺寸效應模擬	53
表 3.9	各尺寸下的熱傳導係數與非等向性	53
表 3.10	完美石墨烯溫度相依性模擬	59
表 3.11	完美石墨烯溫度相依性模擬之熱傳導係數誤差分析	59
表 3.12	完美石墨烯熱傳導係數溫度相依性	60
表 4.1	帶有孔隙的石墨烯之孔隙設置	64
表 4.2	帶有孔隙的石墨烯之尺寸效應模擬	70
表 4.3	自相關函數之三指數擬合參數	70
表 4.4	GNM 之模擬設置	73
表 4.5	各孔隙設置的熱傳導係數(十次獨立模擬).....	73
表 4.6	文獻之研究方法與設置	74
表 4.7	GNM 之溫度相依性.....	82
表 5.1	完美石墨烯(GS)與石墨烯奈米網格(GNM)之擬合函數。	85

圖 目 錄



圖 2.1	(a)原子排列方式與(b)倒置空間[11].....	14
圖 2.2	石墨烯薄膜晶格排列	18
圖 2.3	二維週期性邊界條件示意圖[54][55].....	19
圖 2.4	速度韋爾萊法對原子位置、速度與加速度之更新順序[54][55]	20
圖 3.1	(a)時步大小為 1fs、0.5fs 與 0.1fs (分別為黑、藍、紅色圖標)在 NVE 模擬 1ps 間的速度隨時間變化圖，(b)為模擬前期(25fs~45fs)的放大圖，(c)為模擬後期(500fs~625fs)的放大圖	30
圖 3.2	時步大小為 1fs、0.5fs 與 0.1fs (分別為黑、藍、紅色圖標)在 NVE 模擬 10ps 間與時步大小 0.05fs 的速度差異。	31
圖 3.3	2.1nm×2.2nm 石墨烯於 NVT 模擬下 (a)原子 z 方向之正規化平均位置	32
圖 3.4	2.1nm×2.2nm 石墨烯於 NPT 模擬下 (a)原子 z 方向之正規化平均位置 (b)原子 z 方向位置之正規化標準差	34
圖 3.5	2.1nm×2.2nm 石墨烯 (a)NVT (b)NPT 模擬的鍵結長度變化	35
圖 3.6	2.1nm×2.2nm 石墨烯 NPT 模擬 0.5ns 後切換至 NVE 模擬 1ns 間	37
圖 3.7	(a)4.3nm×4.2nm 、(b)8.2nm×8.2nm 、(c)16.0nm×16.2nm 、	38
圖 3.8	(a)4.3nm×4.2nm 、(b)8.2nm×8.2nm 、(c)16.0nm×16.2nm 、	39
圖 3.9	2.1nm×2.2nm 石墨烯運行 NPT 模擬 0.5ns 後，	40
圖 3.10	4.3nm×4.2nm 石墨烯運行 NPT 模擬 0.5ns 後，	41
圖 3.11	8.2nm×8.2nm 石墨烯運行 NPT 模擬 0.5ns 後，	41
圖 3.12	16.0nm×16.2nm 石墨烯運行 NPT 模擬 0.5ns 後，	42
圖 3.13	32.0nm×32.2nm 石墨烯運行 NPT 模擬 0.5ns 後，	42
圖 3.14	16.0nm×16.2nm 石墨烯的 Res 與平均時間的關係圖	43
圖 3.15	本研究(a)色散關係圖(b)將本研究之結果與文獻進行疊圖比較。	45
圖 3.16	16.0nm×16.2nm 石墨烯在 300K 之(a)速度自相關函數(b)態密度	47
圖 3.17	不同 NVE 模擬時長下的(a)熱流自相關函數(HCACF) (b)熱傳導係數隨自相關時間變化圖	50



圖 3.18 石墨烯熱傳導係數與模擬系統尺寸之關係。藍線為指數函數的擬和曲線，黑色三角形為文獻[22]之模擬結果。.....	54
圖 3.19 不同系統尺寸下石墨烯兩個平面方向之熱傳導係數比較。長條圖上方數字為非等向性，定義為兩方向熱傳導係數的差除兩者的平均。.....	54
圖 3.20 模擬尺寸 $2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 300K 時，.....	55
圖 3.21 模擬尺寸 $4.3\text{nm} \times 4.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 300K 時，.....	55
圖 3.22 模擬尺寸 $8.2\text{nm} \times 8.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 300K 時，.....	55
圖 3.23 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 300K 時，.....	56
圖 3.24 模擬尺寸 $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 300K 時，.....	56
圖 3.25 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 石墨烯熱傳導係數之溫度相依性。.....	60
圖 3.26 不同溫度下 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 石墨烯於兩個平面方向之熱傳導係數比較。長條圖上方數字為非等向性。.....	61
圖 3.27 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 100K 時，.....	62
圖 3.28 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 150K 時，.....	62
圖 3.29 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 200K 時，.....	62
圖 3.30 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 250K 時，.....	63
圖 3.31 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 400K 時，.....	63
圖 4.1 帶有孔隙的石墨烯，其中 P 代表週期性、D 代表孔洞直徑、N 代表頸寬。示意圖為尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 之 GNM5($P = 8\text{nm}$, $D = 4\text{nm}$, $N = 4\text{nm}$) 設置。.....	65
圖 4.2 GNM1 設置($P=16\text{nm}$, $D=14\text{nm}$, $N=2\text{nm}$)之石墨烯奈米孔洞運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的(a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE 之時間點。.....	66
圖 4.3 GNM2 設置($P=16\text{nm}$, $D=8\text{nm}$, $N=8\text{nm}$)之石墨烯奈米孔洞運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的(a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE 之時間點。.....	66
圖 4.4 GNM3 設置($P=16\text{nm}$, $D=6\text{nm}$, $N=10\text{nm}$)之石墨烯奈米孔洞運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的(a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE 之時間點。.....	67



圖 4.5	GNM4 設置($P=8\text{nm}$, $D=6\text{nm}$, $N=2\text{nm}$)之石墨烯奈米孔洞運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的(a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能 隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE 之時間點。	67
圖 4.6	GNM5 設置($P=8\text{nm}$, $D=4\text{nm}$, $N=4\text{nm}$)之石墨烯奈米孔洞運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的(a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能 隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE 之時間點。	68
圖 4.7	GNM6 設置($P=4\text{nm}$, $D=2\text{nm}$, $N=2\text{nm}$)之石墨烯奈米孔洞運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的(a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能 隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE 之時間點。	68
圖 4.8	模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的 GNM3($P=16\text{nm}$, $N=10\text{nm}$)在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。實線為模擬結果，虛線為三指數擬合後的結果。圖(b)、(d)分別為放大圖(a)、(c)中 HCACF 在 0 附近的變動之結果。	71
圖 4.9	模擬尺寸 $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ 的 GNM3($P=16\text{nm}$, $N=10\text{nm}$)在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。實線為模擬結果，虛線為三指數擬合後的結果。圖(b)、(d)分別為放大圖(a)、(c)中 HCACF 在 0 附近的變動之結果。	71
圖 4.10	固定孔洞週期下觀察(a)孔洞直徑、(b)頸寬與(c)孔隙率對熱傳導係數的影響。(d)固定頸寬觀察週期對熱傳導係數的影響。圖(b)之紅色圖標為實驗數據、黑色為模擬數據，方形圖標為規則排列之 GNM、三角形為交錯排列，實心圖標表示該設置之孔隙率大於 28.3%。	74
圖 4.11	模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的 GNM1 ($P=16\text{nm}$, $N=2\text{nm}$)	75
圖 4.12	模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的 GNM2 ($P=16\text{nm}$, $N=8\text{nm}$)	75
圖 4.13	模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的 GNM3 ($P=16\text{nm}$, $N=10\text{nm}$)	75
圖 4.14	模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的 GNM4 ($P=8\text{nm}$, $N=2\text{nm}$)	76
圖 4.15	模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的 GNM5 ($P=8\text{nm}$, $N=4\text{nm}$)	76
圖 4.16	模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的 GNM6 ($P=4\text{nm}$, $N=2\text{nm}$)	76
圖 4.17	在不同孔隙設置下的 GNM 的熱傳導係數隨溫度之變化。打點為 EMD 模擬結果，線段為使用 power law 之擬合結果。	81



圖 5.1	一端具有孔隙的石墨烯奈米帶示意圖。	84
圖 5.2	(a)完美石墨烯(GS)與 (b)石墨烯奈米網格(GNM)之熱傳導係數與溫度之關係。圖(a)中虛線為 Y. Yang et al.[49]根據 H. Wang et al.[44]之實驗結果所做之二次函數擬合。	85
圖 5.3	系統右端放置不同孔隙設置時，平均溫度對(a)熱整流係數及(c)熱通量的影響，(b)為圖(a)之放大圖，(d)為圖(c)之局部放大圖，實線與虛線分別表示從 GNM 到 GS 及從 GNM 到 GS 兩方向之熱通量。	87
圖 5.4	若 GNM 之熱傳導係數為常數，(a)在平衡溫度為 300K 與 350K 時 GNM 之熱傳導係數對熱整流係數的影響(空心圓點為最大值，虛線由左至右分別代表 GS 在溫度為 400K, 350K, 300K, 250K 時的熱傳導係數)。圖(b)是平均溫度為 300K 時 GNM 之熱傳導係數對介面溫度的影響，其中下標表示熱流方向。圖(c)及圖(d)為熱傳導係數分別為 10、509、1119、1509、2009、2509 及 3000W/m-K 時的系統溫度分佈，圖(c)為右側高溫，圖(d)為左側高溫。	88
圖 5.5	GNM3 區域長度占比對熱整流係數之影響。溫差為 100K，平均溫度分別為 200K、300K、310K。黑線為 Y. Yang et al. [49]之理論分析結果。	89
圖 5.6	不同溫差對熱整流係數的影響	89

第1章 緒論



1.1 研究背景

隨著半導體技術爆炸性的發展，冷卻電子元件變成嚴峻的挑戰，許多資料中心因此增加大額花費解決問題，使熱管理在後摩爾定律時代變得更加重要[1][2]。如何將控制熱的能力提升至我們控制電流一般是熱能工程(thermal engineering)與能源採集(energy-harvesting)的一個理想目標，也刺激人們對於奈米尺度熱傳的研究，其中熱整流現象(Thermal rectification)是一個重要的熱管理方式。

Starr 在 1936 年於銅與氧化銅之複合材料觀測到熱整流現象，開啟了更多熱管理應用之可能性[3]。熱整流現象與電子元件中常見的二極體性質相似，只是傳遞的是熱流而非電流，會讓熱傳在一特定方向較為順暢、熱傳導係數較高，反方向傳遞時則相反，會得到較低的熱傳導係數。熱整流的特性可以應用在控制熱流以及熱儲能等領域，也可用於設計熱邏輯閘[4-6]。

2004 年 Novoselov et al. 成功地在實驗中以膠帶法，從石墨(Graphite)中剝離出石墨烯(Graphene)，並證實石墨烯在室溫下可以單獨存在且結構穩定[7]。石墨烯具有優異的熱學、電學與力學等性質[8-10]，極高之熱傳導係數使其具有潛力解決各式電子元件之熱管理問題，因此成為近年熱門研究主題，以實驗或是模擬的方式探討石墨烯之熱傳導性質。

1.2 文獻回顧

本論文要研究的材料為石墨烯是由碳原子以 sp^2 混成軌跡所組成之六邊形蜂巢狀二維材料，依據邊緣原子排列的方式可以分成扶手椅方向(Armchair)與鋸齒方向(Zigzag)。單層石墨烯厚度約為 0.335nm，與塊材石墨的層間距(interlayer distance)相同[11, 12]。以下為與石墨烯相關的實驗與分子動力學模擬以及討論熱整流效應的文獻回顧。



1.2.1 實驗量測

本研究回顧了 10 篇量測單層石墨烯熱傳導係數之實驗文獻，Luis et al. (2010) [4] 驗證以拉曼光譜法(Raman spectroscopy)結合電子加熱(Joule heating)能得到相當準確的熱傳導係數，並以 MD 模擬的方式設計一個三終端之熱邏輯閘。Lee et al. (2011) [16] 由實驗得出石墨烯熱傳導係數的溫度相依性，溫度範圍為 300K 到 500K 之間，其中單層石墨烯長在挖有孔洞的二氧化矽上；結果發現二氧化矽的孔洞較小時，雷射輸入的部分熱能會藉由基材帶走，降低石墨烯的溫升，隨著孔洞變大，溫升會持續上升，直到直徑大於雷射照射範圍，空氣也會帶走一部分的熱，又使溫升稍微下降。Chen et al. (2011) [17] 對石墨烯在真空、大氣與二氧化碳環境中量到的熱傳導係數進行討論，發現在相同的雷射光強度下，在大氣中的石墨烯溫度最低，而真空中的石墨烯具有最高的溫度，表示應該要考慮消散到氣體的能量才會得出更精確的結果。Malekpour et al. (2016) [18] 實驗量測依附在金基板的石墨烯在室溫時、不同孔隙密度下的熱傳導係數，發現熱傳導係數會隨著孔隙密度越大而下降，且熱傳導係數的變化會逐漸趨緩。Oh et al. (2017) [19] 研究完美石墨烯與頸寬為 8 ~ 21nm 之帶孔隙石墨烯的熱傳導係數以及其熱電性質，檢驗奈米尺度下產生的量子侷限效應對電子和聲子能帶的影響，還有邊界散射對熱傳導係數的影響；發現加入孔隙對石墨烯的熱傳影響比電子傳遞還強，因此相當適合作為熱電材料。Lee et al. (2019) [20] 以實驗得出石墨烯奈米孔洞在孔隙率為 0%、0.31%、1.23% 與 4.1% 時的熱傳導係數，發現熱傳導數隨孔隙率上升所下降的幅度比 Eucken 模型還要快，因此作者綜合了系統尺寸、孔洞週期、孔隙率以及不同平均自由徑(MFP)的聲子對熱傳導係數的貢獻，給出預測熱傳導係數變化的模型，且此模型在孔隙率較小的區間中與實驗及 MD 模擬結果相當吻合。Guo et al. (2020) [21] 發現在石墨烯中施加應力會使熱傳導係數下降約 11.4%~37.5%，並且發現基材上的孔洞大小會影響熱傳導係數的量測，太小會使熱由基材散失，太大則是會受到環境氣體的干擾。實驗文獻之結果整理如表 1.1 與表 1.2，將完美石墨烯的特定半徑內的原子移除，藉此在石墨烯系統中建立一個近似圓形之孔隙，一般稱孔隙週期排列之系統為石墨烯奈米網格(Graphene Nanomesh, GNM)。由以上整理得知文獻得到之熱傳導係數有相當大的差異，隨著實驗技術的進步，石墨烯樣本尺寸越來越小，而近年在室溫(Room temperature, TR)附近得到的熱傳導係數約為 1800W/m-K [21]。

表 1.1 單層石墨烯(Graphene sheet, GS)之熱傳導係數實驗文獻

年份[文獻]	尺寸	實驗方法	溫度	熱傳導係數 (W/m-K)
2008 [13][14]	$3\mu m \times 5\mu m$	Raman optothermal (rectangular, suspended)	RT	$\sim 2000-5000$
2010 [15]	$d = 3.8\mu m$	Raman optothermal (circular, suspended)	$\sim 350K$	~ 2500
			$\sim 500K$	~ 1400
2010 [4]	$1.6\mu m \times 1.9\mu m$	Raman + Electrical (rectangular, suspended)	RT	$\sim 1500-5000$
2011 [16]	$d = 2.6-6.6\mu m$	Raman optothermal (circular, suspended)	$\sim 325K$	~ 1800
			$\sim 500K$	~ 710
2011 [17]	$d = 3.8\mu m$	Raman optothermal (circular, suspended)	$\sim 350K$	$\sim 2600-3100$
2016 [18]	$7.5\mu m \times 7.5\mu m$	Raman optothermal (square, suspended)	RT	1800
2017 [19]	$2cm \times 2cm$	Raman optothermal (square, suspended)	$305K$	3170 ± 1280
			$\sim 400K$	~ 910
2019 [20]	$d = 0.4\mu m$	Raman optothermal (circular, suspended)	RT	2660
		Raman optothermal (circular, supported)		1045
2020 [21]	$d = 3.8nm$	Raman optothermal (circular, suspended)	350K	1914 ± 525
	$d = 4.8nm$			1800 ± 385
	$d = 5.8nm$			1809 ± 538
	$d = 3.8nm$		500K	1135 ± 210
	$d = 4.8nm$			1085 ± 166
	$d = 5.8nm$			1297 ± 259

表 1.2 石墨烯奈米網格(Graphene nanomesh, GNM)之熱傳導係數實驗文獻

年份[文獻]	排列方式	直徑	頸寬	孔隙率	熱傳導係數 (W/m-K)
2017 [19]	交錯	30nm	12nm	40.1%	337±26
		26nm	16nm	30.1%	579±42
2019 [20]	規則	50nm	750nm	4.91%	212.6

1.2.2 分子動力學模擬

前述實驗的樣本尺寸大多落在微米等級，相比之下分子動力學模擬的材料尺寸甚小，但其有利於研究獨立變因對材料熱傳導係數的影響，不過要得到接近真實的結果，必須要有正確的勢能函數來描述原子間的作用力。Zou et al. (2016) [22]以平衡分子動力學(Equilibrium Molecular Dynamics, EMD)的模擬方式比較特索夫(Tersoff) [23]、最佳化特索夫(Opt. Tersoff) [24]、反應性經驗鍵序勢(reactive empirical bond order, REBO) [25]與自適應分子間反應性經驗鍵序勢(adaptive intermolecular reactive empirical bond order, AIREBO) [26]四種勢能函數描述下，石墨烯的色散關係、聲子態密度、聲頻聲子群速、聲子鬆弛時間與熱傳導係數，發現沒有任何勢能函數計算得到的色散關係能夠完全與實驗結果吻合，但總體而言 Opt. Tersoff 與 REBO 所得到的色散關係是最好的。另外 Opt. Tersoff 在中心的聲頻支聲子群速最接近實驗值。在聲子鬆弛時間部分，Opt. Tersoff 在低頻的聲頻支聲子得到最高的鬆弛時間，而且相較於其他勢能函數 Opt. Tersoff 的變化最符合理想曲線，求得的熱傳導係數也是 Opt. Tersoff 符合最多的文獻資料，因此他們認為 Opt. Tersoff 最能表現石墨烯的聲子特性，適合用於其熱傳特性的研究。

以非平衡分子動力學(Non-Equilibrium Molecular Dynamics, NEMD)方法計算材料熱傳導係數時，可在系統兩端設置具有溫差的冷熱槽製造熱流，再藉由傅立葉定律求得熱傳導係數。根據模擬所使用的控溫法不同，有時會產生不同結果。Rui et al. (2008) [27]表示由於 Langevin 法加入了一個隨機外力(Random force)，使系統受到的影響變的更加隨機分佈，因此使奈米碳管產生的變形較小。Chen (2010) [28]與 Li (2019) [29]皆發現使用 Nose-Hoover 控溫法(NH)會在石墨烯奈米帶內產生不自然的熱整流現象，因此使用 NEMD 探討石墨烯奈米帶之熱整流性質時應避免。

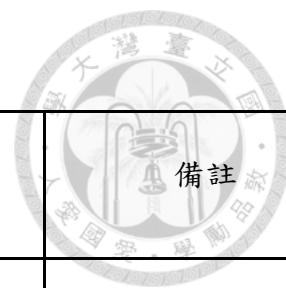
Hu et al. (2020) [30]根據系統的溫度、熱通量分布，顯示在 NH 控溫法下，冷熱槽也有與系統進行熱交換，比較符合物理現象；且在模態分析當中，Langevin 控溫法各模態所帶有的能量完全相同，而 NH 控溫法呈現不同模態被激發的強度不同，後者較為合理。Hu et al. (2022) [31]在討論介面熱阻時，發現使用 NH 控溫法會因為低頻的聲頻支聲子幾乎沒有對熱傳貢獻而高估介面熱阻，而且計算結果會受到熱槽尺寸的影響。

Chen and Kumar (2012) [32], Pereira and Donadio (2013) [33] 以及 Feng and Ruan (2016) [34]三篇文獻皆使用 Opt. Tersoff 勢能函數，在石墨烯系統尺寸為 $6\text{nm} \times 6\text{nm}$ 、 $21\text{nm} \times 21\text{nm}$ 以及 $10\text{nm} \times 10\text{nm}$ 下進行 EMD 模擬，所得之熱傳導係數分別為 1606、1015 及 1100W/m-K 。Hu et al. (2009) [35]以 NEMD 的方式模擬尺寸為 $5.7\text{nm} \times 1.5\text{nm}$ 的矩形石墨烯奈米帶(Graphene Nanoribbon, GNRs)，發現不同掌位角(chirality degree)的熱傳導係數不同，在邊界為鋸齒型時(Zigzag)的熱傳導係數比邊界為扶手椅型(Armchair)的還要高出 20-50%。根據以上文獻得知熱傳導係數會因為模擬尺寸及熱傳方向而有所不同，模擬時必須將這些因素考慮進去，才能清楚了解熱傳導係數改變的原因。

調整石墨烯之熱傳導係數的方法有很多，Evans et al. (2010) [36]改變石墨烯的寬度、粗糙度與氫鈍化(H-termination)，發現寬度越窄、邊界為粗糙的以及在邊界附上氫原子都會加強邊界散射強度，使熱傳導係數下降。Zhang et al. (2011) [37]在石墨烯中製造單空位缺陷(Single vacancy)的情況，發現空缺會降低聲子的鬆弛時間與平均自由路徑，使熱傳導係數劇烈下降；完美無空缺的熱傳導係數為 2903W/m-K ，當單空位缺陷濃度僅為 0.42% 時，熱傳導係數即大幅下降至約 118.1W/m-K 。Wang et al. (2014) [38]將剪應力作用在石墨烯單側，討論產生的皺褶對熱傳導係數的影響，發現增加剪應力會使褶皺程度上升並使熱傳導係數下降。Yang et al. (2013) [39]在石墨烯奈米帶(GNR)上設置一個三角型的孔洞，發現加入孔洞會大幅的降低熱傳導係數，且隨著孔洞的尺寸越大熱傳導係數也越低，當孔隙率 1.56% 時，熱傳導係數約下降 40%。Zhan et al. (2019) [40]製造帶有垂直、水平與圓形三種孔洞形狀的 GNR，分別計算熱傳導係數，得出熱傳導係數的下降幅度會與缺陷在熱傳方

向的投影面積成正相關。Yarifard et al. (2016) [41]發現 GNM 結構得到的熱傳導係數低於完美石墨烯，於是使用 EMD 的方法研究 GNM 的熱傳係數與孔洞間距、孔隙率、頸寬和孔洞形狀之間的關係。結果發現在相同頸寬下，孔洞排列週期增加或是孔隙率增加都會使熱傳係數降低，其中的原因為邊界散射的增加與聲子不容易通過頸寬較小的區域，並且觀察到固定頸寬時，熱傳導係數會在孔隙率大於 28.3% 後不再隨排列週期的改變而變動。前述文獻研究結果亦整理於表 1.3 及表 1.4 中。

表 1.3 使用平衡分子動力學模擬之文獻



年分 [文獻]	Sample	K(W/m-K)	Potential func.	System size	備註
2012 [32]	Suspended Graphene	1779	Opt. Tersoff	6nm×6nm	Thermal transport across graphene and other metals
	Supported Graphene (copper)	1281.5			
2013 [33]	GNM	1015	Opt. Tersoff	21nm×21nm	Tuning the thermal conductivity (uniaxial strain)
2016 [34]	GNM	1100	Opt. Tersoff	10nm×10nm - 800nm×800nm	Tuning the thermal conductivity (Nanomesh)
2010 [36]	GNR	1000~7000	Tersoff	Length(L)=10nm, Width(W)= 1nm -10nm	Tuning the thermal conductivity (ribbon width, edge)
2011 [37]	Graphene	2903±32	Opt. REBO	2.5nm×2.5nm	Tuning the thermal conductivity (vacancy)
		118.1 (porosity =0.42%)			
2016 [41]	Graphene	2710 (pristine)	Opt. Tersoff	-	Tuning the thermal conductivity (nanomesh porosity)
		100~400 (porous)			

表 1.4 使用非平衡分子動力學模擬之文獻

年分 [文獻]	Sample	K (W/m-K)	Potential func.	System size	備註
2008 [27]	Carbon nanotube (CNT)	-	REBO	12.2nm, 24.5nm for (5,5) SWCNTs 49.1nm, 61.4nm for (10,10) SWCNTs	Effects of thermostat (velocity rescaling、Berendsen、Nose-Hoover and Langevin Thermostat)
2010 [28]	Si Nanowire	-	Stillinger-Weber potential	cross-section: 3×3 U.C. Length: 10U.C.	Effects of thermostat (Nose-Hoover and Langevin Thermostat)
2019 [29]	GNR	-	Opt. Tersoff	$W = 10\text{nm}$ $L = 10 - 1000\text{nm}$ L of thermostat = 40nm	Effects of thermostat (Nose-Hoover and Langevin Thermostat)
2020 [30]	Si	-	Tersoff	cross-section : 8×8 U.C. Length : 13 & 56nm	Effects of thermostat (velocity rescaling、Nose-Hoover and Langevin Thermostat)
2022 [31]	Si/Ge	-	Tersoff	cross-section : 6×6 U.C. Length : 200 U.C.	Effects of thermostat (Nose-Hoover and Langevin Thermostat)
2009 [35]	GNR	2100 (at 400K)	REBO	$5.7\text{nm} \times 1.5\text{nm}$ Zigzag(Z)	Thermal rectification (Geometry asymmetric, triangular)
		1700 (at 400K)		$5.7\text{nm} \times 1.5\text{nm}$ Armchair(A)	

2014 [38]	GNR	-	AIREBO	$6.75\text{nm} \times 2.83\text{nm}$	Anisotropic thermal conductivity (wrinkles)
2013 [39]	GNR	229.3	AIREBO	$W = 3.8\text{nm}, L = 21.2\text{nm}$	Thermal rectification (triangular defect)
		130~150			
2019 [40]	GNR	50~280	REBO	$W = 4.26\text{nm}, L = 20\text{nm}$	Tuning the thermal conductivity (defect shape)
2011 [42]	GNR	-	Tersoff	$1.6\text{nm} \times 5\text{nm (A)}$ $2.1\text{nm} \times 5\text{nm (Z)}$	Thermal rectification (thickness asymmetric)
2014 [43]	GNR	-	Opt. Tersoff	Length = 1-100nm	Thermal rectification (Geometry asymmetric, trapezoid & T-shaped)
2017 [44]	GNR	-	Opt. Tersoff	(min)L=17, W1=22, W2=2nm (Max)W1=440nm, W2=40nm	Thermal rectification (Geometry asymmetric, trapezoid)
2018 [45]	Graphene	-	AIREBO	$47.5\text{nm} \times 23.5\text{nm}$	Thermal rectification (defect structure)

1.2.3 热整流效應

Zhong et al. (2011) [42]研究厚度非對稱的石墨烯奈米帶(GNR)，將右端固定為單層石墨烯，改變左端厚度觀察熱整流效應的變化。當平均溫度固定時，若兩端溫差越大則熱整流效應越明顯；而將溫差固定時，若平均溫度上升熱整流效應越弱。當溫差小($\Delta T = 20\text{K}$)的時候，將厚度增加會使熱整流效應上升，但溫差大時($\Delta T = 60\text{K}$)，熱整流效應反而下降。Wang et al. (2014) [43]設置梯形與矩形的幾何非對稱石墨烯奈米帶，發現熱整流效應是由於側邊聲子侷限(lateral phonon confinement)導致，並且會因為寬度增加而減弱，也以熱擴散方程式證明，此類型裝置在塊材尺寸下，無論是哪一種幾何形狀，熱整流效應必定會消失。Wang et al.

(2017) [44]也建立梯形之幾何非對稱石墨烯奈米帶，他們逐漸將梯形等比例放大，其中較寬的一邊從 22nm 擴大到 440nm，較窄的邊也由 2nm 擴大至 40nm，發現熱傳導係數隨著寬度變大而呈指數下降。Pal and Puri (2015) [5]藉由將幾何非對稱的石墨烯奈米帶(GNR)類比成二極體，建構出一個熱流與閘(AND Gate)，並以分子動力學模擬研究當中的物理機制。發現系統中的熱整流性質是由於兩個傳遞方向的邊界散射強度不同所造成的，而且會受到溫度設置的影響；最後他們找出當高溫、低溫分別設為 300K、100K 時，此與閘能有最好的效能(0.275)。Nobakht et al. (2018) [45]研究兩種非對稱的奈米孔洞設置(三角形與矩形)對熱傳方向的影響，發現三角形排列奈米孔洞之熱整流效應會隨孔隙率上升；在矩形排列也有相同的情況；若在中間加入一條無孔洞的通道，當通道的寬度變寬，熱整流係數也會隨之下降。

除了 MD 模擬外，Wang et al. (2017) [44]也用實驗的方法研究單層石墨烯的熱整流效應。他們設計三個孔洞設置非對稱的矩形石墨烯，一側為完美石墨烯，另一側為具有孔隙之石墨烯，尺寸約為 $2\mu m \times 3\mu m$ ，三個孔隙設置分別為 14 個平均直徑 100nm 的孔隙、6 個平均直徑 200nm 的孔隙、3 個平均直徑 400nm 的孔隙。原本的石墨烯由於倒逆散射的機制，所以熱傳導係數隨溫度上升而下降，而在加工後的非對稱孔洞石墨烯中，因為孔洞產生的散射強大，溫度對熱傳導係數的影響大幅下降，如此一來，系統中具有孔隙的一側之熱傳導係數對溫度的敏感度不如無孔隙區域，導致熱整流效應發生，而平均熱整流係數約為 26%。而 Liu et al.(2021) [46]也藉由實驗量測孔洞設置非對稱的石墨烯奈米帶之熱整流係數，同樣為僅在單側設置孔洞，實驗樣本尺寸為 $0.5\mu m \times 1.2\mu m$ ，孔洞直徑控制在約為 6nm，透過改變熱源功率、環境溫度與孔洞間距，找尋可以提升熱整流係數的方法。結果顯示在孔洞間距 20nm、環境溫度 100K 下可以得到 60%的熱整流係數，而且藉由增加熱源功率或是將孔洞間距變大(由 20nm 增加到 30nm)都可以得到更高的熱整流係數，不過繼續擴大間距將使孔洞的影響減低，因此會有一個上限。另外若環境溫度上升，倒逆散射影響變大，都會降低非對稱設置的影響，熱整流係數將較低溫時小。

有一些文獻是透過求解熱擴散方程式來得到熱整流係數。Dames (2009) [47]使用幕次方(power-law)描述材料熱傳導係數的溫度相依性，透過小溫差的假設，求出



由兩種不同材料組成的系統之熱整流係數與溫差、幕次方之次方以及熱阻比之關係。發現溫差大、次方差異大和熱阻比接近 1 時，熱整流係數都較大。Tamura 和 Ogawa (2012) [48] 發現從次方大的區域流到次方小的區域會有較大的熱通量。另外熱整流係數與系統總長無關，而是與兩區域長度比有關，當給定高低溫後，會在特定的熱阻比下得到熱整流係數最大值，而此最大值又會隨高低溫度比上升而上升。Yang et al. (2018) [49] 假設材料之熱傳導係數溫度相依性為線性，化簡參數後得出之結論為兩材料之溫度相依性變化趨勢越不同會激發越強的熱整流效應。Zhang et al. (2020) [50] 發現當系統熱傳導係數隨溫度之變化為平滑且微小時，可以推導出系統中熱通量的解析解，得到熱整流係數與系統長度、溫差以及熱傳導係數的關係式，其中熱整流係數與溫差以及系統長度成線性關係。Kobayashi (2020) [51] 在熱傳導係數與溫度的關係為線性或非線性(二次函數、倒數函數、指數函數與階躍函數)的情況下，求得熱整流比率之解析解，並找出使該系統之熱整流比率得到最大值的條件。結果顯示當熱傳導係數與溫度呈線性，熱整流比率最大值為 3；若熱傳導係數為溫度的二次函數，則熱整流比率最大值約為 14。

1.3 研究動機與目的

由上述文獻回顧得知，各實驗文獻得到之石墨烯熱傳導係數不盡相同，且範圍很大。另外，量測石墨烯奈米網格(GNM)熱傳導係數之實驗數據較少，難以從這些資料分析得到各因素導致熱傳導係數下降的份量。而文獻[41]雖以 EMD 討論了與 GNM 热傳導係數相關之參數，不過各設置的系統尺寸不同，可能存在尺寸效應的影響，所以我們仍未能得知 GNM 热傳導係數與各孔隙設置參數間的關係。

研究目標為以分子動力學模擬方法，研究單層石墨烯與石墨烯奈米網格的熱傳性質。模擬採用平衡分子動力學模擬，並根據 Zou et al. [22] 之建議，採用最適合研究石墨烯熱傳性質之 Opt. Tersoff 勢能函數。一方面要探討系統尺寸與溫度對石墨烯熱傳導係數之影響，另一方面欲了解孔隙相關幾何參數對 GNM 热傳導係數之影響。最後，藉由以上的結果，討論由石墨烯與 GNM 組成之系統的熱整流效應，透過熱擴散方程式探討平均溫度、溫差、長度比、熱傳導係數的溫度相依性等因素對熱整流效應之影響。



1.4 分子動力學模擬軟體介紹

本研究使用的分子動力學模擬軟體為 LAMMPS (全名為 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)[52]，此軟體為美國桑迪亞國家實驗室開發的一套分子動力學開源程式，遵守 GNU 通用公眾授權條款。目前 LAMMPS 依平行化方式分成兩種版本 (CPU 版與 GPU 版)，CPU 版的 LAMMPS 由 C++ 程式語言編寫，程式大部分的功能已經使用訊息傳遞介面 (Message Passing Interface, MPI) 進行編寫，是一個高度平行化的程式，我們可使用多 CPU 核心的電腦進行 LAMMPS 分子動力學模擬，大幅縮減計算所需的時間；GPU 版的 LAMMPS 也是高度平行化的程式，支援 CUDA 和 OpenCL 的 GPU 平行計算。

1.5 論文架構

本論文共分六個章節，第一章為緒論，接著第二章將介紹分子動力學理論與數值方法，包含勢能函數、初始與邊界條件、運動方程式、溫度壓力控制方法、態密度與色散關係、熱傳導係數理論與數值方法。第三章為單層石墨烯的研究，將模擬得到的色散關係與態密度和文獻比較，驗證模擬之正確性，並討論尺寸效應與溫度相依性。第四章為石墨烯奈米網格的研究，介紹各孔隙設置參數，接著根據模擬結果討論尺寸效應、各參數之影響與溫度相依性。第五章會將以上結果帶入熱擴散方程式求解由石墨烯與石墨烯奈米網格組成之系統的熱整流係數，並找出使系統熱整流係數最大化之設置。第六章為結論與未來展望。

第2章 平衡分子動力學理論與數值方法



本研究使用分子動力學模擬(Molecular Dynamics, MD)研究單層石墨烯(Graphene)於不同孔隙設置下晶格熱傳導係數的尺寸效應。MD 模擬是藉由勢能函數計算原子間作用力來模擬微觀尺度下原子的運動行為，再由統計力學的方法從微觀性質計算出系統巨觀下的熱力性質。

一般將模擬方式分為平衡分子動力學(Equilibrium Molecular Dynamics, EMD)模擬與非平衡分子動力學(Non-Equilibrium Molecular Dynamics, NEMD)模擬；使用 EMD 模擬時，系統會處於熱平衡狀態，此時可以計算材料的態密度與色散關係，也可以利用微擾擴散理論中的 Green-Kubo 關係式，利用系統的熱流資訊去計算出晶格熱傳導係數；NEMD 模擬則是採用類似實驗量測熱傳導係數的方法，在系統內製造溫差或是熱流量，產生溫度分布曲線後，配合傅立葉定律求得熱傳導係數。本研究利用開源軟體 LAMMPS 進行 EMD 模擬求得石墨烯之態密度、色散關係與熱傳導係數，優點為可一次計算出三個正交晶格方向的熱傳導係數。以下將對石墨烯材料的晶體結構、MD 模擬時所需的勢能函數、初始與邊界條件、系統溫度壓力控制以及相關物理性質之分析理論作詳細介紹。

2.1 晶體結構

石墨烯是由碳原子以 sp^2 混成軌跡所組成之六邊形蜂巢狀二維材料，排列方式如圖 2.1 所示，依據邊緣原子排列的方式可以分成扶手椅方向(Armchair)與鋸齒方向(Zigzag)，分別對應到座標的 x 與 y 方向[11]。單層石墨烯厚度約為 0.335nm [35]，與塊材石墨的層間距(interlayer distance)相同，石墨烯的單位晶胞內包含兩個碳原子，而兩個基本向量(Primitive vector)如式(2-1)及(2-2)，其中晶格常數 $a_0 = \sqrt{3}r$ ， $r = 0.142\text{nm}$ 為相鄰的碳原子間的共價鍵長度。

$$\mathbf{a}_1 = \frac{\sqrt{3}a_0}{2}\mathbf{i} + \frac{a_0}{2}\mathbf{j} \quad (2-1)$$



$$\mathbf{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a_0}{2}\mathbf{i} - \frac{a_0}{2}\mathbf{j}$$

(2-2)

為了描述波在晶格內傳遞的情況，引入倒置空間(Reciprocal Space)的概念進行說明，而倒置晶格向量(Reciprocal vector)會與真實空間的晶格向量相互正交，關係如下，其中 \mathbf{a}_i 、 \mathbf{b}_j 分別為真實空間與倒置空間的晶格向量

(2-3)

由上式可以推導出倒置晶格向量如下，

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0}\mathbf{i} + \frac{2\pi}{a_0}\mathbf{j} \quad (2-4)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0}\mathbf{i} - \frac{2\pi}{a_0}\mathbf{j} \quad (2-5)$$

在倒置空間中石墨烯的倒置晶格結構與布里淵區(Brillouin Zone)如圖所示，將上式作線性組合，即可得到在不同倒置晶格點間(如 Γ 、 K 與 M)的波向量。

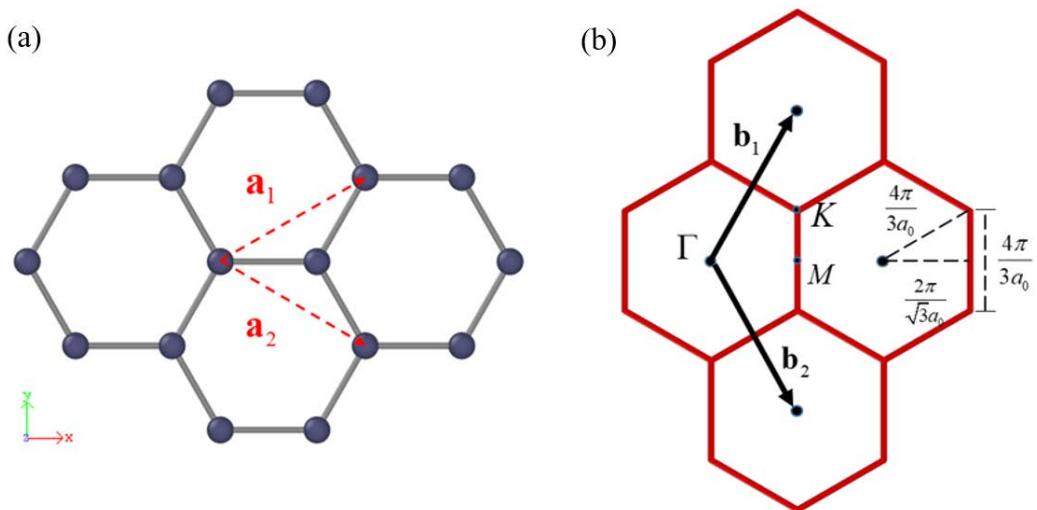


圖 2.1 (a)原子排列方式與(b)倒置空間[11]



2.2 勢能函數

MD 模擬中，原子間的交互作用力由勢能函數描述，勢能函數又分為二體勢能(Two-body potential)與多體勢能(many-body potential)；二體勢能描述兩原子間的作用，當計算 i 與 j 原子間作用力時，僅考慮兩原子間的距離，最後進行疊加求出各原子的受力，好處是計算成本低，不過由於形式簡單所以只在少數情況下可以精準預測系統性質。多體勢能考慮三個及三個以上原子間的作用，是構成複雜晶體結構的主要作用力。

Cao et al. [22][53]針對色散關係、聲子態密度、聲頻聲子群速、聲子鬆弛時間與熱傳導係數各方面比較特索夫(Tersoff)、最佳化特索夫(Opt. Tersoff)、反應性經驗鍵序勢(reactive empirical bond order, REBO)與自適應分子間反應性經驗鍵序勢(AIREBO)四種勢能函數的預測結果，其中得出最正確熱傳導係數的是 Opt. Tersoff 勢能函數[24]，因此本研究選擇 Opt. Tersoff 勢能函數進行模擬研究。

2.2.1 Opt. Tersoff 勢能函數

Tersoff 勢能函數形成的系統總位能表示如下式

$$U = \sum_i U_i = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} U_{ij} \quad (2-6)$$

其中 U_{ij} 代表原子 i 與原子 j 之間形成的鍵結能(bond energy)，表示如下式

$$U_{ij} = f_{ij}^C \left(f_{ij}^R - b_{ij} f_{ij}^A \right) \quad (2-7)$$

$$f_{ij}^R = A e^{-\lambda_1 r_{ij}} \quad (2-8)$$

$$f_{ij}^A = B e^{-\lambda_2 r_{ij}} \quad (2-9)$$

$$f_{ij}^C(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & , r_{ij} < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[\frac{\pi(r_{ij} - R)}{2D} \right] & , R - D < r_{ij} < R + D \\ 0 & , r_{ij} > R + D \end{cases} \quad (2-10)$$

式(2-7)中 r_{ij} 代表原子 i 與 j 之間的距離， f^R 和 f^A 分別為原子之間的排斥力與吸引力，形式如式(2-8)及(2-9)，藉由參數 A、B、 λ_1 與 λ_2 擬合材料的性質；A 與 B 對應到排斥力與吸引力的大小，而 λ_1 與 λ_2 決定隨著原子對之間的距離改變時，受力改變

的幅度大小。由於 Tersoff 勢能函數描述的是原子間的短程作用力，所以用截斷函數 f^C 能令當原子間的距離大於一定範圍後，原子間的作用力即迅速消散，形式如式(2-10)，其中選擇適當的截止半徑 R 及參數 D 使截斷函數平滑的由 1 遲減至 0。

Tersoff 勢能函數中，三體勢能的影響表現在式(2-7)中的 b_{ij} 函數，此函數用來捕捉原子 i 與原子 j 之間的鍵結強度如何因其他相鄰的原子而減弱，形式如下

$$b_{ij} = \left(1 + \beta^n \zeta_{ij}^n\right)^{-1/2n} \quad (2-11)$$

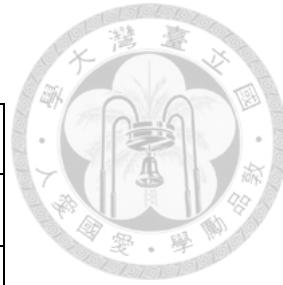
$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f^C(r_{ik}) g_{ijk}(\theta_{ijk}) \exp\left(\lambda_3^m (r_{ij} - r_{ik})^m\right) \quad (2-12)$$

$$g_{ijk}(\theta_{ijk}) = \gamma \left[1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2} \right] \quad (2-13)$$

當中的 ζ_{ij} 為等效配位數(effective coordination number)，用來衡量與原子 i 形成鍵結的原子 k (排除原子 j) 對原子 i、j 之間鍵結強度的影響；原子對 ij 與 ik 形成的鍵角能量由 g_{ijk} 函數計算，如式(2-13)， θ_{ijk} 為原子對 ij 與 ik 以原子 i 為中心張開的角度， h 為對應最低能量之 θ_{ijk} 夾角的餘弦值， γ 、 c 及 d 為勢能函數擬合參數；原子與原子距離遠近的影響則由式(2-12)的指數函數項計算。本研究使用的 Opt. Tersoff 勢能函數參數值可參考表 2.1 [24]。

表 2.1 Opt. Tersoff 勢能函數參數[24]

參數	
A (eV)	1393.6
B (eV)	430.0
$\lambda_1(\text{\AA}^{-1})$	3.4879
$\lambda_2(\text{\AA}^{-1})$	2.2119
R (\text{\AA})	1.95
D (\text{\AA})	0.15
n	0.72751
$\lambda_3(\text{\AA}^{-1})$	0.0
m	3.0
γ	1.0
c	3.8049×10^4
d	4.3484
h	0.93



2.3 初始與邊界條件

2.3.2 初始位置與速度

進行分子動力學模擬時需要給定一個系統起始狀態，初始條件包含所有原子初始位置與初始速度，再由運動方程式計算出後續時步的變化。原子初始位置的排列方式可參考圖 2.2。初始速度使用高斯亂數分布決定，平均值為 0，且於給定溫度 T_0 下滿足能量均分定理，如式(2-14)

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i |v'_{o,i}|^2 = \frac{3}{2} N k_B T_0 \quad (2-14)$$

其中 N 為總原子個數， m_i 為第 i 顆原子的質量， $v'_{o,i}$ 為系統內第 i 顆原子的速度， k_B 為波茲曼常數(Boltzmann constant)。由於模擬的系統需為靜止的固體而模擬的原



子數量有限，需要再對各原子的速度做式(2-15)之處理，使系統各方向的線性動量總和確實為 0。

$$v_{o,i} = v'_{o,i} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v'_{o,i}$$
(2-15)

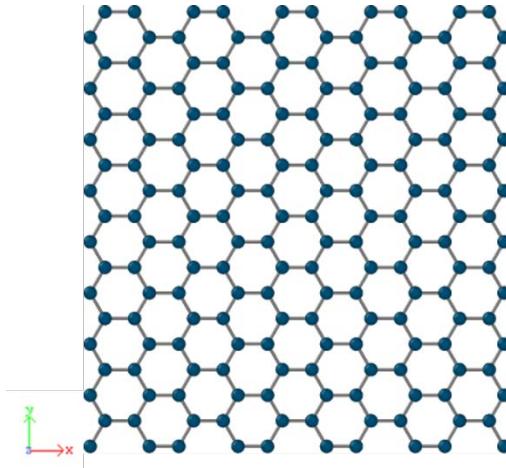


圖 2.2 石墨烯薄膜晶格排列

2.3.3 週期性邊界條件

受限於電腦計算能力，分子動力學難以使用與真實材料相同尺寸的系統進行模擬，於是通常會在模擬系統的邊界使用週期性邊界條件，藉由最小映像法 (minimum image convention) 建立原子間的相對關係，以得到無窮大的系統尺寸；如圖 2.3，我們只需要建立九宮格中第五格的原子位置，其餘的格子會以複製第五格的方式獲得。當模擬系統中的原子 C5 由右方穿出邊界時，第四個九宮格的原子 C4 會從系統左方進入以滿足週期性邊界條件；計算原子間的作用力時，系統會判斷原子間的質心距離是否小於截止半徑，以 A5 原子為例，在圖 2.3 中，僅有半徑為截止半徑的綠色同心圓內的原子能對其產生作用力，因此此瞬間僅有 B5、C4、E2 原子會直接影響到原子 A5 的受力情形。[54][55]

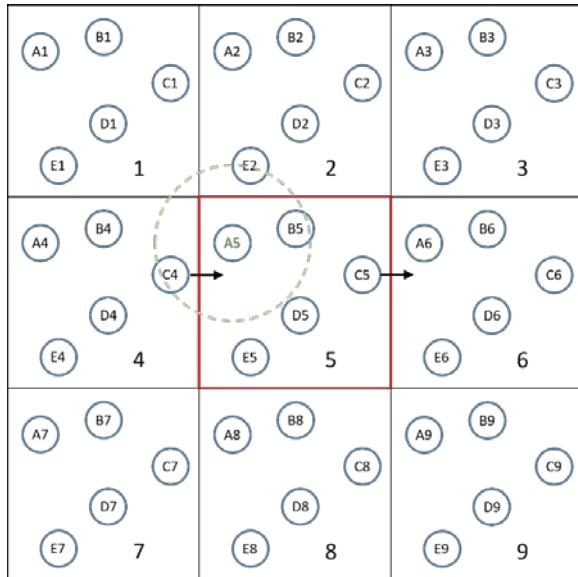


圖 2.3 二維週期性邊界條件示意圖[54][55]

2.4 運動方程式

進行分子動力學模擬時，採用速度韋爾萊法(velocity-Varlet method)計算原子的位置、速度及加速度隨時間的變化，其表示式如下

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t) \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t) \delta t^2 \quad (2-16)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) \delta t + \frac{1}{2} [\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t)] \delta t \quad (2-17)$$

其中 $\mathbf{r}(t)$ 、 $\mathbf{v}(t)$ 及 $\mathbf{a}(t)$ 分別代表原子在時間 t 的瞬時位置、瞬時速度及瞬時加速度， δt 為模擬時步大小。使用速度韋爾萊法時，原子位置、速度及加速度的更新順序可參考圖 2.4。已知在 t 時步的瞬時位置 $\mathbf{r}(t)$ 、瞬時速度 $\mathbf{v}(t)$ ，將瞬時位置 $\mathbf{r}(t)$ 代入勢能函數可得 t 時步的瞬時加速度 $\mathbf{a}(t)$ ，接著把 $\mathbf{r}(t)$ 、 $\mathbf{v}(t)$ 及 $\mathbf{a}(t)$ 代入式(2-16)可得在 $t + \delta t$ 時步的位置 $\mathbf{r}(t + \delta t)$ ，再一次透過勢能函數求得 $t + \delta t$ 時步的瞬時加速度..，最後透過式(2-17)得到在 $t + \delta t$ 時步的速度 $\mathbf{v}(t + \delta t)$ 。[54][55]

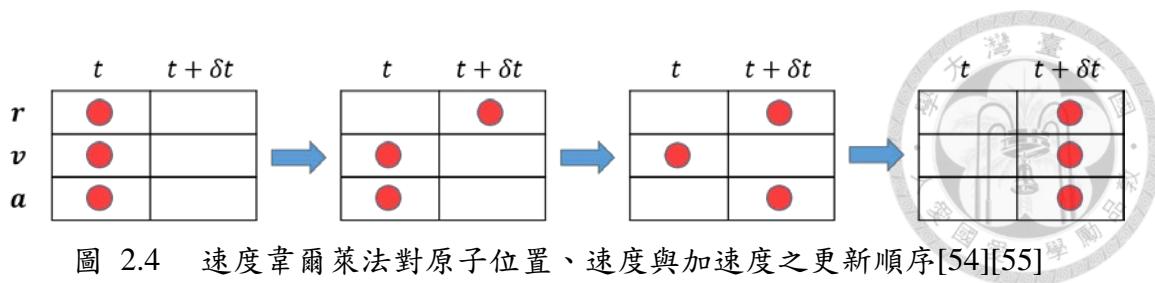


圖 2.4 速度韋爾萊法對原子位置、速度與加速度之更新順序[54][55]

2.5 控溫控壓

2.5.1 溫度控制

在 2.3.1 節當中提到，在模擬開頭會根據模擬的溫度給予原子初始速度，不過在現實中，當系統達到平衡時，原子速度應該呈現 Maxwell-Boltzmann 分佈，而不是初始條件給的高斯亂數分佈，且原子位置因熱漲冷縮也不會和初始位置相同，系統將自動尋求給定條件下的最低能量的平衡狀態，此時溫度會偏離初始條件設定的目標溫度。因此，需要將系統控制在給定的溫度一段時間，使其內部之位置及速度分佈與真實情況吻合再鬆開控制，讓系統自由發展一段時間，此時才得到在目標溫度下的平衡狀態。一般在分子動力學模擬中常使用速度重新調整法(velocity rescaling method)[27, 28]、Nose-Hoover 控溫法[27-31]與 Langevin 控溫法[27-31]控制系統的溫度。

速度重新調整法於每時步在控溫區域內加入或移除能量使該區域的動能對應到目標溫度，加入或移出系統的能量計算如下

$$\Delta E = \frac{3}{2} N_f k_B [T_0 - T(t)] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_f} m_i \left[(\lambda |v_i(t)|)^2 - |v_i(t)|^2 \right] \quad (2-18)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_0}{T(t)}} \quad (2-19)$$

其中 N_f 為區域內的原子總數、 T 與 T_0 為區域瞬時溫度與目標溫度， λ 為比例係數(scaling factor)表示瞬時動能與目標動能的比例，當 λ 越大，加入或移出的能量越多。

Nose-Hoover 控溫法(NH)對系統的溫度進行調整，藉由連結一假想的熱槽對系統增加或減少能量，使系統維持在給定的溫度下達到平衡。方法列於式(2-20)～(2-21)

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \zeta(t) \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} \quad (2-20)$$



$$\frac{d\zeta(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_T^2} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \quad (2-21)$$

其中 \mathbf{r}_i 、 \mathbf{F}_i 、 m_i 分別為第 i 顆原子的位置、受力與質量， τ_T 為反應時間， T 與 T_0 為系統瞬時溫度與系統目標溫度。由式(2-21)可知，若反應時間 τ_T 定得很長，則單位時間內傳入/傳出系統的能量就越少，表示需要更長的模擬時間以達到目標溫度，不過達到目標溫度後的震盪會越小；相反的，若 τ_T 定的很短，單位時間內傳入/傳出系統的能量就越多，可以很快接近目標溫度，不過溫度震盪會很劇烈。

Langevin 控溫法引入隨機外力(random force)的概念，使系統溫度被推向目標溫度時並不那麼人為。方法列於式(2-22)

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} - \gamma_i \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{f_i(t)}{m_i} \quad (2-22)$$

其中 γ_i 是阻力係數(fraction coefficient)，隨機外力 f_i 滿足平均值為 0、變異數為 $\sigma_i^2 = 2m_i\gamma_i k_B T / \Delta t$ 的高斯分佈。

以非平衡分子動力學(Non-Equilibrium Molecular Dynamics, NEMD)方法計算材料熱傳導係數時，可在系統兩端設置具有溫差的冷熱槽製造熱流，再藉由傅立葉定律求得熱傳導係數。若對熱槽使用速度重新調整法雖然能夠精準的將熱槽內的溫度保持在目標溫度，不過一般認為調整方式太過人為[30]；Nose-Hoover 控溫法控制熱槽溫度時，整個熱槽都會參與熱交換，此現象與現實中的情況相近、較符合物理，不過系統中的溫度分佈會受到熱槽尺寸的影響[31]，而且文獻[28, 29]皆發現使用 NH 控溫法會產生不自然的熱整流現象。雖然使用 Langevin 控溫法也有熱槽內溫度分佈不合理的問題，不過本研究最終是希望探討石墨烯內的熱整流現象，因此在 NEMD 的模擬中會使用 Langevin 控溫法，避免 NH 控溫法中的偏差影響結果的判讀。

2.5.2 壓力控制

在 MD 模擬中，除了控制體積及溫度進行 NVT 模擬外，也常控制壓力及溫度進行 NPT 模擬。不過與在 2.5.1 節中的討論一樣，若沒有對系統的壓力進行控制，達到平衡時的壓力會與我們所設定的目標壓力不同。為了可以使系統平衡在目標



壓力 P_0 ，需要在模擬前段不斷對系統進行調整，達到平衡時的壓力後再鬆開控制，最終平衡後的系統壓力才會與目標壓力相同。

控制壓力時，常使用 Nose-Hoover 控壓法[56]~[58]、Berendsen 控壓法[59]。本研究使用 Nose-Hoover 控溫控壓法對系統的溫度與壓力進行調整達成 NPT 狀態下的模擬。在 LAMMPS 中，壓力計算公式如式(2-23)，說明壓力由原子震動與原子間作用力所產生。Nose-Hoover 控溫控壓方法列於式(2-24)~(2-29)[56]

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{\sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i}{V} \quad (2-23)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{p}_g}{W_g} \mathbf{r}_i(t) \quad (2-24)$$

$$\zeta(t) = \frac{\mathbf{p}_g}{W_g} \quad (2-25)$$

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = \mathbf{F}_i - \zeta(t) \mathbf{p}_i(t) - \frac{1}{N_f} \text{Tr}[\zeta(t)] \mathbf{p}_i(t) - \frac{p_\xi}{Q} \mathbf{p}_i(t) \quad (2-26)$$

$$\xi(t) = \frac{p_\xi}{Q} \quad (2-27)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_g = V(\mathbf{P} - P_0 \mathbf{I}) + \left(\frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \right) \mathbf{I} - \xi(t) \mathbf{p}_g \quad (2-28)$$

$$\dot{\mathbf{h}} = \zeta(t) \mathbf{h} \quad (2-29)$$

其中 \mathbf{r}_i 、 \mathbf{v}_i 、 \mathbf{p}_i 、 \mathbf{F}_i 、 m_i 分別為第 i 顆原子的位置、速度、動量、受力與質量， $\mathbf{p}_g \mathbf{r}_i$ 、 $p_\xi \mathbf{p}_i$ 分別代表控壓法與控溫法在該瞬間加入的動量與力， $\zeta(t)$ 以及 $\xi(t)$ 分別代表控壓法與控溫法的調控參數，式(2-25)及(2-27)中 $W_g = N_f k_B T \tau_p^2$ 、 $Q = N_f k_B T \tau_T^2$ ， τ_T 、 τ_p 為控溫與控壓的反應時間， \mathbf{P} 與 P_0 為系統內應力與系統目標壓力， V 為系統瞬時體積， N_f 為系統自由度(degree of freedom)， k_B 為波茲曼常數(Boltzmann constant)， \mathbf{h} 為模擬區域矩陣，由模擬區域在三方向上的向量組成，其行列式值 $\det[h]=V$ 。由上列式子可知控壓法會針對原子速度、受力以及系統體積作調整，使壓力保持在一定範圍內。若控壓反應時間 τ_p 定得很長，則調控壓力的參數 ζ 隨時間的變動量會越



小，表示需要更長的模擬時間以達到目標壓力，不過達到目標壓力後的震盪會越小；相反的，若 τ_p 定的很短，系統可以很快接近目標壓力，不過壓力震盪會很劇烈。

2.6 聲子頻譜

透過適當的溫度及壓力控制可以將系統固定在給定的條件中，去除外力控制後，系統將在總能不變的條件下繼續模擬，直到達到穩態，此時開始蒐集原子的運動資訊進行統計分析。對半導體來說，最主要的熱載子為聲子，因此透過聲子色散關係與態密度可以初步瞭解材料的熱傳性質，也能與實驗和理論相比較驗證模擬的可靠性。以下將描述各分析方法。

2.6.1 聲子色散關係

聲子色散關係是藉由原子運動的情況進行傅立葉分析，找出在特定波向量下的特徵頻率，原子的運動情形可以從速度自相關函數求得，也可從原子的位置或是位移得到。本研究使用原子的位置做傅立葉分析得出色散關係式。

週期晶體的簡正座標(normal coordinate) α_q 可表示如式(2-30)

$$\alpha_q(t) = \sum_i \mathbf{r}_i(t) \cdot \mathbf{e}_q \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}_i) \quad (2-30)$$

其中 \mathbf{r}_i 為第 i 顆原子的瞬時座標， \mathbf{e}_q 為偏振方向， \mathbf{l}_i 為原子平衡位置， \mathbf{q} 為波向量。

經過頻譜分析，可得

$$\alpha_q(t) = \sum_{\omega_q} A_{\omega_q} \exp(i\omega_q t) \quad (2-31)$$

其中 ω_q 為波向量 \mathbf{q} 對應到的特徵頻率。對式(2-31)做傅立葉轉換，得到

$$F_q(\omega, t') = \int_0^{t'} \alpha_q(t) \exp(i\omega t) dt = \sum_{\omega_q} A_{\omega_q} \frac{\exp[i(\omega_q - \omega)t'] - 1}{i(\omega_q - \omega)} \quad (2-32)$$

在此 t' 為模擬的總時長。從式(2-32)可發現

$$\frac{F_q(\omega, t')}{t'} = \begin{cases} A_{\omega_q} & \text{當 } \omega = \omega_q \\ O\left(\frac{1}{t'}\right) & \text{當 } \omega \neq \omega_q \end{cases} \quad (2-33)$$

所以，當 t' 越大時， F_q 函數在特徵頻率的峰值會越明顯，將波向量與對應到的特徵



頻率繪製在圖上，即形成色散關係圖[55]。

2.6.2 態密度

欲求得聲子態密度，必須先計算原子速度的自相關函數，其表示式如下

$$\gamma_v(t) = \left\langle \sum_i \mathbf{v}_i(t + \tau) \cdot \mathbf{v}_i(t) \right\rangle / \left\langle \sum_i |\mathbf{v}_i(\tau)|^2 \right\rangle \quad (2-34)$$

其中角括號為系集平均(ensemble average)，在此我們使用穩態後的時間平均取代系集平均。而 $\gamma_v(t)$ 與正規化過後的聲子態密度 $g(\omega)$ 的關係如下[55]，

$$\gamma_v(t) = \int g(\omega) \cos(\omega t) d\omega \quad (2-35)$$

$$g(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{t'} \gamma_v(t) \cos(\omega t) dt \quad (2-36)$$

$$\int g(\omega) d\omega = 1 \quad (2-37)$$

2.7 热傳導係數

2.7.1 Green-Kubo 理論

在平衡分子動力學模擬中，我們使用 Green-Kubo 關係式計算材料的晶格熱傳導係數，如下式

$$\kappa_\alpha = \frac{1}{k_B V T^2} \int_0^\infty \left\langle j_\alpha(0) j_\alpha(t) \right\rangle dt \quad (2-38)$$

Green-Kubo 關係式是根據微擾擴散理論 (Fluctuation-dissipation theory) 而來，利用材料於熱平衡狀態下的熱流自相關函數 (Heat current autocorrelation function, HCACF) 可計算材料熱傳導係數。式(2-38)中等號左側的 κ 與右側的 k_B 、 V 、 T 及 j 分別為熱傳導係數、波茲曼常數、系統體積、溫度及熱流強度(heat current)，而下標 α 表示熱流方向，積分式中的角括號代表系集平均(Ensemble average)。使用 LAMMPS 計算熱流強度的方式如下式[60]，

$$\mathbf{j} = \frac{1}{V} \left[\sum_i e_i \mathbf{v}_i - \sum_i \mathbf{s}_i \mathbf{v}_i \right] \quad (2-39)$$

其中 \mathbf{j} 為熱流強度向量， V 為系統體積， e_i 、 \mathbf{v}_i 、 \mathbf{s}_i 為第 i 顆原子帶有的能量、速度



與應力張量(stress tensor)。 e_i 與 \mathbf{s}_i 的定義如下

$$e_i(t) = \frac{1}{2} m_i v_i^2 + U_i \quad (2-40)$$

$$\mathbf{s}_i = s_{i,ab} = -m_i v_{i,a} v_{i,b} - \mathbf{W}_{i,ab} \quad (2-41)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_{i,ab} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_p} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_b} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b}) \\ & + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{N_a} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b}) \\ & + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^{N_d} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b} + r_{4a} F_{4b}) \\ & + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^{N_i} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b} + r_{4a} F_{4b}) \\ & + Kspace(r_{ia}, F_{ib}) + \sum_{i=1}^{N_f} r_{ia} F_{ib} \end{aligned} \quad (2-42)$$

其中式(2-40)表示第 i 顆原子帶有的能量為該原子的動能與位能之和。式(2-41)為 \mathbf{s}_i 的定義，考慮動能以及原子間作用力帶來的影響，其中 a, b 代表 x, y, z 三方向。原子間交互作用包含成對作用(pairwise)、鍵結作用(bond)、鍵角作用(angle)、兩面角作用(dihedral)、瑕兩面角(improper dihedral)、遠程作用(long-range Coulombic, K Space)與原子約束(internal constraint)分別列於式(2-42)，下標數字代表一組交互作用中的各原子編號， N_p 、 N_b 、 N_a 、 N_d 、 N_i 與 N_f 分別是各交互作用的組數。

2.7.2 數值積分 Green-Kubo 公式

理論上在計算 Green-Kubo 關係式時，要由式(2-38)對熱流自相關函數的系集平均積分到無窮大，不過，在實際操作上，不可能對 HCACF 積分到時間無窮大，而且無法真的模擬出系集平均，因此要設定一時間積分上限 t_{correl} ，如式(2-43)，並搭配遍歷性假設(ergodic hypothesis)，將系集平均用時間平均的方式取代，此時準確性會受到熱流的取樣頻率與總取樣次數影響，因此模擬時長也會影響準確性，我們將在 3.5.2 節討論時間積分上限、模擬時長與獨立模擬次數對模擬誤差的影響。以時間平均方式計算出的 HCACF 可表示為式(2-44)

$$\kappa_\alpha(t_{correl}) = \frac{1}{k_B V T^2} \int_0^{t_{correl}} \langle j_\alpha(0) j_\alpha(t) \rangle dt \quad (2-43)$$


$$\langle j_\alpha(0) j_\alpha(mf\Delta t) \rangle = \frac{1}{N_s - m} \sum_{n=1}^{N_s} j_\alpha(nf\Delta t) j_\alpha[(m+n)f\Delta t] \quad (2-44)$$

式(2-44)中， $j_\alpha(mf\Delta t)$ 表示在第 $mf\Delta t$ 秒取樣的 α 方向熱流強度，每 f 個時步取樣一次， Δt 為時步大小， N_s 為熱流總取樣次數。最後使用梯形積分法(trapezoidal rule)對時間做積分得到材料之晶格熱傳導係數。

第3章 完美單層石墨烯



本章的目標為單層石墨烯的熱傳性質，首先計算石墨烯之色散關係與態密度，並將結果與實驗及理論結果相比較，驗證 EMD 模擬設置的正確性、以及取得石墨烯色散關係與態密度的方法無誤。接著探討石墨烯熱傳導係數的尺寸效應，瞭解能夠脫離尺寸效應的模擬系統大小。最後為了後續探索熱整流現象發生的原因，針對熱傳導係數之溫度相依性進行研究。

3.1 模擬時步大小選取

當選取越小的時步進行模擬，可以得到越精確的模擬結果，不過同時也增加了計算上的成本，因此我們要仔細選取時步大小，在準確性與時間成本考量下，找到最適合的時步大小。為了得知模擬所需的時步大小，我們首先對勢能函數進行因次分析，評估原子振動的特徵時間。再由因次分析的結果選取不同大小的模擬時步，實際進行 MD 模擬測試，比較模擬結果差異，再決定最合適的時步大小。

3.1.1 原子振動特徵時間

透過因次分析我們得知原子振動時間 τ 可由原子質量 M 、特徵長度 L_c 與振動特徵能量 ε 表示，如式(3-1)。

$$\tau = \sqrt{\frac{ML_c^2}{\varepsilon}} \quad (3-1)$$

在章節 2.2 中介紹過，使用 Opt. Tersoff 勢能函數所描述的系統中，原子 i 與原子 j 之間形成的鍵結能(bond energy)，可表示如下式

$$U_{ij} = f_{ij}^C \left(f_{ij}^R - b_{ij} f_{ij}^A \right) \quad (3-2)$$

$$f_{ij}^R = Ae^{-\lambda_1 r_{ij}} \quad (3-3)$$

$$f_{ij}^A = Be^{-\lambda_2 r_{ij}} \quad (3-4)$$

Opt. Tersoff 勢能函數中，排斥力與吸引力的特徵能量 ε^R 與 ε^A 為原子於平衡鍵長 r_0 時分別對應到的能量，即

$$\varepsilon^R = f_{ij,eq}^R = Ae^{-\lambda_1 r_0} \quad (3-5).$$



$$\varepsilon^A = f_{ij,eq}^A = Be^{-\lambda_2 r_0} \quad (3-6)$$

其中平衡鍵長 r_0 為使原子對 i、j 之間的吸引力與排斥力會大小相等、方向相反的間距，可表示如式(3-7)。

$$r_0 = \frac{1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \ln \left(\frac{B\lambda_2}{A\lambda_1} \right) \quad (3-7)$$

從式(3-3)及式(3-4)可知排斥力的特徵長度為 $1/\lambda_1$ ，吸引力的特徵長度為 $1/\lambda_2$ 。將上述的特徵能量、特徵長度與原子質量代入式(3-1)，即可算出在吸引力和排斥力作用下的原子振動特徵時間。結果顯示如表 3.1。

表 3.1 排斥力和吸引力分別對應之參數與原子振動特徵時間

	排斥力參數 (R)	吸引力參數 (A)
M (kg)	1.9932×10^{-26}	1.9932×10^{-26}
A (eV)	1393.6	1393.6
B (eV)	430.0	430.0
λ (\AA^{-1})	3.4879	2.2119
r_0 (\AA)	1.2785	1.2785
L_c (\AA)	0.2867	0.4521
ε (eV)	16.1275	25.4311
τ (fs)	10.0793	12.6596

3.1.2 時步大小測試

前面的分析求出原子振動特徵時間大約落在 10fs 左右，考量到要能夠完整捕捉振動的過程，因此選取 1fs、0.5fs、0.1fs 三種時步大小進行模擬，比較原子的運動情況。

模擬設置使用 5×8 個單位晶胞(大約 $2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ ，初始鍵長為 0.142nm)的系統尺寸，在 NVE 條件下模擬 1ps，輸出系統中一顆原子的速度隨時間變化圖(模擬設置列於表 3.2)。在模擬前段，三個時步大小計算出的原子速度幾乎相同，不過在放大圖仍可以稍微看出有微小的差異，如圖 3.1(b)。隨著模擬進行誤差也不斷累積，

模擬至 500fs 後，開始觀察到時步大小 1fs 的結果與其餘的結果產生明顯差異，如圖 3.1(c)，此時也可看出時步大小 0.5fs 的結果與 0.1fs 的模擬結果開始出現差異。

由於在 EMD 模擬中，我們常需要進行長時間的模擬，不過在時步大小為 1fs 與 0.5fs 時在模擬的前 1ps 即出現偏差，懷疑離得到收斂的結果還很遠。因此再加入時步大小 0.05fs 進行比較，繪製三者與最細時步大小計算出的速度差異隨時間的變化，見圖 3.2；可看出時步大小 0.1fs 的結果與時步大小 0.05fs 的結果差異不大，在 10ps 間的速度差都小於 $1\text{\AA}/\text{ps}$ ，故判斷使用時步大小 0.1fs 已達到收斂。且時步大小 0.1fs 模擬所得的原子速度隨時間變化也呈現十分平滑連續，足以正確描述原子速度變化，因此本研究以後模擬皆選擇時步大小 0.1fs 進行模擬。

表 3.2 完美石墨烯時步大小模擬

系統尺寸	$2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ (5×8 U.C.)
系統總原子數	180 顆
原子初始速度	溫度 300K、平均值為 0 的高斯亂數分布
初始鍵結長度	0.142nm
邊界條件	x、y 方向為週期性邊界條件 z 方向為自由邊界
勢能函數	Opt. Tersoff 勢能函數
時步大小	1fs, 0.5fs, 0.1fs
模擬過程	NVE 模擬 1ps

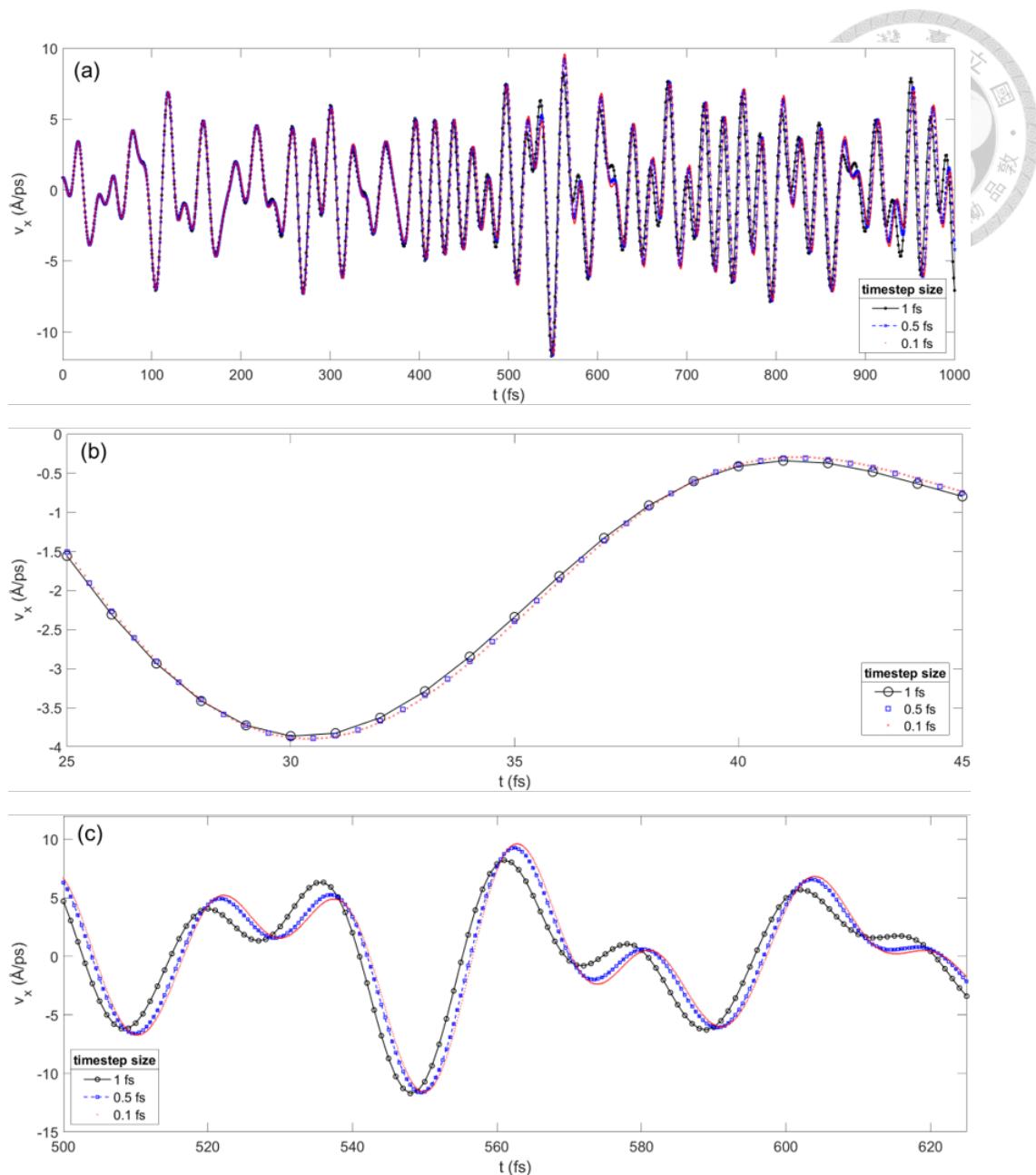


圖 3.1 (a)時步大小為 1fs、0.5fs 與 0.1fs (分別為黑、藍、紅色圖標)在 NVE 模擬 1ps 間的速度隨時間變化圖，(b)為模擬前期(25fs~45fs)的放大圖，(c)為模擬後期(500fs~625fs)的放大圖。

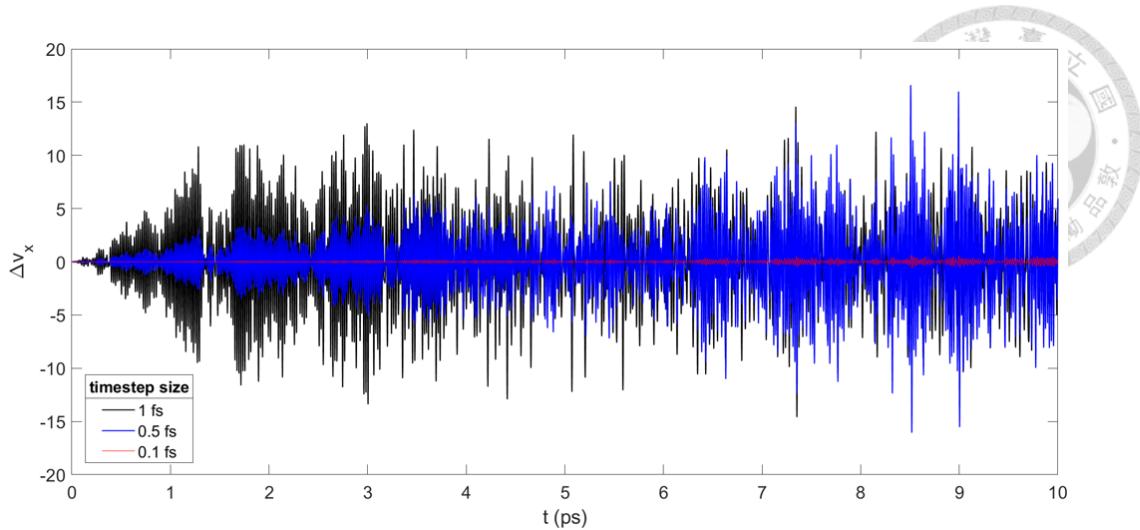


圖 3.2 時步大小為 1fs、0.5fs 與 0.1fs (分別為黑、藍、紅色圖標)在 NVE 模擬 10ps 間與時步大小 0.05fs 的速度差異。

3.2 薄膜變形分析

由於我們研究的單層石墨烯厚度方向僅有一顆原子，在模擬的過程中因為系統中原子 z 方向的運動，會使薄膜產生無法避免的變形，若是變形太過嚴重，也會影響到後續計算熱傳導係數的正確性。因此本節將檢查薄膜在模擬過程中能否維持足夠平整的形狀，並討論在不同的系綜條件下達成平衡時薄膜形狀的變化情形。

在此我們一樣使用 5×8 個單位晶包(大約 $2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ ，初始鍵長為 0.142nm)的石墨烯薄膜，首先檢驗以 NVT 模擬 1ns 間薄膜的穩定性，溫度以 Nose-Hoover 控溫法控制在 300K。每 0.01ps 輸出系統的原子位置，計算原子 z 方向位置的平均 (\bar{z}) 及標準差 (σ_z)，並以薄膜厚度 (d) 做正規化，判斷薄膜平整度。從圖 3.3 平均位置隨時間變化圖可以看出薄膜並沒有偏離中心位置，而正規化標準差約在 15% 附近跳動。

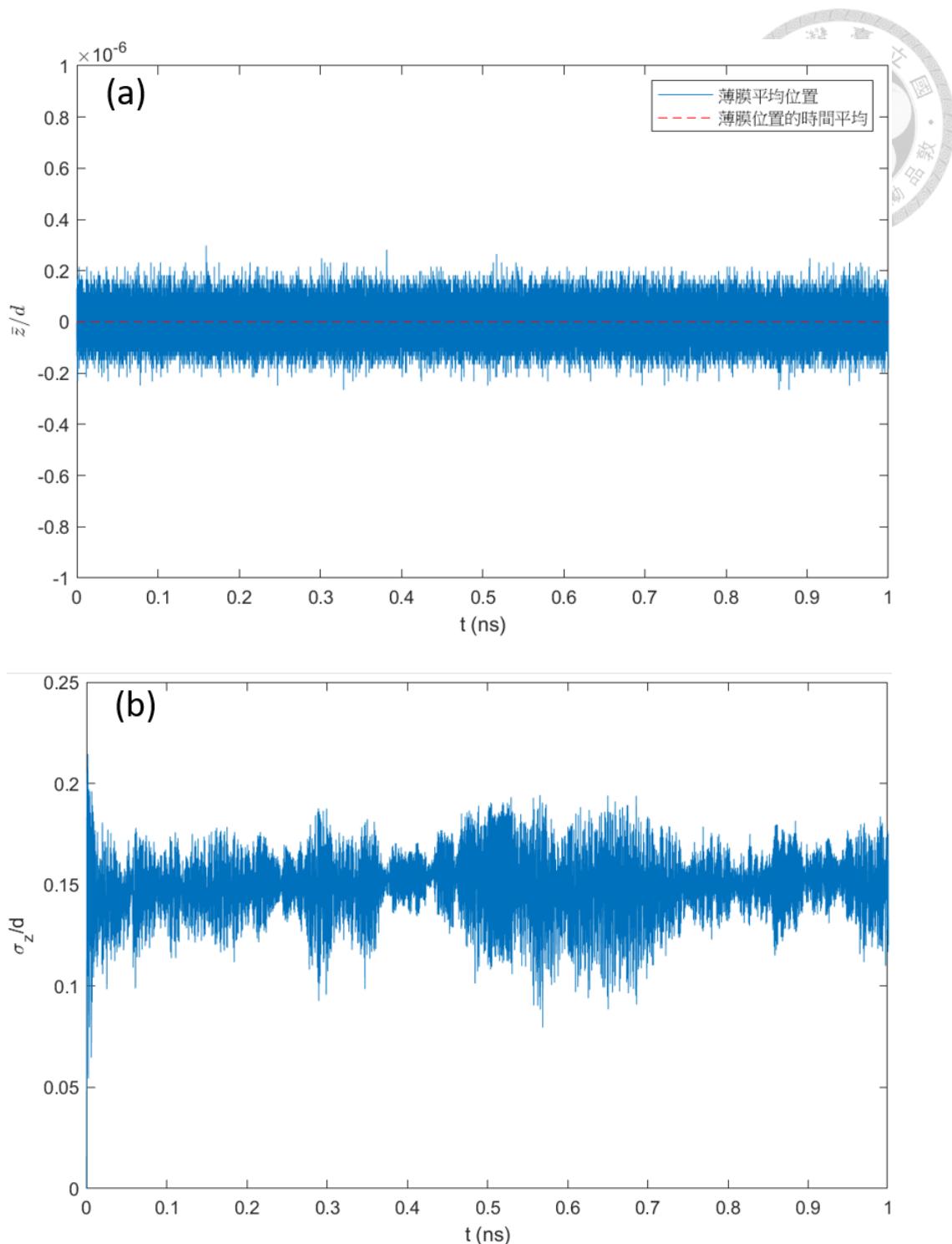


圖 3.3 2.1nm × 2.2nm 石墨烯於 NVT 模擬下 (a)原子 z 方向之正規化平均位置
 (b)原子 z 方向位置之正規化標準差。

接著在一樣的系統設置底下，改以 NPT 模擬 1ns，其中溫度、壓力以 Nose-Hoover 控溫控壓法控制在 300K 及 1 大氣壓。每 0.01ps 輸出系統的原子位置，同



樣由薄膜在各時間原子 z 方向位置的平均及正規化標準差判斷薄膜平整、穩定度。如圖 3.4 顯示，薄膜同樣沒有明顯的 z 方向位移，薄膜原子位置之正規化標準差約在 5% 附近震盪，模擬期間最大值為 8.6% (第 0.27ns)，皆明顯小於使用 NVT 進行模擬的結果。(NVT 與 NPT 模擬設置列於表 3.3)

表 3.3 完美石墨烯震動分析模擬

	NVT 模擬設置	NPT 模擬設置
系統尺寸	2.1nm × 2.2nm (5×8 U.C.)	
系統總原子數	180 顆	
原子初始速度	溫度 300K、平均值為 0 的高斯亂數分布	
初始鍵結長度	0.142nm	
邊界條件	x、y 方向為週期性邊界條件 z 方向為自由邊界	
勢能函數	Opt. Tersoff 勢能函數	
時步大小	0.1fs	
模擬過程	以 Nose-Hoover 控溫法(300K) 在 NVT 模擬 1ns	以 Nose-Hoover 控溫控壓法 (300K, 1 大氣壓)在 NPT 模擬 1ns

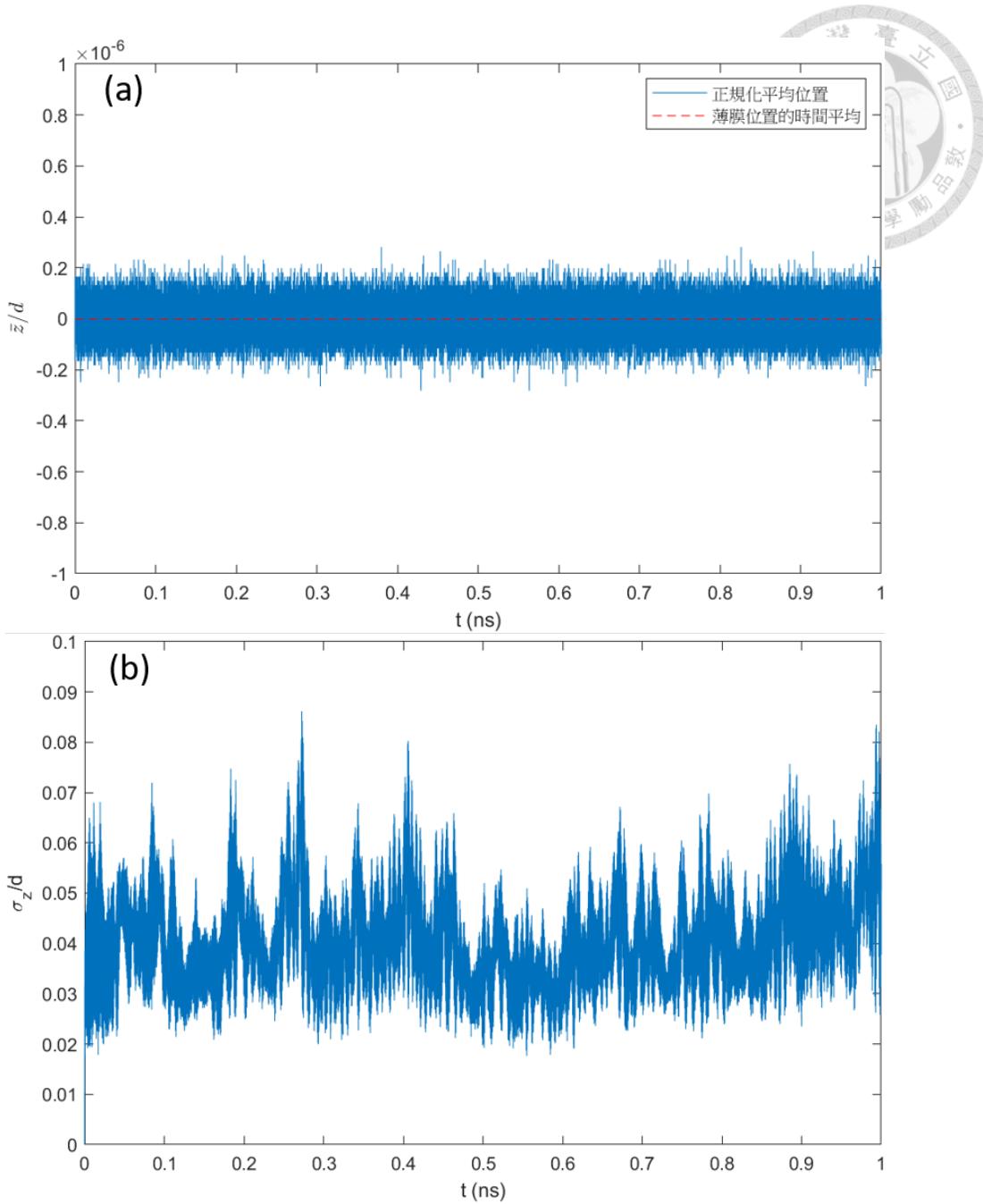


圖 3.4 2.1nm × 2.2nm 石墨烯於 NPT 模擬下 (a) 原子 z 方向之正規化平均位置
(b) 原子 z 方向位置之正規化標準差。

兩者之間的差異源於鍵結長度的變化，在兩個模擬中，我們將初始鍵結長度皆設為 0.142nm，不過當溫度達到 300K 時，使用 Opt. Tersoff 動能函數的石墨烯薄膜在不受限制的情況下(NPT)鍵長伸長至大約 0.1442nm[63]。在圖 3.5 觀察到兩個模擬達到平衡時的鍵長都大於初始鍵長，分別為 0.14290nm (NVT) 及 0.14421nm(NPT)，由於 NVT 模擬當中固定體積，使得薄膜體積無法在平面方向自由發展，此時向外擴張的內應力只能往未受限制的 z 方向釋放，導致薄膜產生較明顯變形。另一方



面，NPT 模擬可以讓薄膜體積在平面方向自由發展，系統中因體積膨脹而產生的內應力得以釋放，薄膜可以維持更穩定的狀態，因此在後續的模擬中，我們將借助 NPT 模擬使系統更好地達到二維平衡狀態。

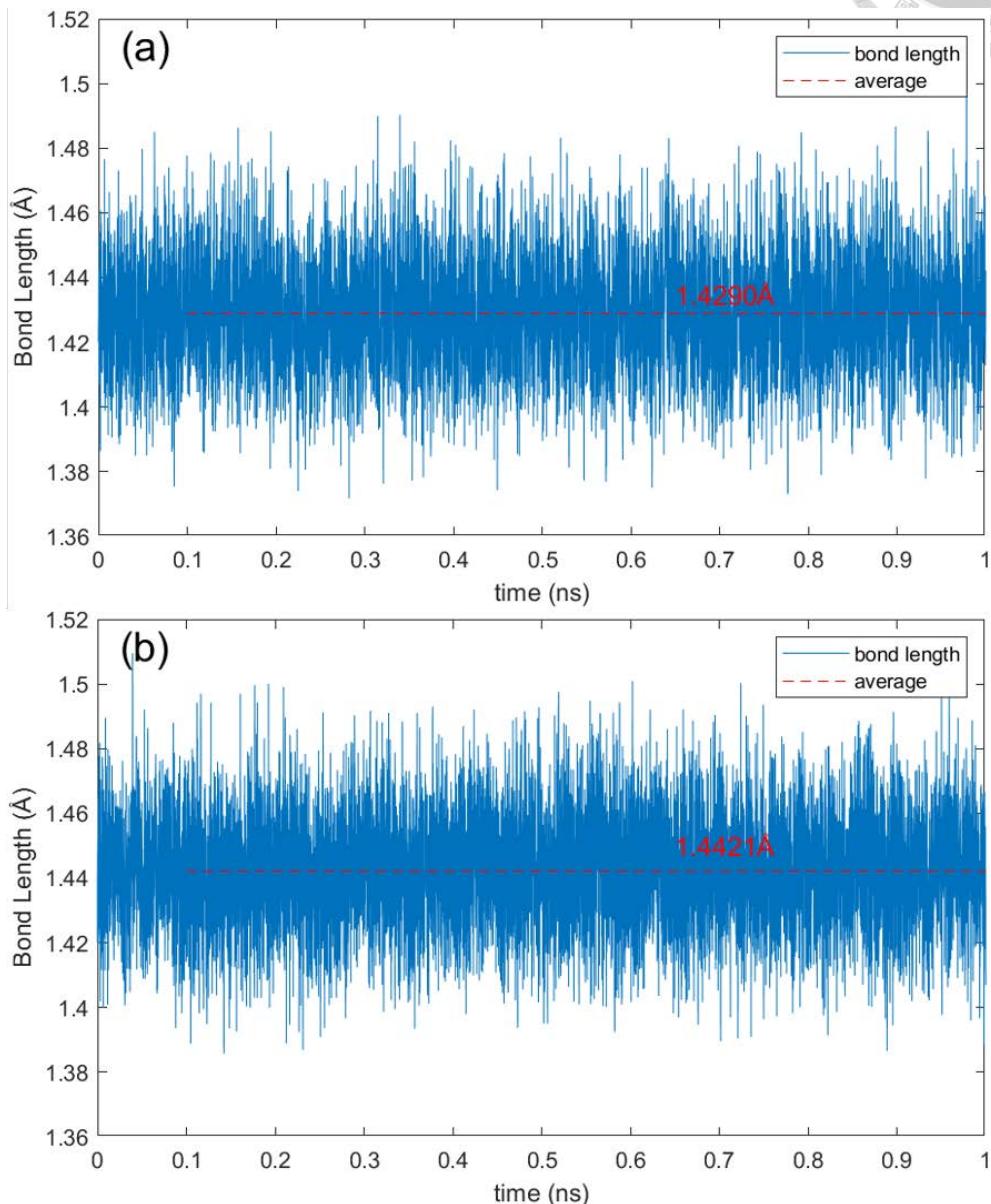


圖 3.5 2.1nm × 2.2nm 石墨烯 (a)NVT (b)NPT 模擬的鍵結長度變化

為求謹慎我們也檢查了先 NPT 再切換至 NVE 模擬後的薄膜形狀，使用 5×8 個單位晶包(大約 $2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ ，初始鍵長為 0.1442nm)的系統，先以 NPT 模擬 0.5ns ，溫度、壓力設置為 300K 、 1 大氣壓，接著切換到 NVE 模擬 1ns (模擬設置列於表 3.4)。每 0.01ps 輸出系統的原子位置，計算薄膜在各時間原子 z 方向位置的平均及正規化標準差，判斷薄膜平整、穩定度。可以看出當關掉控溫控壓條件切換

至 NVE 後，正規化標準差震盪的範圍變小，薄膜的變形程度相當穩定。由以上分析可知，藉由使用 NPT 系綜可讓薄膜的體積自由發展，將內應力造成的影响降到最低；在後續的 NVE 模擬中，石墨烯薄膜仍然可以維持足夠平整的二維形狀。圖 3.7 與 圖 3.8 分別是 $4.3\text{nm} \times 4.2\text{nm}$ 、 $8.2\text{nm} \times 8.2\text{nm}$ 、 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 及 $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ 四種尺寸石墨烯在相同的模擬條件下的平均位置與變形程度(模擬條件可參考表 3.4 以及各尺寸石墨烯列於表 3.5)。在圖中，平均位置的震盪幅度隨著尺寸變大逐漸變小，而變形程度則上升，不過仍在可接受的範圍。

表 3.4 完美石墨烯震動分析模擬

系統尺寸	$2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ (5×8 U.C.)
系統總原子數	180 顆
原子初始速度	溫度 300K 、平均值為 0 的高斯亂數分布
初始鍵結長度	0.1442nm
邊界條件	x、y 方向為週期性邊界條件 z 方向為自由邊界
勢能函數	Opt. Tersoff 勢能函數
時步大小	0.1fs
模擬過程	以 Nose-Hoover 控溫控壓法(300K ，1 大氣壓) 在 NPT 模擬 0.5ns 接著在 NVE 模擬 1ns

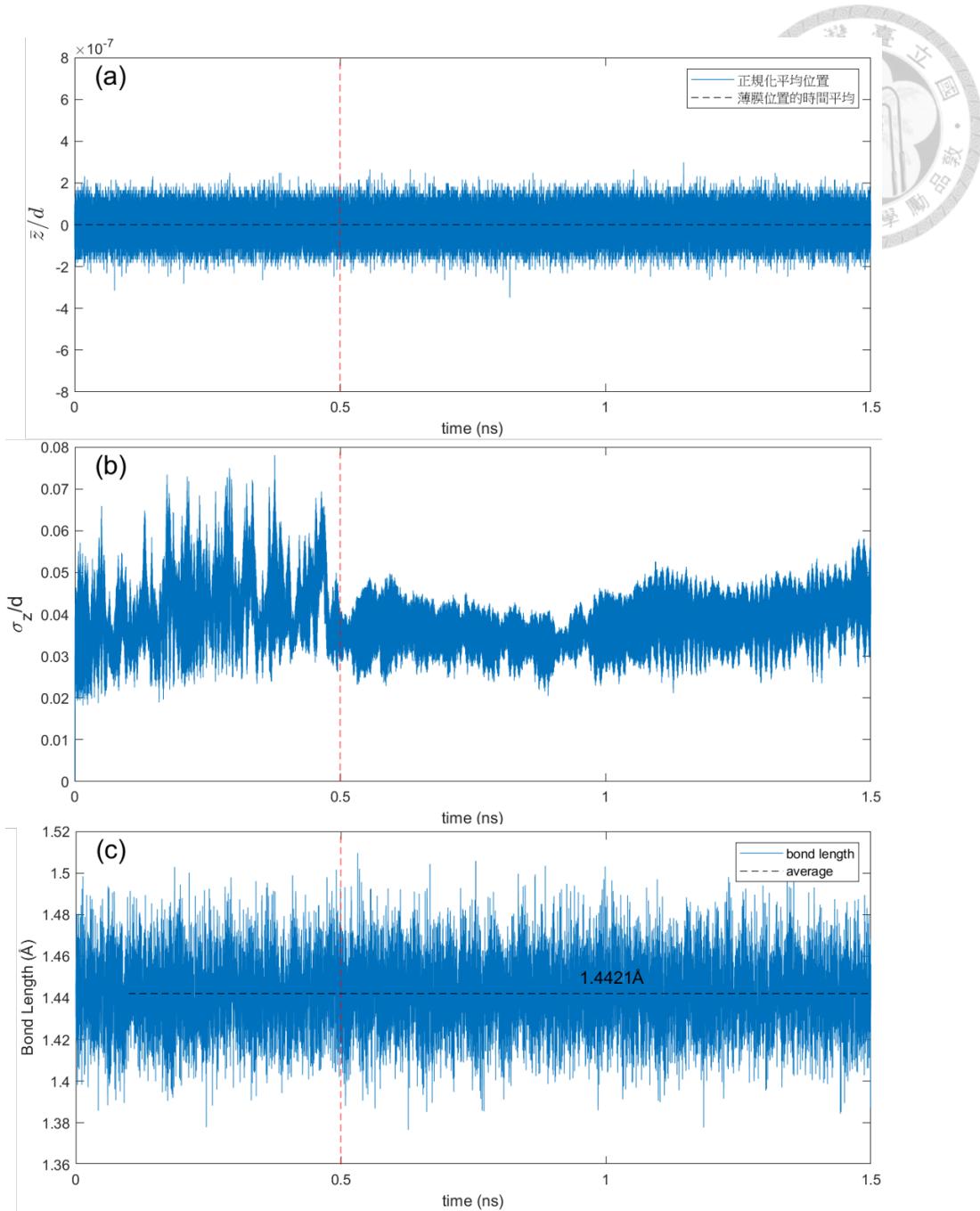


圖 3.6 2.1nm × 2.2nm 石墨烯 NPT 模擬 0.5ns 後切換至 NVE 模擬 1ns 間 (a)原子 z 方向平均位置 (b)原子 z 方向正規化標準差 (c)原子鍵結長度。紅線為 NPT 切換至 NVE 之時間點。

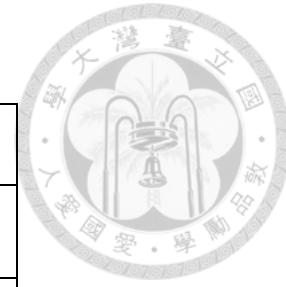


表 3.5 各尺寸之完美石墨烯

系統尺寸	系統總原子數
$2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ (5×8 U.C.)	180 顆
$4.3\text{nm} \times 4.2\text{nm}$ (10×17 U.C.)	680 顆
$8.2\text{nm} \times 8.2\text{nm}$ (19×33 U.C.)	2,508 顆
$16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ (37×65 U.C.)	9,620 顆
$32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ (74×129 U.C.)	38,184 顆

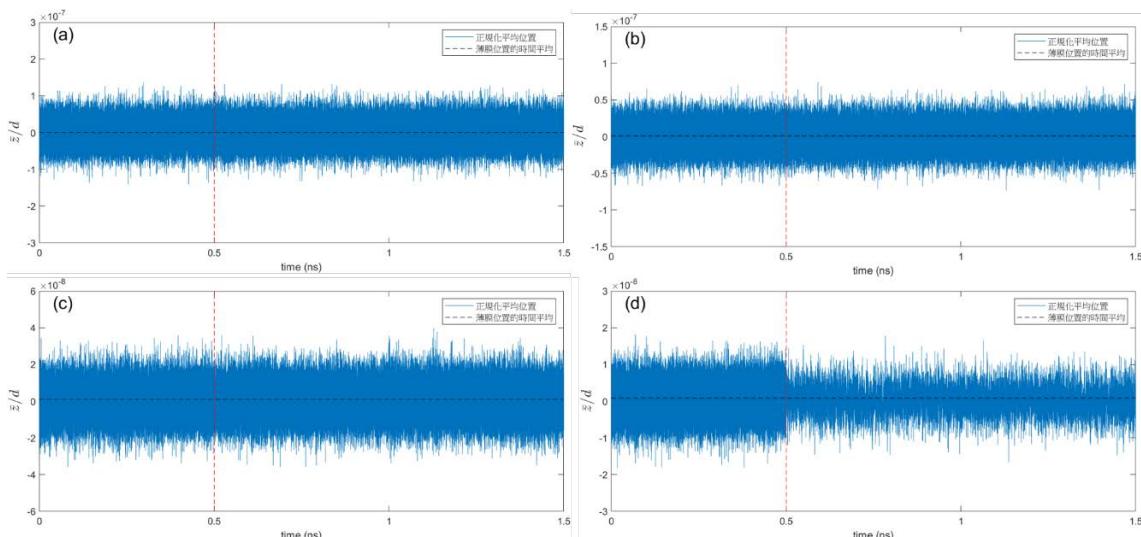


圖 3.7 (a) $4.3\text{nm} \times 4.2\text{nm}$ 、(b) $8.2\text{nm} \times 8.2\text{nm}$ 、(c) $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 、
(d) $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ 石墨烯原子 z 方向平均位置。NPT 模擬 0.5ns 後切換至 NVE
模擬 1ns，紅線為 NPT 切換至 NVE 之時間點。

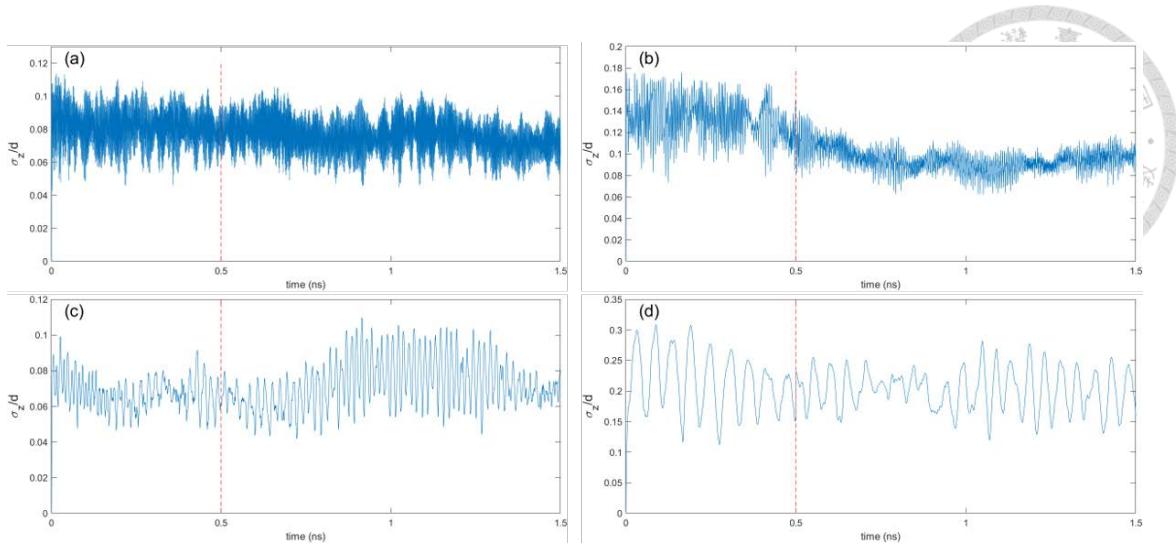


圖 3.8 (a) $4.3\text{nm} \times 4.2\text{nm}$ 、(b) $8.2\text{nm} \times 8.2\text{nm}$ 、(c) $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 、
(d) $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ 石墨烯原子 z 方向正規化標準差。NPT 模擬 0.5ns 後切換至
NVE 模擬 1ns，紅線為 NPT 切換至 NVE 之時間點。

3.3 穩態判斷

使用 Green-Kubo 法計算熱傳導係數時，我們需要收集熱平衡狀態下的熱流資料，不過剛開始對系統進行溫度、壓力控制以及切換到 NVE 模擬時，都會有一段暫態資料，所以需要先模擬一段時間，待系統達到穩態後再收集資料。其中穩態判斷方式為觀察系統中的溫度(動能)、位能及總能隨時間的變化，若以上的數值皆收斂在一定值附近跳動，則判斷系統已達穩態。

讓系統在 NPT 系集下模擬 0.5ns，使用 Nose-Hoover 控溫控壓法將系統維持在 300K、1 大氣壓，達到平衡後切換到 NVE 系綜，因為改變對系統的控制方式，要再運行一段時間，直到系統在 NVE 系綜下再一次達到平衡，才可以開始收集熱流資料。以 5×8 個單位晶胞的石墨烯為例(大約 $2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ ，初始鍵長為 1.442nm)，在 NPT 系綜模擬 0.5ns，其中溫度、壓力設置為 300K、1 大氣壓力，接著切換到 NVE 模擬 1ns，系統的溫度、動能、位能及總能隨時間的變化如圖 3.9 所示(模擬設置與表 3.4 同)。在 NPT 模擬中，各變量的局部平滑曲線(local smooth)都在一定值附近小幅變動，可以判斷系統溫度有被確實的控制，且達到穩態。局部平滑曲線上的每一點由該時間點前後各取 0.1ns 的時間長度進行平均，在 NPT 與 NVE 情況下分別計算 0.1ns 至 0.4ns 與 0.6ns 至 1.4ns 的局部平均。切換至 NVE 後，系統總

能馬上被控制為定值，在模擬時間 1ns 後的溫度、動能及位能也在一定值附近小幅變動，可知 0.5ns 的模擬長度足以使系統在 NVE 系綜下達到穩態。圖 3.10~圖 3.13 為各系統尺寸在 NPT 與 NVE 模擬達穩態的模擬結果(模擬設置可參考表 3.4 及表 3.5)，一般而言，達到穩態所需的時間會隨著系統擴大而變長，不過我們所探討的系統尺寸並不大，因此在 NPT 以及 NVE 系綜下 0.5ns 的模擬長度都足以使系統達到穩態，但是在系統擴大至 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 以及 $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ 時，可以在模擬初期觀察到 Nose-Hoover 控溫控壓法確實需要更長的時間才能使系統達到平衡，如圖 3.12(a)、圖 3.13(a)所示，局部平滑曲線值在模擬初期較低，經一小段時間後才達目標溫度。

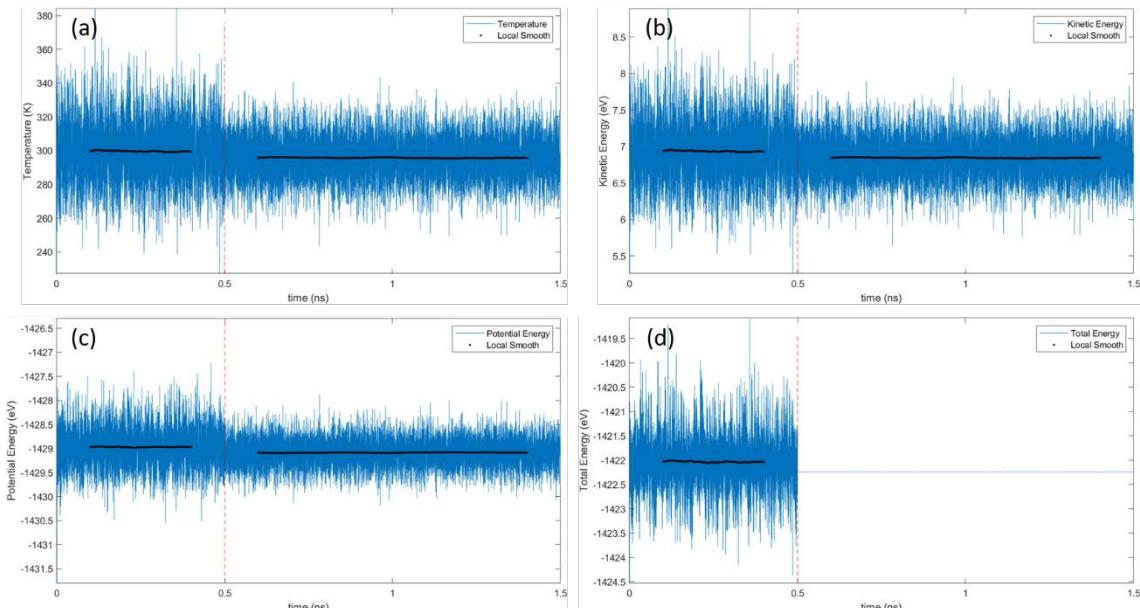


圖 3.9 $2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ 石墨烯運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的 (a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE 之時間點。

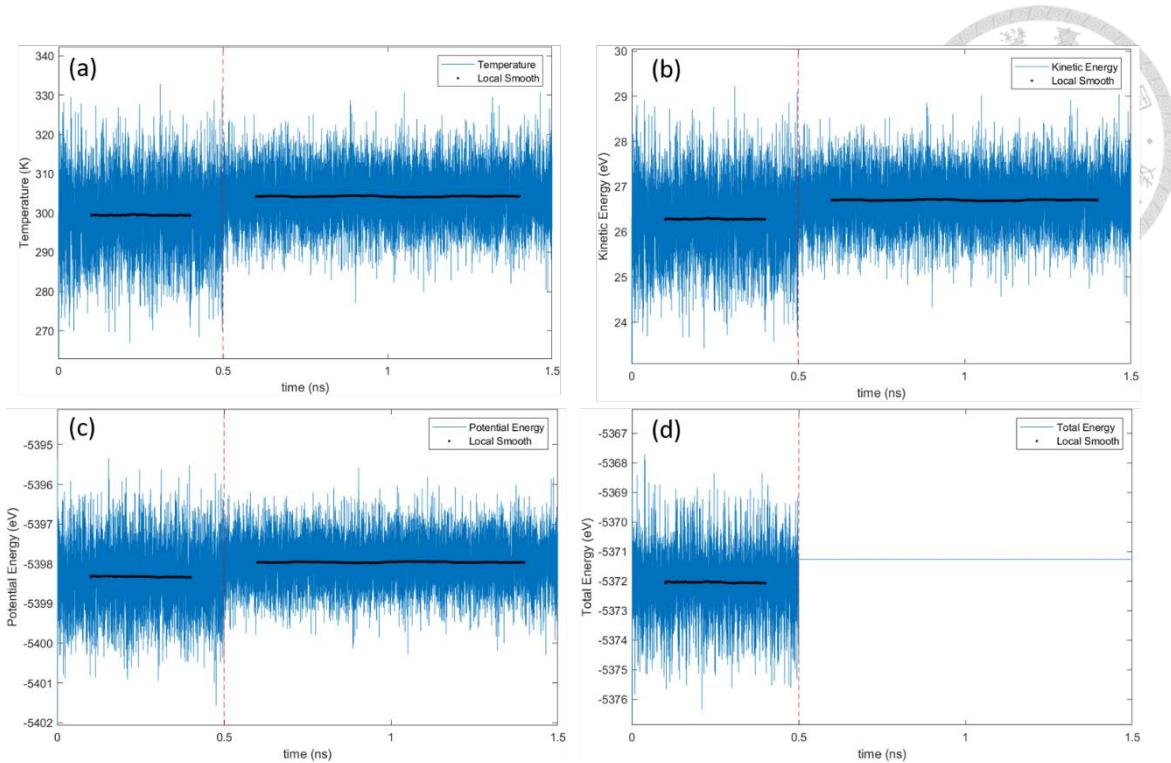


圖 3.10 $4.3\text{nm} \times 4.2\text{nm}$ 石墨烯運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的
(a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE
之時間點。

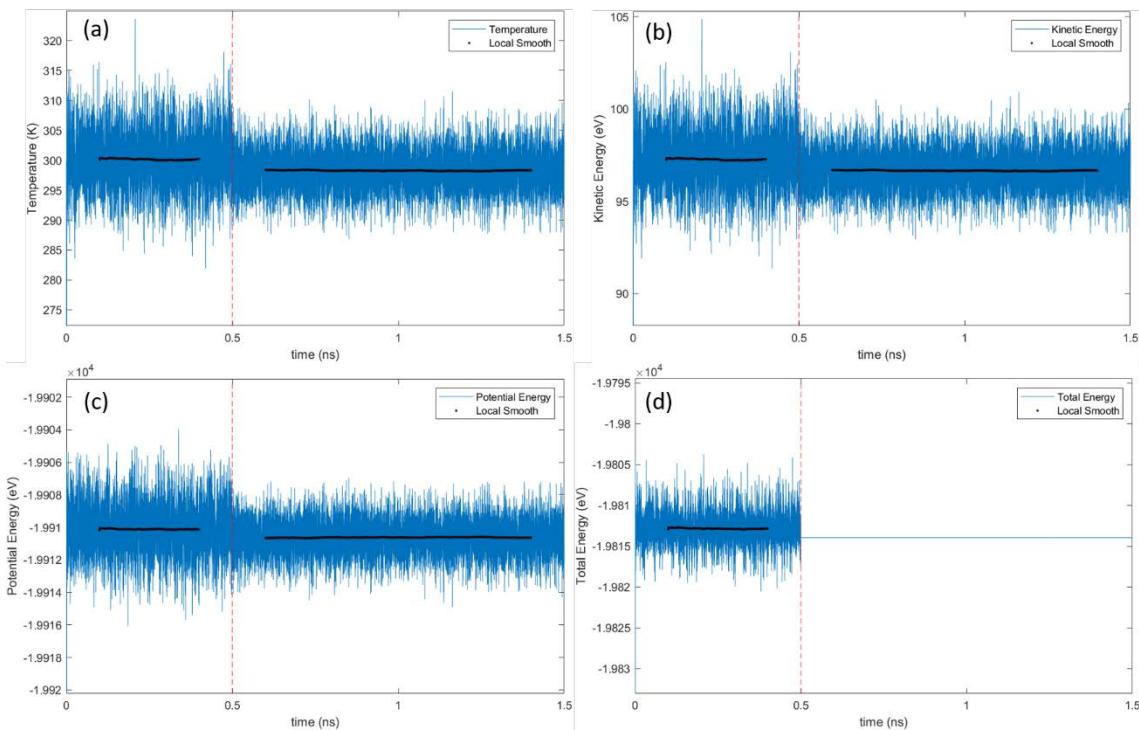


圖 3.11 $8.2\text{nm} \times 8.2\text{nm}$ 石墨烯運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的
(a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE
之時間點。

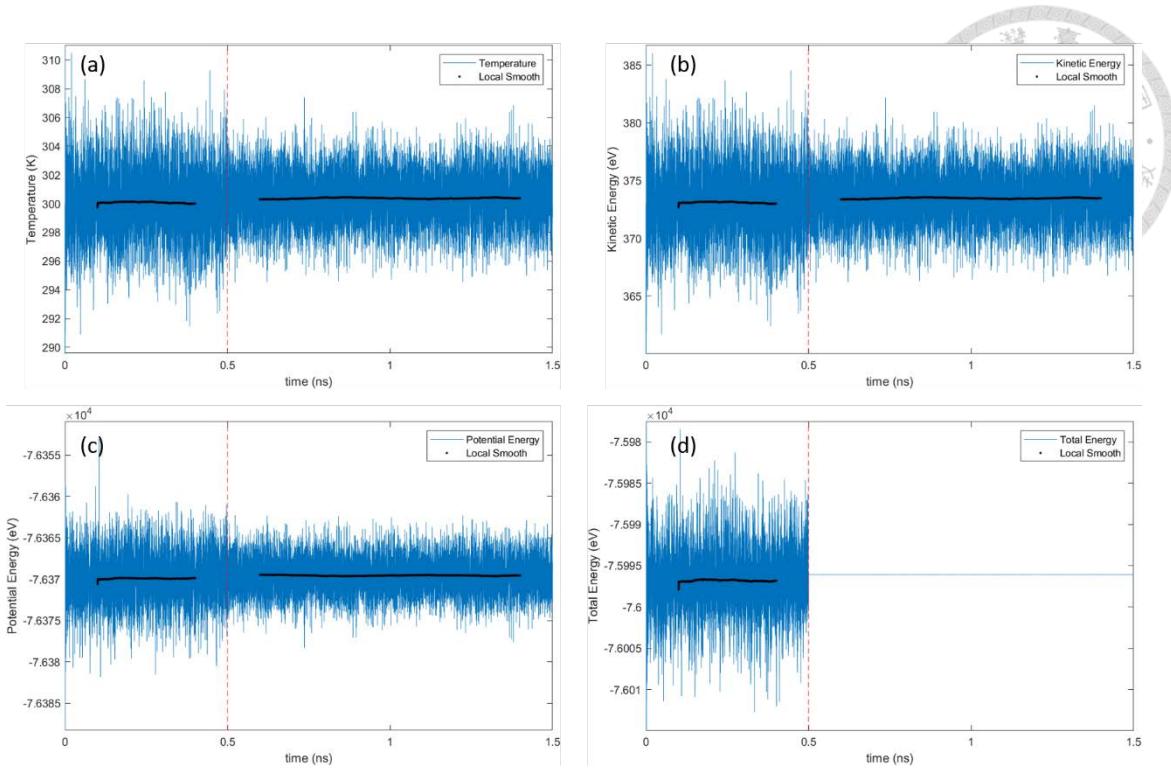


圖 3.12 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 石墨烯運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的(a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE 之時間點。

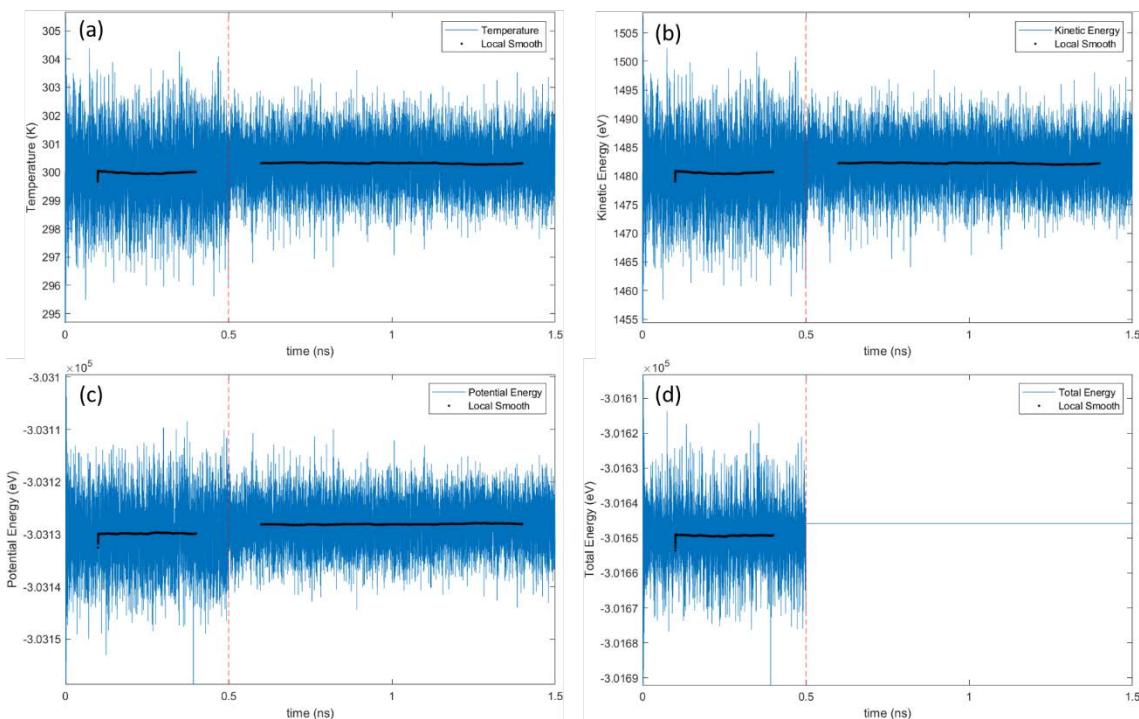


圖 3.13 $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ 石墨烯運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的(a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE 之時間點。



3.4 聲子色散關係與態密度

3.4.1 聲子色散關係

由式(2-30)可知，要計算簡正座標前要先知道晶格點位置，在此以原子平衡位置當作晶格點位置，並且定義殘值 res 來判斷平均的樣本數是否足夠，Res 定義如下

$$Res(M) = \left[\frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \sum_{p=1}^3 (avg_{i,p}(M+1) - avg_{i,p}(M))^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-8)$$

$$avg_{i,p}(M) = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M r_{i,p}(m) \quad (3-9)$$

其中 M 為平均的步數，N 為總原子數，p 為偏振方向， $r_{i,p}(m)$ 代表第 i 顆原子在第 m 個時步 p 方向的瞬間位置。

以 37×65 個單位晶胞的石墨烯為例(大約 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ ，初始鍵長為 1.442nm)，在 NPT 系綜模擬 0.5ns ，其中溫度、壓力設置為 300K 、 1 大氣壓力，接著切換到 NVE 模擬 0.5ns ，接著收集 120ps 的資料，每 5fs 輸出一次原子位置，透過式(3-8)計算殘值。圖 3.14 為殘值隨模擬時間變化，在 1ps 後 Res 小於 10^{-3}\AA (晶格常數 2.46\AA)，因此判定 1ps 以上的時間足以得到正確的原子平衡位置。

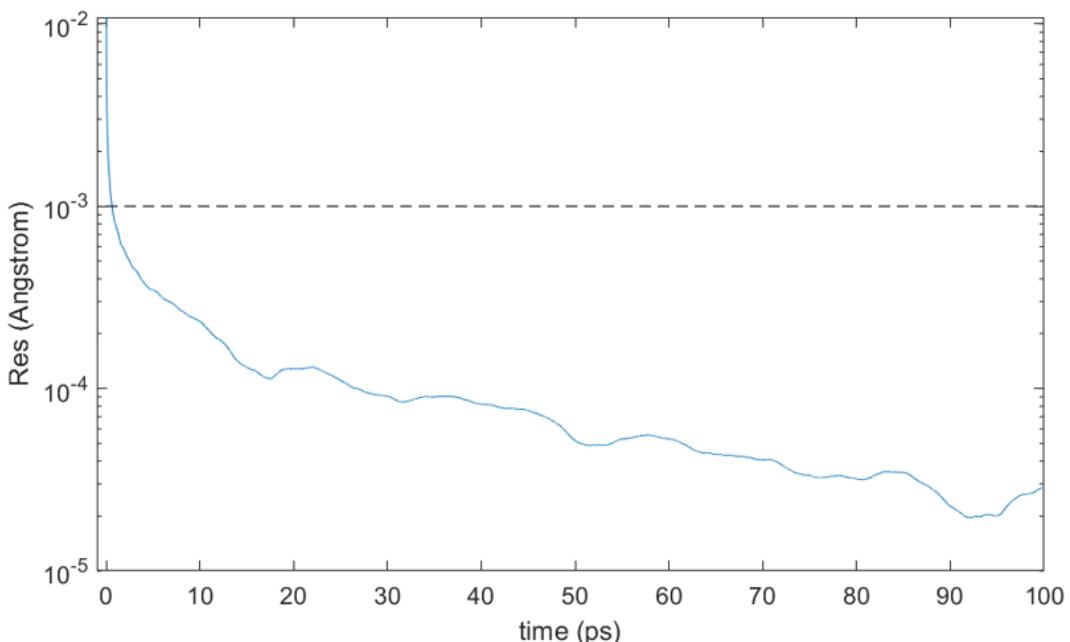


圖 3.14 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 石墨烯的 Res 與平均時間的關係圖



圖 3.15 為利用式(2-30)~(2-33)計算所得之色散關係圖，其中取樣頻率為 5fs，可分析頻率至 100THz，圖中僅聚焦在頻率範圍 0THz~52THz。與文獻上使用 MD 計算之結果(紅線)與實驗數據(打點)[22]比較，在各區間中，LO 與 TO 的頻率都被高估，不過曲線的趨勢與對應的頻率與文獻大致相近；聲頻支的結果在 Γ 到 M 和 M 到 K 區域與文獻中的模擬結果幾乎相同，只有在 K 到 Γ 中，模擬出的 LA 高於文獻 MD 值，但更加接近實驗值。整體而言，我們的計算結果與文獻中的 MD 模擬以及實驗數據吻合度佳，尤其是主導石墨烯熱傳結果的聲頻支部分，因此可以確認晶格初始位置及模擬設置是正確的，後續可用以捕捉石墨烯的熱傳性質。

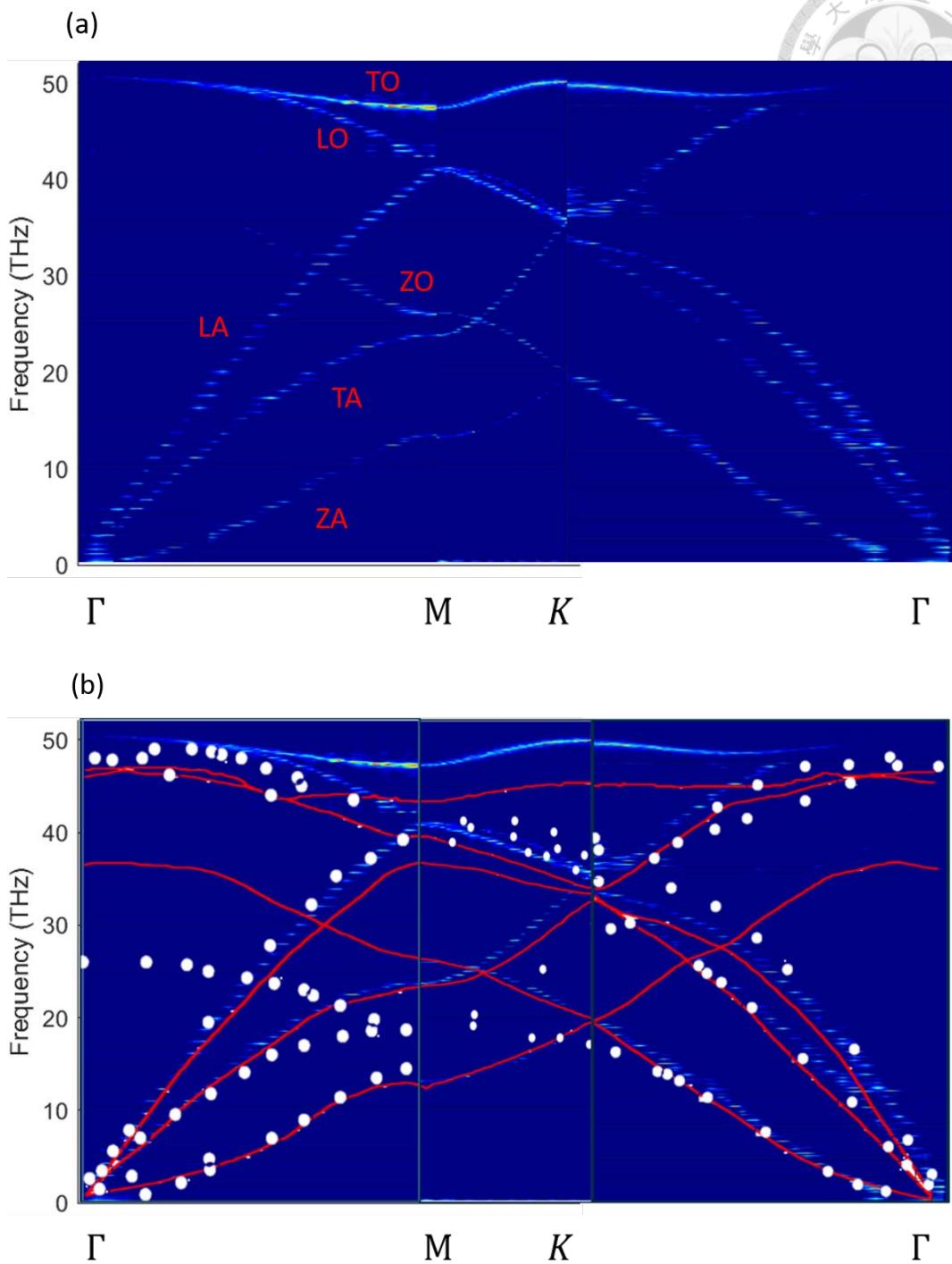
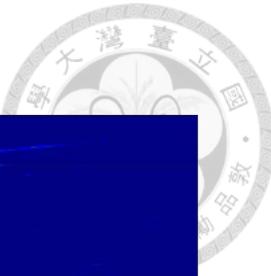


圖 3.15 本研究(a)色散關係圖(b)將本研究之結果與文獻進行疊圖比較。

文獻色散關係圖[22]為 MD(紅線)與實驗(打點)方式得出。



3.4.2 態密度

使用 37×65 個單位晶胞的石墨烯為例(大約 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ ，初始鍵長為 1.442nm)，在 NPT 系綜模擬 0.5ns ，由 Nose-Hoover 控溫控壓法將溫度、壓力設置為 300K 、 1 大氣壓力，接著切換到 NVE 模擬 0.5ns ，接著收集 15ps 的資料，每 0.5fs 輸出一次速度自相關函數(Velocity Autocorrelation Function, VACF)。由圖 3.16(a)中正規化後 VACF 的放大圖可以看出曲線是平滑變化，表示取樣的解析度是足夠的。

接著對正規化的 VACF 做傅立葉轉換可以得到態密度，可以看到在 13THz 、 25THz 有較明顯的峰值，並在 48.8THz 有最大的震幅(G Peak)，經過 50THz 後震幅迅速的收斂到 0 。將最大震幅後態密度首次降為 0 時的頻率視為德拜頻率，此時德拜頻率約為 50.37THz 、德拜溫度為 384.7K 。Childres et al.藉由拉曼光譜法(Raman spectroscopy)的實驗方式，在 532nm 波長的雷射光得出 G Peak 的頻率為 47.4 THz [64]，略低於本研究之模擬結果。Zou et al.以 MD 的方式搭配 Opt. Tersoff 势能函數(與本研究相同)，設置系統尺寸為 20×20 個單位晶胞的石墨烯，算出 G Peak 頻率為 46 THz ，德拜頻率約為 47THz [22]，皆略低於本研究之結果。為了方便比較波峰、波谷所在頻率，我們濾掉態密度中頻率大於 70THz 的變動，並且將 G Peak 的強度與 Zou et al 的強度對齊後，比較 G Peak 對應到的頻率以及整體態密度的分布，除 G Peak 的頻率略有差異外，其餘態密度變化趨勢與我們的模擬結果相當接近。

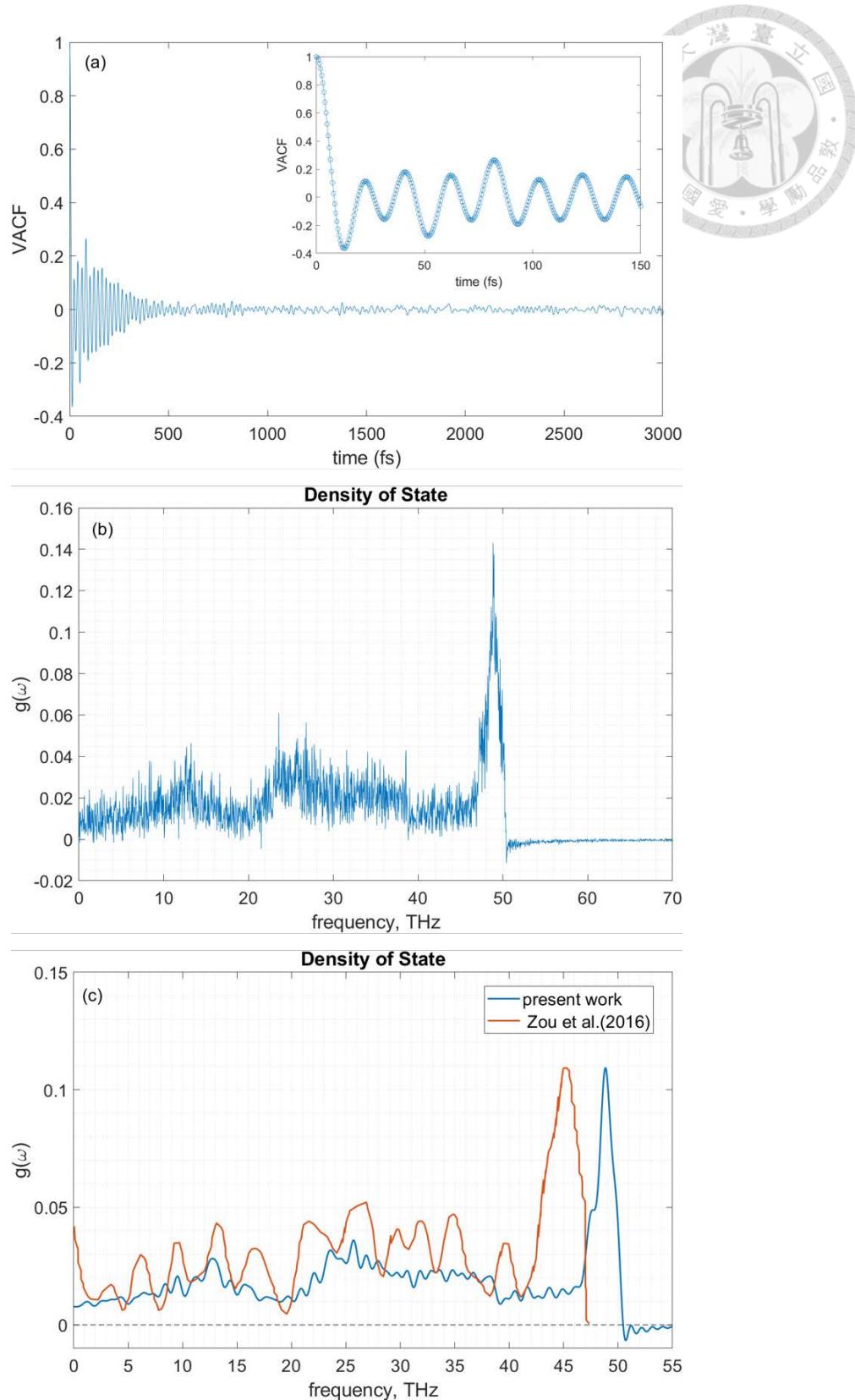


圖 3.16 16.0nm×16.2nm 石墨烯在 300K 之(a)速度自相關函數(b)態密度(c)與文獻疊圖之結果(藍線為本研究做濾波後的態密度分布，紅線為 Zou et al.[22]搭配 Opt. Tersoff 勢能函數求得之態密度分布)。



3.5 热傳導係數

3.5.1 热流自相關函數

理論上計算材料晶格熱傳導係數的 Green-Kubo 公式為式(2-38)，但數值上我們無法計算時間無窮大的積分，實際應用時計算材料晶格熱傳導係數的公式為式(2-43)及式(2-44)。由於 HCACF 會隨自相關時間呈類似指數函數快速遞減[61][65]，因此只要 HCACF 收斂的夠好，沒有將 HCACF 積分到時間無窮大也不會對準確性有太大的影響。另一方面，Green-Kubo 法是在平衡狀態下收集系統中震盪的熱流資料計算材料晶格熱傳導數，因此訊號中難免帶有雜訊，若是積分時間上限太大，在自相關時間後段 HCACF 收斂至 0 附近後，雜訊的佔比會很高，此時算出的熱傳導係數反而帶有更多誤差。因此，我們應該注意 HCACF 的品質，不收斂與低解析度的 HCACF 是 EMD 模擬搭配 Green-Kubo 公式計算材料熱傳導係數的主要誤差來源。

我們首先討論模擬時長對 HCACF 收斂的影響，以 $2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ 的系統為例說明，在 300K 、 1 大氣壓下模擬 NPT 0.5ns ，接著切換至 NVE 模擬 0.5ns 使系統達到穩態，最後才收集熱流資料計算 HCACF。穩態後的 NVE 模擬時長分別使用 1ns 、 5ns 、 10ns 、 15ns 、 19ns 及 20ns ，HCACF 取樣頻率為 0.5fs (模擬設置參考表 3.6)。圖 3.17 (a)為各時長下的 HCACF，其中 1ns 的 HCACF 在收斂過程中會有較多的震盪，而隨著模擬時間加長，HCACF 更加平滑。將 HCACF 帶入式(2-43)後可得隨自相關時間變化的熱傳導係數，如圖 3.17(b)，可以看出 100ps 的時間積分上限已經足以得到收斂的熱傳導係數，也顯示了模擬時間越長，求出的熱傳導係數收斂越好。

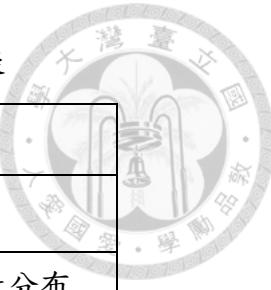


表 3.6 完美石墨烯之熱流自相關函數分析模擬

系統尺寸	2.1nm × 2.2nm (5×8 U.C.)
系統總原子數	180 顆
原子初始速度	溫度 300K、平均值為 0 的高斯亂數分布
初始鍵結長度	0.1442nm
邊界條件	x、y 方向為週期性邊界條件 z 方向為自由邊界
勢能函數	Opt. Tersoff 勢能函數
時步大小	0.1fs
模擬過程	1. 在 NPT 模擬 0.5ns (300K, 1 大氣壓) 2. NVE 模擬 0.5ns (讓系統平衡) 3. NVE 模擬 1, 5, 10, 15, 19, 20ns(收集熱流)

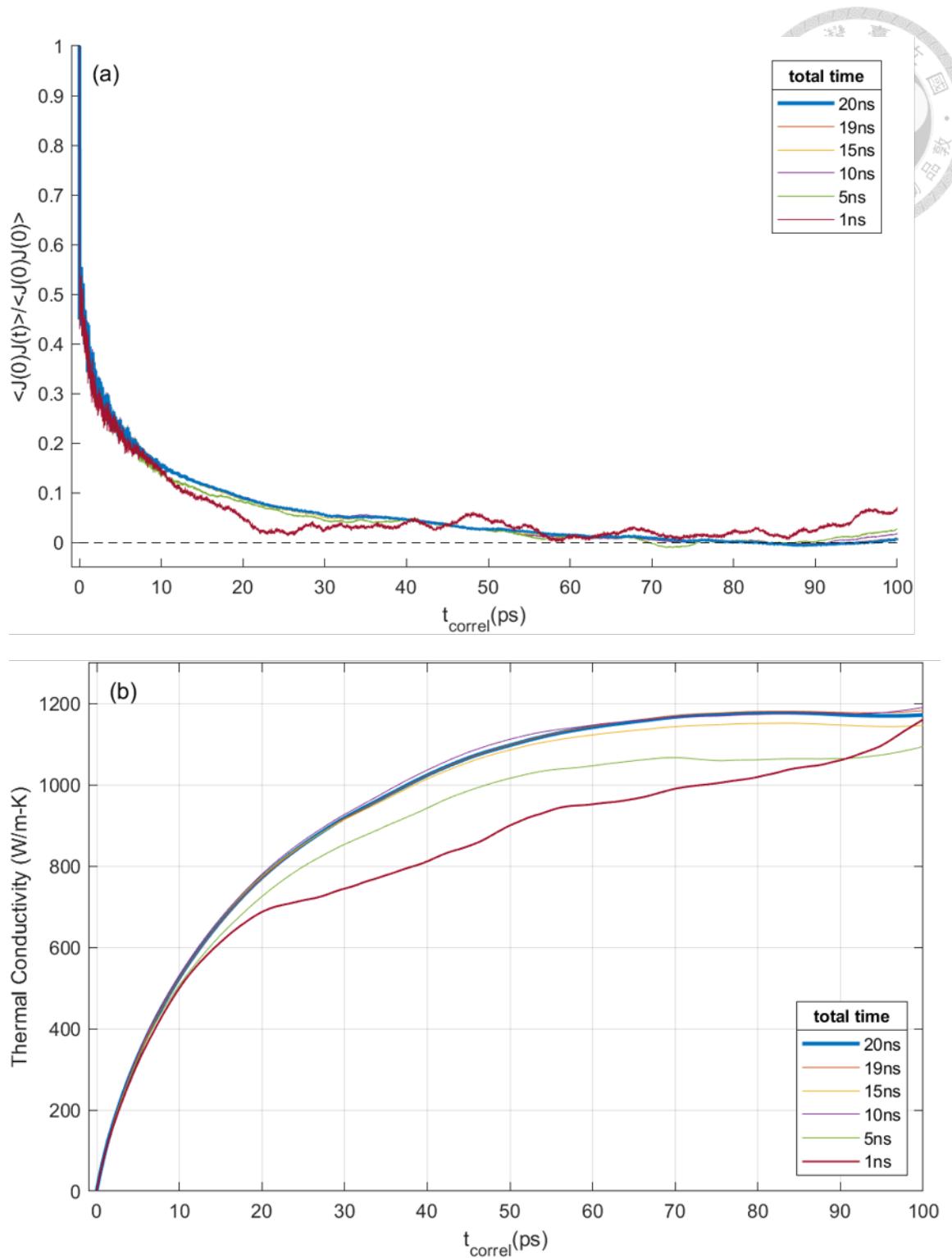


圖 3.17 不同 NVE 模擬時長下的(a)熱流自相關函數(HCACF) (b)熱傳導係數隨自相關時間變化圖。



3.5.2 誤差分析

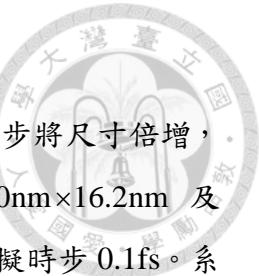
在 2.7.9 章節中，我們討論到熱傳導係數的準確性會與時間積分上限 t_{correl} 、熱流取樣時間間隔、NVE 模擬總時長 t_{total} (熱流總取樣次數 N_s) 以及獨立模擬次數 N 有關。Wang et al. [7] 經過系統性的討論，得出使用 Green-Kubo 法計算材料晶格熱傳導係數的誤差與時間積分上限 t_{correl} 、NVE 模擬總時長 t_{total} 以及獨立模擬次數 N 滿足下式：

$$\frac{N \times t_{total}}{t_{correl}} = 8 \left[\frac{\operatorname{erf}^{-1}(P)}{Q} \right]^2 \quad (3-10)$$

其中 P 為信心水準(confidence level)、Q 為相對誤差(relative error bound)及 erf^{-1} 為逆誤差函數(inverse error function)。由此公式我們可以估計出在時間積分上限為 100ps、NVE 模擬總時長為 1ns、獨立模擬次數為 5 次的情況下，有 90.0% 的機率 ($P=90.0\%$) 計算出的熱傳導係數與理論熱傳導係數收斂值的誤差會小於 46.5% ($Q=46.5\%$)，其餘模擬設置的誤差估計值列於表 3.7。衡量準確性與計算時間成本後，我們決定的參數如下，時間積分上限 t_{correl} 為 100ps，NVE 模擬總時長 t_{total} 為 20ns，獨立模擬次數 N 為 5 次，此時根據式(3-11)，有 90.0% 的機率 ($P=90.0\%$) 計算出的熱傳導係數與理論熱傳導係數收斂值的誤差會小於 10.4% ($Q=10.4\%$)，為可接受的範圍。

表 3.7 石墨烯熱傳導係數之誤差分析

積分時間上限 t_{correl} (ps)	NVE 模擬時長 t_{total} (ns)	獨立模擬次數 N	信心水準 P	相對誤差 Q
100	1	5	90%	46.5%
100	5	5	90%	20.8%
100	10	5	90%	14.7%
100	15	5	90%	12.0%
100	19	5	90%	10.6%
100	20	5	90%	10.4%



3.5.3 尺寸效應

在本節中，我們探討尺寸效應對石墨烯熱傳導係數的影響，逐步將尺寸倍增，考慮 $2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ 、 $4.3\text{nm} \times 4.2\text{nm}$ 、 $8.2\text{nm} \times 8.2\text{nm}$ 、 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 及 $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ 五種尺寸。在 x、y 方向使用週期性邊界條件，模擬時步 0.1fs 。系統先以 Nose-Hoover 控溫控壓法在 300K 、 1 大氣壓下進行 NPT 模擬 0.5ns ，接著切換至 NVE 模擬 0.5ns 使系統達到穩態，最後才收集熱流資料。Green-Kubo 關係式中的積分上限 t_{correl} 設定為 100ps ，NVE 中的總模擬時長 t_{total} 為 20ns ，每個系統都進行 5 次獨立模擬，藉此取得誤差小於 10% 的熱傳導係數。

各尺寸的熱傳導係數結果列於表 3.9，並將熱傳導係數結果、指數擬合曲線、前節之估計誤差、五次獨立模擬標準差以及文獻數據繪於圖 3.18。圖中顯示當模擬系統的尺寸變大的時候，熱傳導係數大約呈指數下降。文獻[32][33][34]使用相同勢能函數(Opt. Tersoff)分別在尺寸為 $6\text{nm} \times 6\text{nm}$ 、 $10\text{nm} \times 10\text{nm}$ 以及 $21\text{nm} \times 21\text{nm}$ 得出石墨烯之熱傳導係數與本研究的模擬結果亦有相同趨勢，並且由圖中趨勢觀察到在系統尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 以上時達到收斂。經由指數擬合曲線預測在尺寸無窮大時，熱傳導係數約收斂在 1026.3W/m-K 。當模擬尺寸變大時，系統中出現更多的聲子模態幫助傳遞熱能，然而更多的聲子被激發也會增強聲子間的散射，抑制熱傳導係數[66]。由以上的結果可知隨著尺寸變大，石墨烯中增加的散射強度大於激發出的聲子模態帶來的幫助。此外我們也比較兩平面方向上的熱傳導係數，見圖 3.19，可以發現其非等向性會隨著尺寸變大而減弱，系統尺寸達 $8.2\text{nm} \times 8.2\text{nm}$ 以上時已觀察不到非等向性。此因當系統尺寸小時，石墨烯晶體結構在 Armchair 與 Zigzag 方向的差異相對顯著，對聲子傳遞的影響有差異，因此產生非等向性。系統尺寸擴大後，兩方向結構上的差異影響力相對減弱，且更多的聲子被激發，聲子間碰撞產生的散射主導石墨烯熱傳機制，晶體在不同方向的熱傳差異變小，所以非等向性逐漸消失。

在尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 以上的石墨烯，已經包含足夠多的振動模態，熱傳導係數達到收斂。因此，在後續溫度相依性的研究將使用已經脫離尺寸效應的 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 石墨烯進行計算。



表 3.8 完美石墨烯尺寸效應模擬

系統尺寸	$2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm} \sim 32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$
系統總原子數	180 顆～38184 顆
原子初始速度	溫度 300K、平均值為 0 的高斯亂數分布
初始鍵結長度	0.1442nm
邊界條件	x、y 方向為週期性邊界條件 z 方向為自由邊界
勢能函數	Opt. Tersoff 勢能函數
時步大小	0.1fs
模擬過程	1. 在 NPT 模擬 0.5ns (300K, 1 大氣壓) 2. NVE 模擬 0.5ns (讓系統平衡) 3. NVE 模擬 20ns (收集熱流)
獨立模擬次數	5 次

表 3.9 各尺寸下的熱傳導係數與非等向性

尺寸	熱傳導係數 $(k_x + k_y)/2$ (W/m-K)	k_x (W/m-K)	k_y (W/m-K)	非等向性
$2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ (5×8 U.C.)	2287.2	1848.8	2725.6	38.3%
$4.3\text{nm} \times 4.2\text{nm}$ (10×17 U.C.)	1723.1	1579.3	1866.8	16.6%
$8.2\text{nm} \times 8.2\text{nm}$ (19×33 U.C.)	1272.2	1249.8	1294.7	3.5%
$16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ (37×65 U.C.)	1064.0	1076.9	1051.0	2.4%
$32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ (74×129 U.C.)	1009.1	979.0	1039.1	5.9%

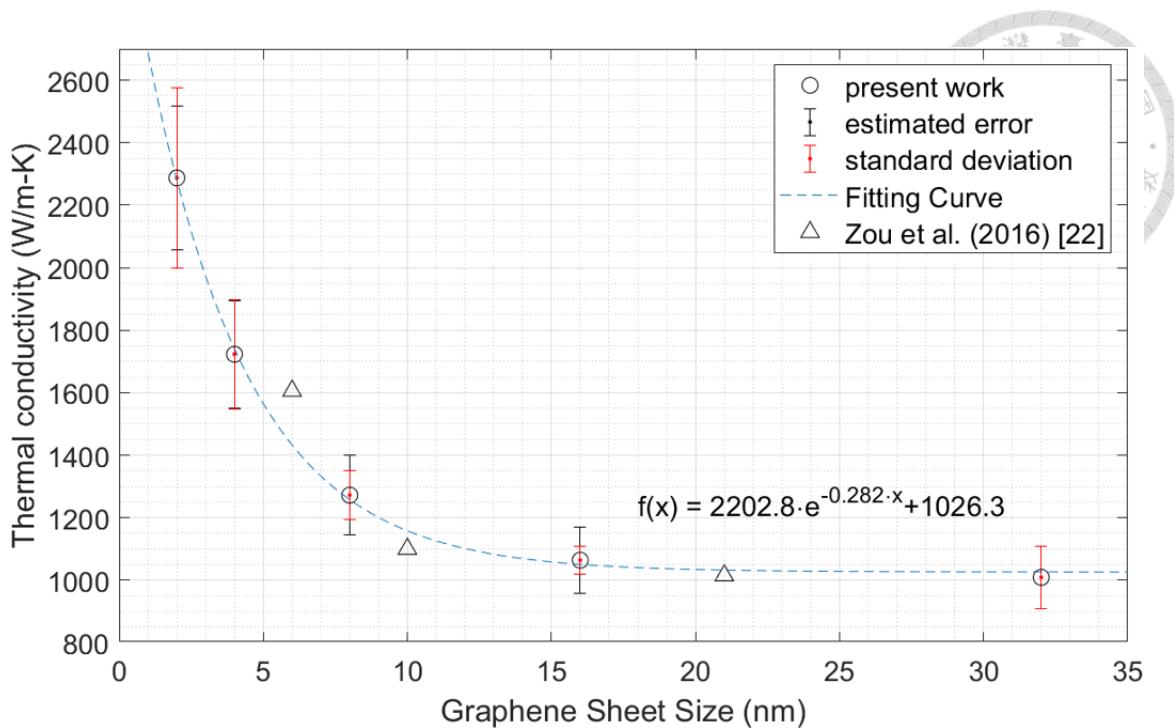


圖 3.18 石墨烯熱傳導係數與模擬系統尺寸之關係。藍線為指數函數的擬合曲線，黑色三角形為文獻[22]之模擬結果。

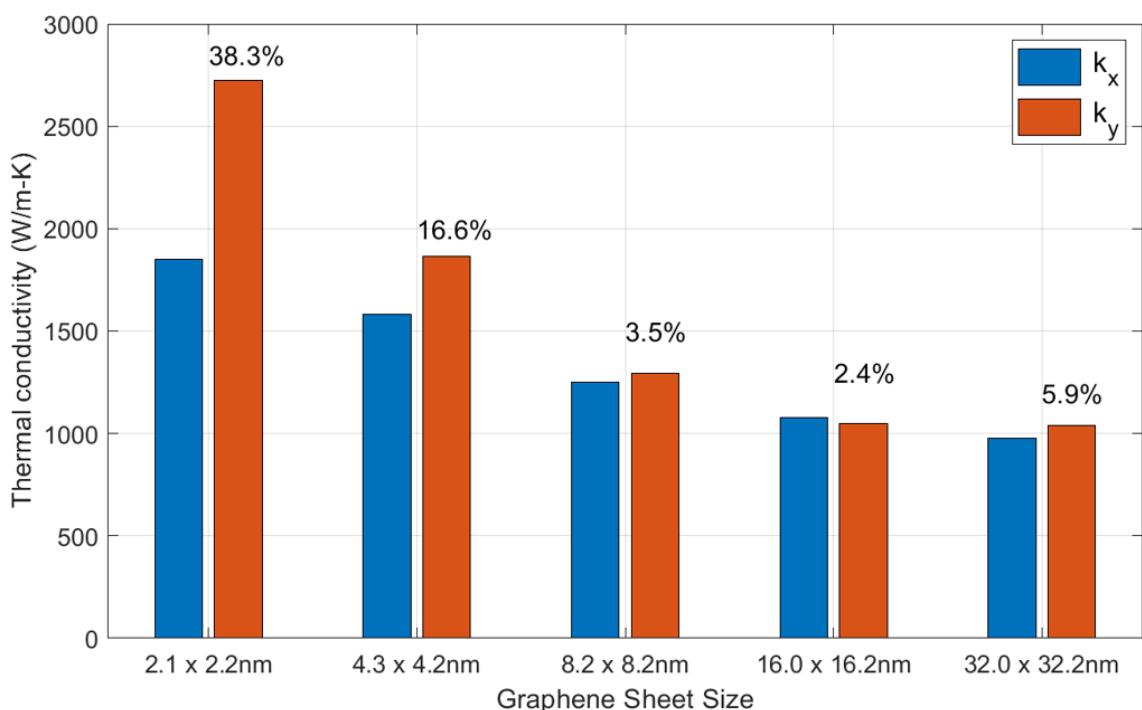


圖 3.19 不同系統尺寸下石墨烯兩個平面方向之熱傳導係數比較。長條圖上方數字為非等向性，定義為兩方向熱傳導係數的差除兩者的平均。

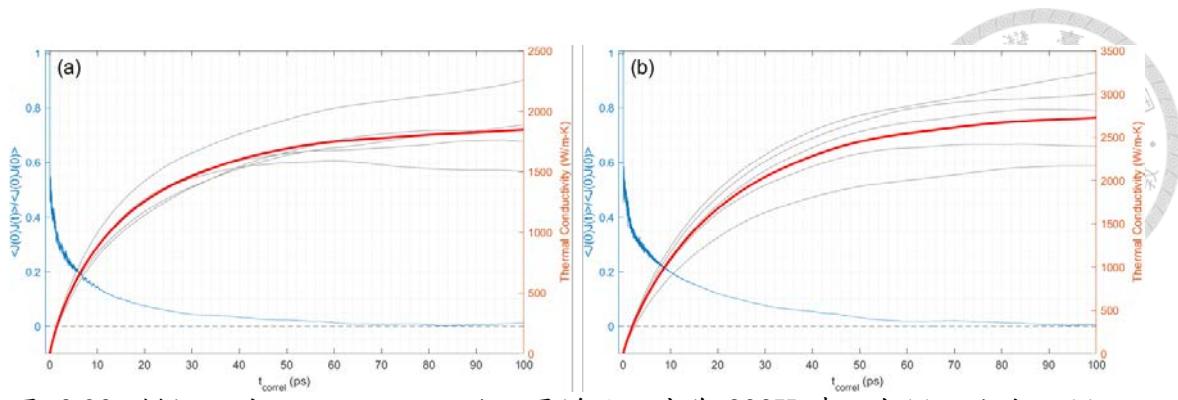


圖 3.20 模擬尺寸 $2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 300K 時，在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。圖中灰線為十次獨立模擬之熱傳導係數結果，橘線為十次平均值。

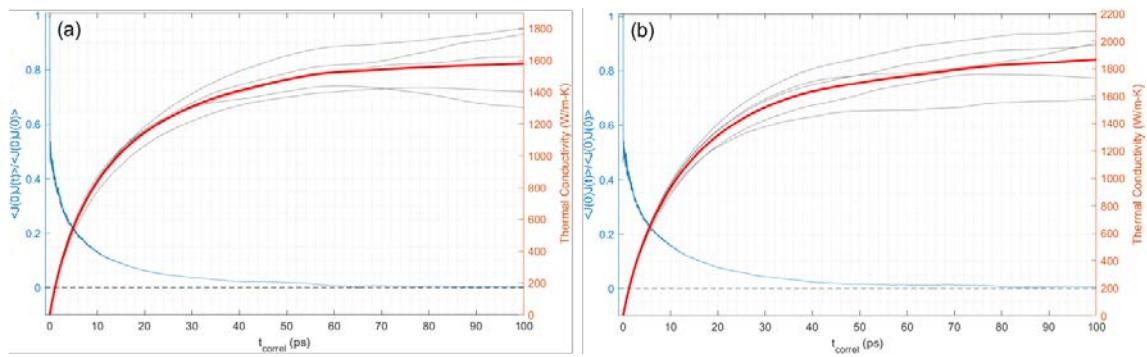


圖 3.21 模擬尺寸 $4.3\text{nm} \times 4.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 300K 時，在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。圖中灰線為十次獨立模擬之熱傳導係數結果，橘線為十次平均值。

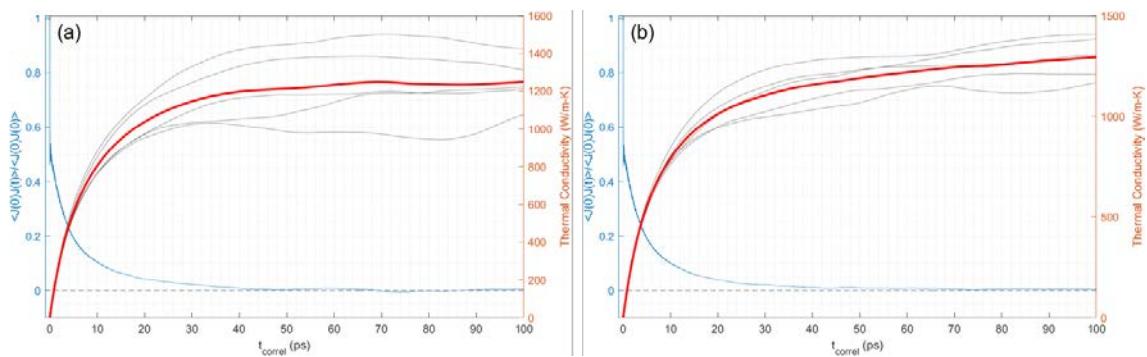


圖 3.22 模擬尺寸 $8.2\text{nm} \times 8.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 300K 時，在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。圖中灰線為十次獨立模擬之熱傳導係數結果，橘線為十次平均值。

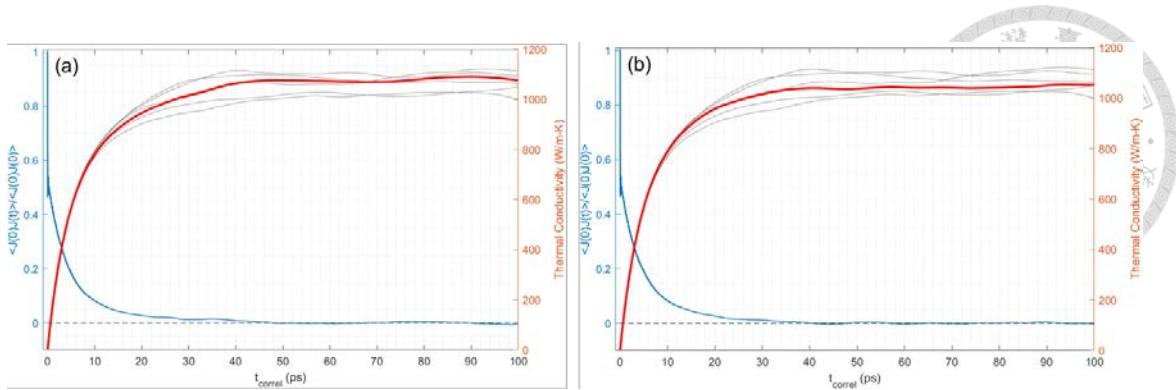


圖 3.23 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 300K 時，在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。圖中灰線為十次獨立模擬之熱傳導係數結果，橘線為十次平均值。

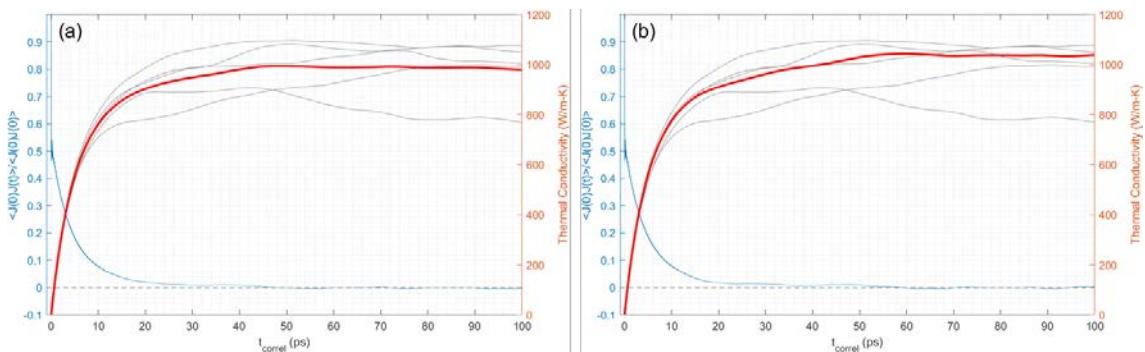


圖 3.24 模擬尺寸 $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 300K 時，在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。圖中灰線為十次獨立模擬之熱傳導係數結果，橘線為十次平均值。



3.5.4 態密度分析

在 NPT 系統模擬 0.5ns，由 Nose-Hoover 控溫控壓法將溫度、壓力設置為 300K、1 大氣壓力，接著切換到 NVE 模擬 0.5ns，接著收集 15ps 的資料，每 0.5fs 輸出一次速度自相關函數 (Velocity Autocorrelation Function, VACF)，計算尺寸為 $2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ 以及 $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ 的石墨烯之態密度。(模擬流程與資料收集長度皆與 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 石墨烯相同)。各尺寸石墨烯的態密度分布繪於圖 3.25(a)，而為了方便比較波峰、波谷所在頻率，對態密度分布進行濾波，將態密度分布曲線中頻率大於 70THz 的跳動去除。圖 3.25 (b)、(c)與(d)分別是各方向、平面方向與出平面方向振動之濾波後的態密度分布。

由圖 3.25 (b)觀察到 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 與 $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ 石墨烯之態密度分布幾乎重疊，但 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 石墨烯的態密度分布會略往低頻移動。 $2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ 石墨烯除了在 G Peak 的頻率及振幅與大尺寸系統相近外，較低頻的區域出現更多的波峰且振幅明顯大於其餘尺寸之結果，表示具有更多的震動模態在系統中幫助傳遞能量，可能為 $2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ 石墨烯熱傳導係數較大之原因。藉由將平面方向與出平面方向之振動分別分析，發現 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 石墨烯中的頻率 23.5THz 與 G Peak 附近之振動與平面方向之原子振動較相關，而頻率 12.5THz 與 25.7THz 附近之振動則與出平面方向之原子振動較相關且在頻率 38.9THz 後震幅迅速收斂到零。

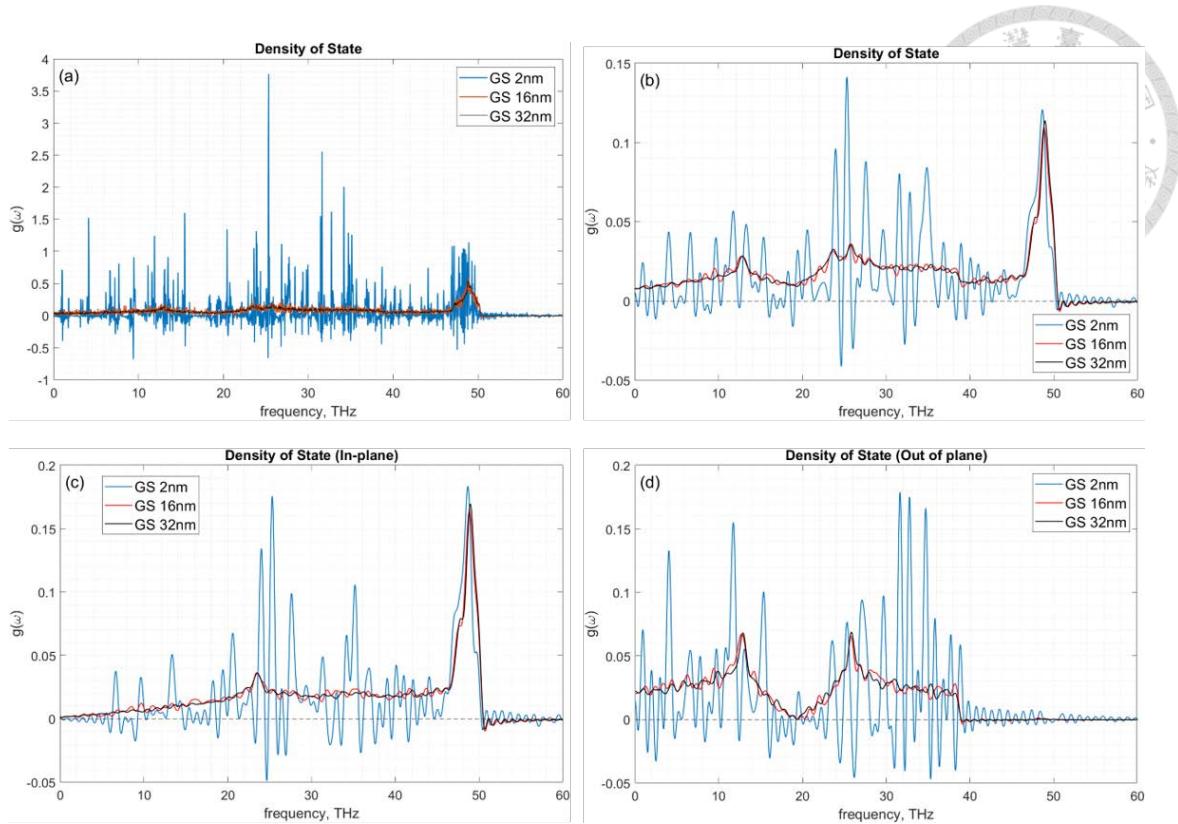


圖 3.25 $2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ 、 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 以及 $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ 石墨烯在 300K 之態密度，分別由藍、紅及黑線繪製。圖(b)、(c)與(d)則是濾波後的態密度分布，分別為在各方向、平面方向與出平面方向振動之態密度。

3.6 溫度相依性

熱整流現象之所以發生判斷主要是因為熱傳導係數為溫度與位置的函數而產生，為了驗證這個判斷，在此先研究溫度對石墨烯熱傳導係數的影響。

在尺寸效應的章節已知溫度為 300K 的石墨烯熱傳導係數會在 $8.2\text{nm} \times 8.2\text{nm}$ 以上的尺寸達到收斂，因此在本節使用 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的系統，分別計算石墨烯在 100K 、 200K 、 250K 、 300K 及 400K 的熱傳導係數。當溫度變低，HCACF 收斂變得較慢，於是我們將收集熱流時間、自相關時間延長，使熱傳導係數變化較平緩，(模擬設置參考表 3.10 與表 3.11)。結果繪於圖 3.26，熱傳導係數與溫度約呈現倒數關係，隨著溫度的提升，熱傳導係數劇烈下降。如前所述，是因為系統中激發出了更多的聲子，聲子間的碰撞更加頻繁、散射更加強烈，導致熱傳受到抑制。 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 石墨烯非等向性與溫度的關係如圖 3.27，討論尺寸效應時已經知道在溫度 300K 下，石墨烯的非等向性會在 $8.2\text{nm} \times 8.2\text{nm}$ 以上的尺寸消失。不過溫



度降低時，系統中較少聲子被激發，兩方向於結構上的差異會被彰顯，因此非等向性又再次在 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 石墨烯中出現。

表 3.10 完美石墨烯溫度相依性模擬

系統尺寸	$16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ (37 \times 65 U.C.)
系統總原子數	9620 顆
原子初始速度	溫度 100K~400K、平均值為 0 的高斯亂數分布
初始鍵結長度	0.1442nm
邊界條件	x、y 方向為週期性邊界條件 z 方向為自由邊界
勢能函數	Opt. Tersoff 勢能函數
時步大小	0.1fs
模擬過程	1. 在 NPT 模擬 0.5ns (300K, 1 大氣壓) 2. NVE 模擬 0.5ns (讓系統平衡) 3. NVE 模擬 20ns (收集熱流)
獨立模擬次數	5 次

表 3.11 完美石墨烯溫度相依性模擬之熱傳導係數誤差分析

溫度	t_{correl} (ps)	t_{total} (ns)	獨立模擬 次數 N	信心水準 P	相對誤差 Q
100K	300	40	5	90%	12.7%
150K	100	20	5	90%	10.4%
200K	150	20	5	90%	12.7%
250K	150	20	5	90%	12.7%
300K	150	20	5	90%	12.7%
400K	150	20	5	90%	12.7%



表 3.12 完美石墨烯熱傳導係數溫度相依性

溫度	熱傳導係數 (W/m-K)	k_x (W/m-K)	k_y (W/m-K)	非等向性
100K	3896.4	3675.1	4117.8	11.4%
150K	2398.1	2243.8	2552.4	12.9%
200K	1772.7	1854.7	1690.7	9.3%
250K	1402.9	1330.6	1475.2	10.3%
300K	1064.0	1076.9	1051.0	2.4%
400K	796.9	787.8	806.0	2.3%

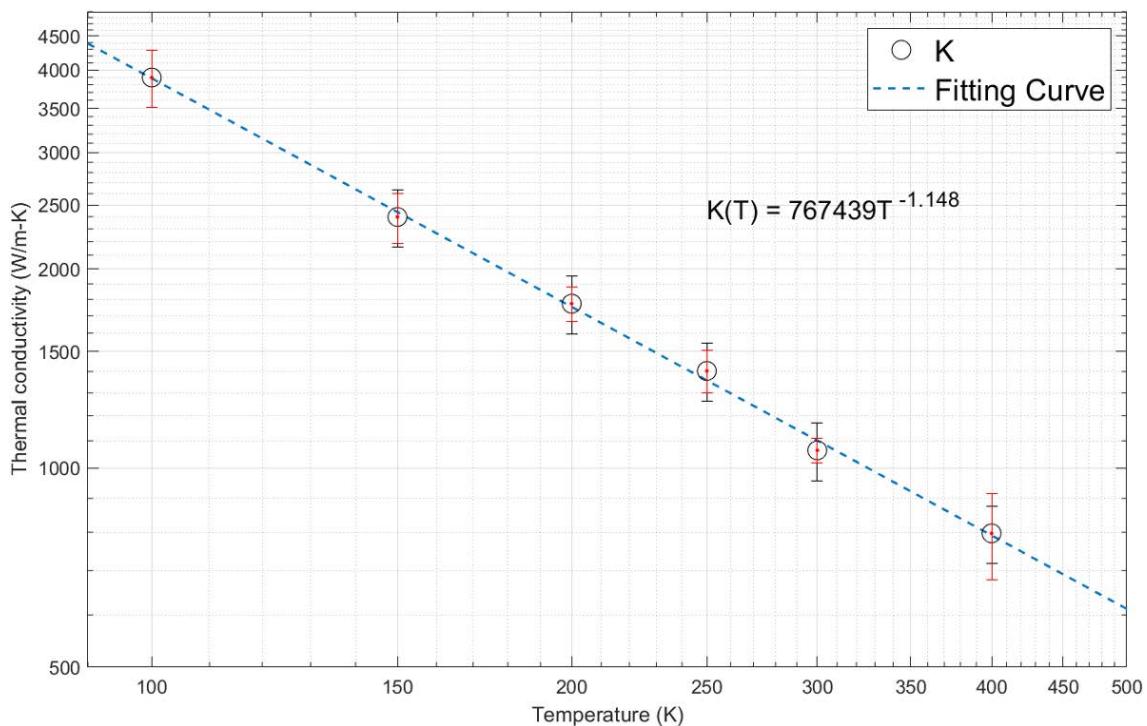


圖 3.26 16.0nm×16.2nm 石墨烯熱傳導係數之溫度相依性。藍線為溫度倒數之擬合曲線。(log-log plot)

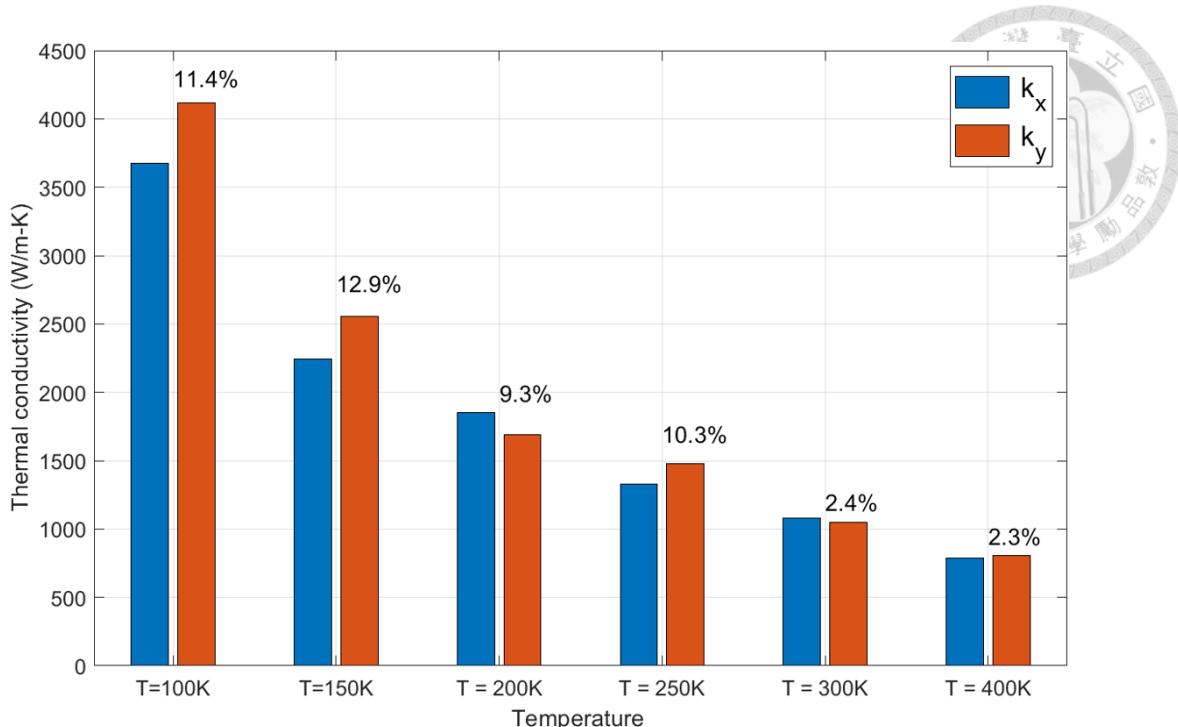


圖 3.27 不同溫度下 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 石墨烯於兩個平面方向之熱傳導係數比較。

長條圖上方數字為非等向性。

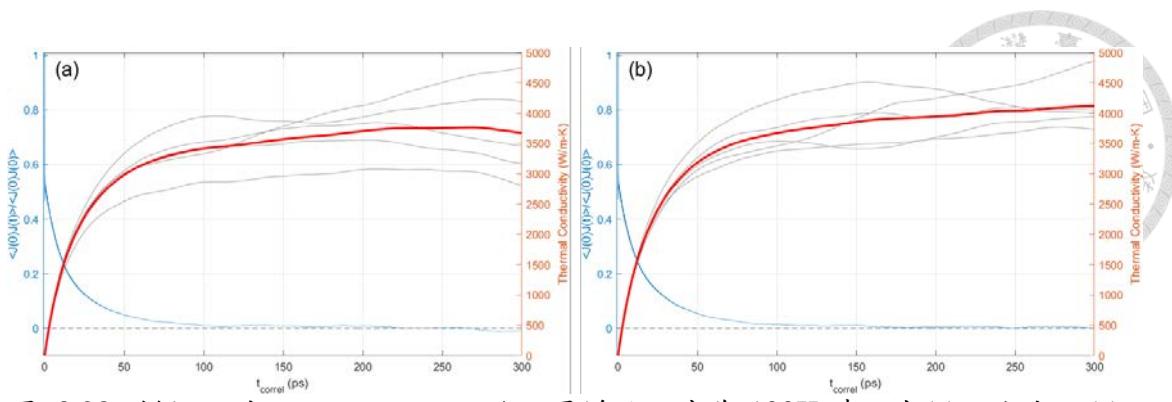


圖 3.28 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 100K 時，在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。圖中灰線為十次獨立模擬之熱傳導係數結果，橘線為十次平均值。

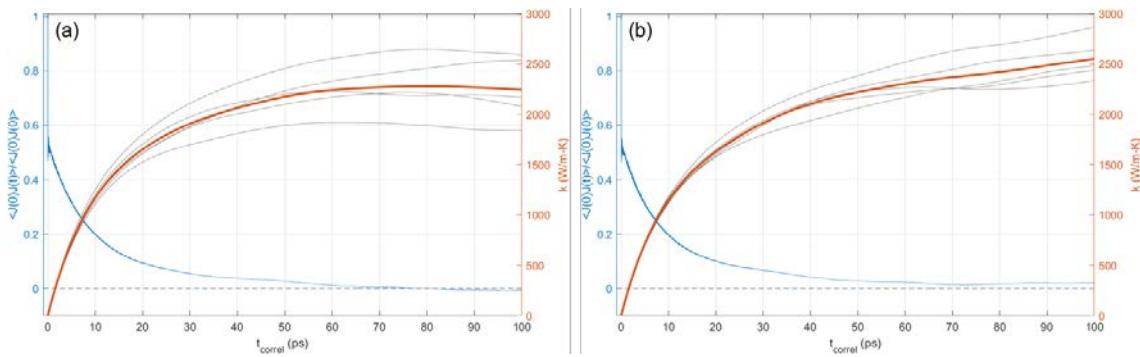


圖 3.29 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 150K 時，在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。圖中灰線為十次獨立模擬之熱傳導係數結果，橘線為十次平均值。

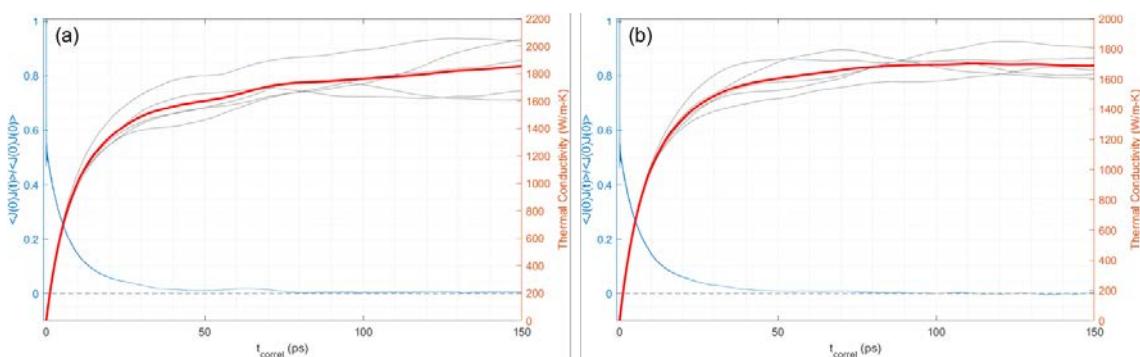


圖 3.30 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 200K 時，在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。圖中灰線為十次獨立模擬之熱傳導係數結果，橘線為十次平均值。

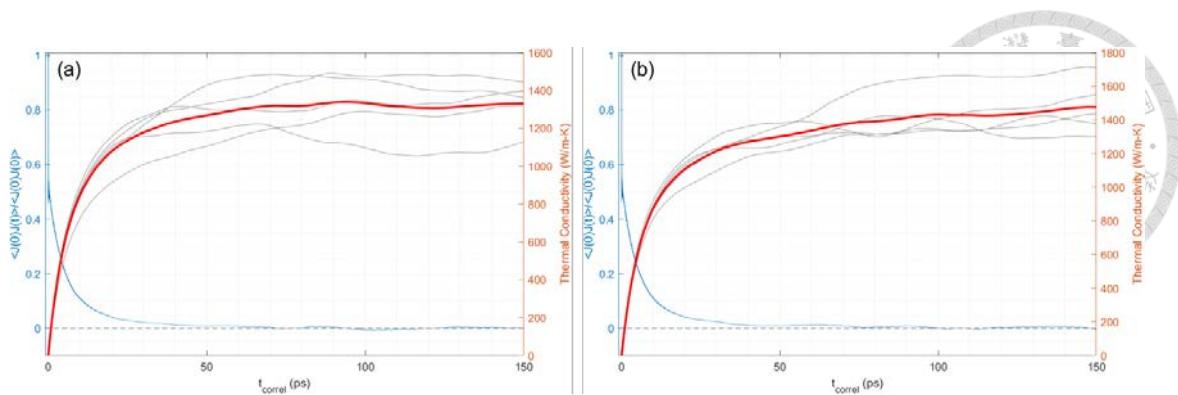


圖 3.31 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 250K 時，在(а) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。圖中灰線為十次獨立模擬之熱傳導係數結果，橘線為十次平均值。

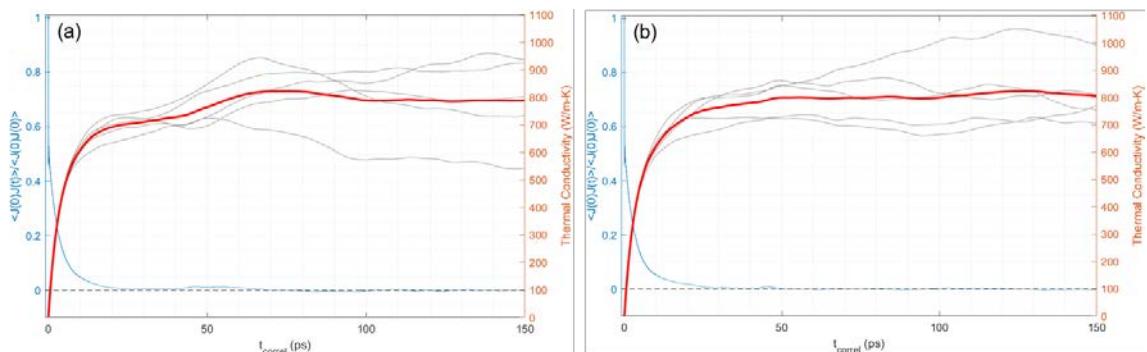


圖 3.32 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的石墨烯於溫度為 400K 時，在(а) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。圖中灰線為十次獨立模擬之熱傳導係數結果，橘線為十次平均值。

第4章 石墨烯奈米網格



近年來學者們嘗試各種方法控制石墨烯之熱傳導係數[36]～[41]，在本研究中我們想藉由加入孔洞改變石墨烯熱傳導係數，因此，在本章將設計不同孔隙設置，透過 EMD 找出熱傳導係數與孔隙設置的關係。

4.1 有孔隙石墨烯模擬系統

將完美石墨烯的幾何中心為圓心，將特定半徑內的原子移除，藉此在石墨烯系統中建立一個近似圓形之孔隙，一般稱孔隙週期排列之系統為石墨烯奈米網格(Graphene Nanomesh, GNM)，如圖 4.1。我們使用 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的系統尺寸設置孔隙週期排列之石墨烯奈米網格，在溫度為 300K 的情況下，總共研究了六組不同孔隙設定，孔隙設置參考表 4.1，考慮的參數有週期性(periodicity, L_p)、孔洞直徑(pore diameter, D)、頸寬(neck width, L_N)與孔隙率(porosity, ϕ)，四參數並不完全獨立，研究希望可以找出與熱傳導係數變化最相關之參數。表 4.1 中有數據範圍是由於石墨烯在 x, y 方向的結構並不相同，兩個方向的週期長度會有些微差距，另外孔隙也不會是真正的圓，導致直徑與頸寬和期望值會有微小差異。完成參數討論後，再選出較具有代表性的四個材料樣本在溫度 200K 到 400K 之間進行模擬，得出 GNM 熱傳導係數之溫度相依性。

表 4.1 帶有孔隙的石墨烯之孔隙設置

	週期性(L_p) (nm)	孔洞直徑(D) (nm)	頸寬(L_N) (nm)	孔隙率(ϕ) (nm)
GNM1	16.0~16.2	14~14.6	2~1.4	60.1%
GNM2	16.0~16.2	8~8.6	8~7.4	19.6%
GNM3	16.0~16.2	6~6.6	10~9.4	11.0%
GNM4	8.0~8.1	6~6.6	2~1.4	44.2%
GNM5	8.0~8.1	4~4.6	4~3.4	19.6%
GNM6	4.0	2~2.6	2~1.4	19.6%

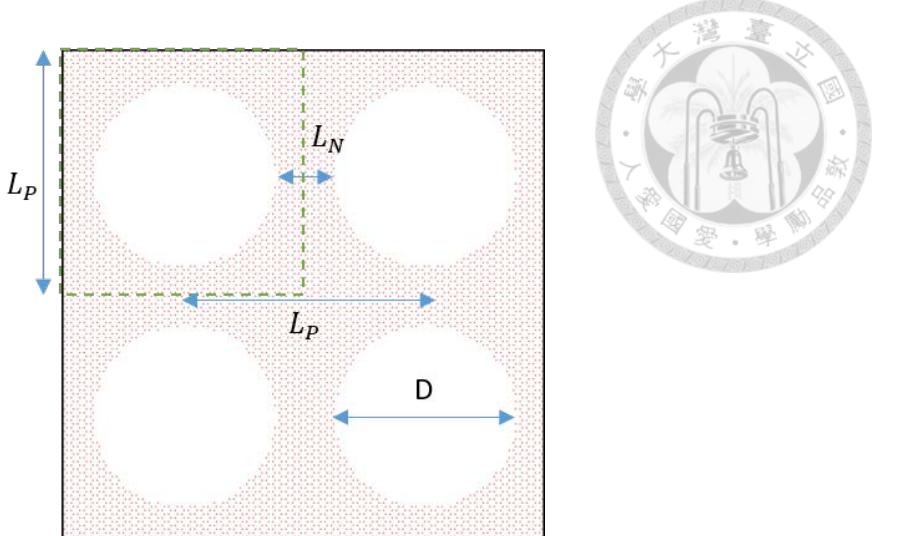


圖 4.1 帶有孔隙的石墨烯，其中 L_p 代表週期性、 D 代表孔洞直徑、 L_N 代表頸寬。示意圖為尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 之 GNM5 ($L_p = 8\text{nm}$, $D = 4\text{nm}$, $L_N = 4\text{nm}$) 設置。

4.2 穩態判斷

與 3.3 節中的討論一樣，為了收集材料於熱平衡狀態下的熱流資訊，我們需要確認系統已達穩態。因此對 GNM1~6 的系統在 NPT 系集下模擬 0.5ns，使用 Nose-Hoover 控溫控壓法將系統維持在 300K、1 大氣壓，之後切換到 NVE 系綜，直到系統在 NVE 系綜下再一次達到平衡，才開始收集熱流資料。GNM1~6 在 NPT 與 NVE 模擬達穩態的模擬結果如圖 4.2~圖 4.7 所示，可以確認各孔隙設置在經過 NPT、NVE 各 0.5ns 模擬之後，系統皆已達穩態。

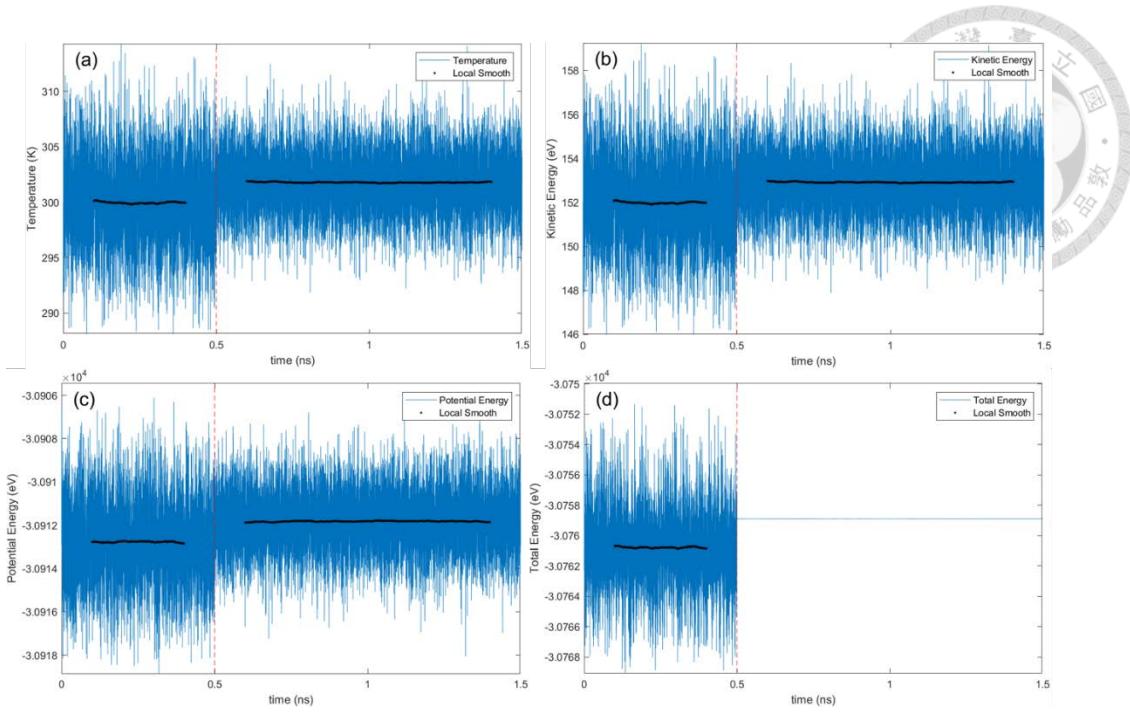


圖 4.2 GNM1 設置($L_p = 16\text{nm}$, $D = 14\text{nm}$, $L_N = 2\text{nm}$)之石墨烯奈米孔洞運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的(a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE 之時間點。

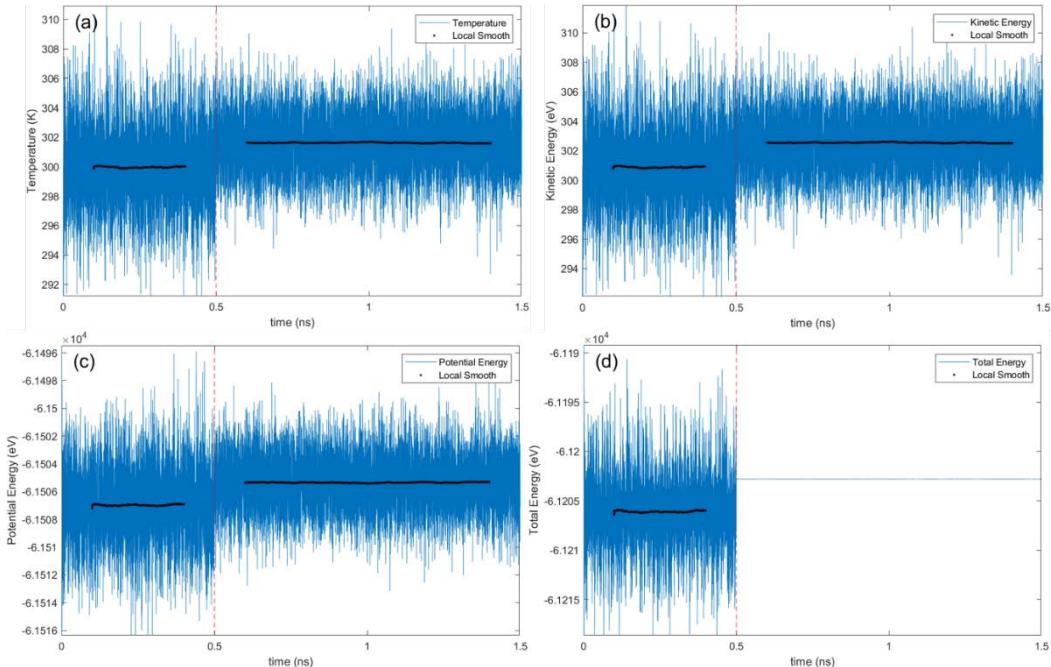


圖 4.3 GNM2 設置($L_p = 16\text{nm}$, $D = 8\text{nm}$, $L_N = 8\text{nm}$)之石墨烯奈米孔洞運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的(a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE 之時間點。

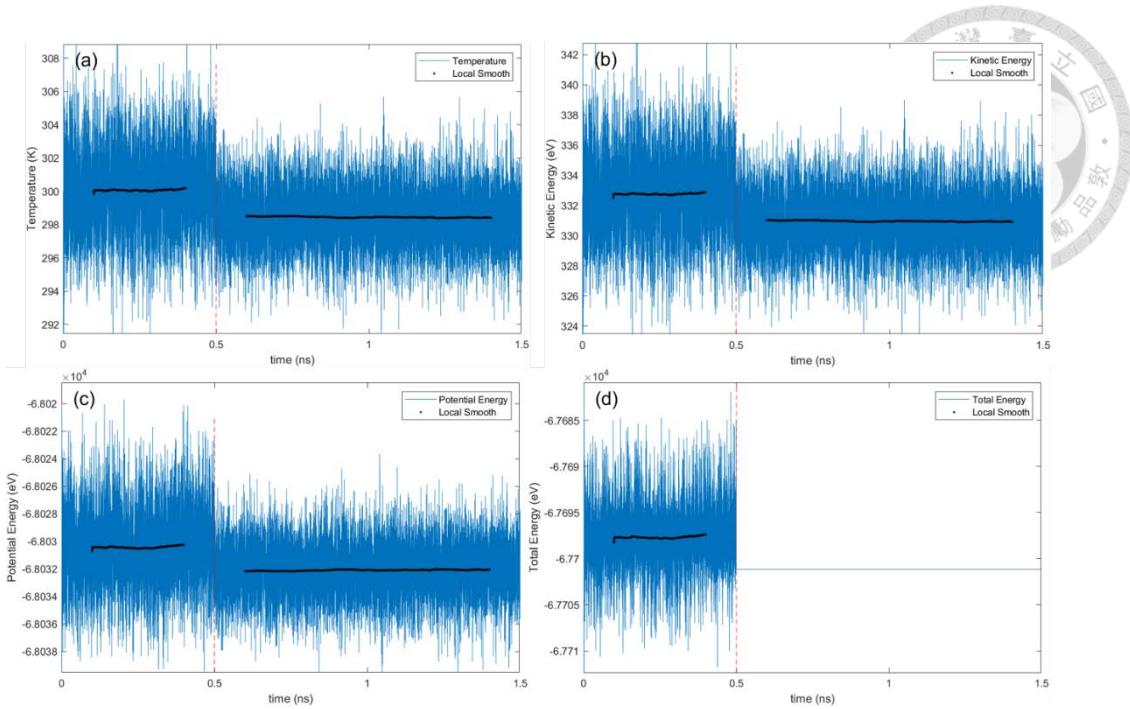


圖 4.4 GNM3 設置 ($L_p = 16\text{nm}$, $D = 6\text{nm}$, $L_N = 10\text{nm}$) 之石墨烯奈米孔洞運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的(a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE 之時間點。

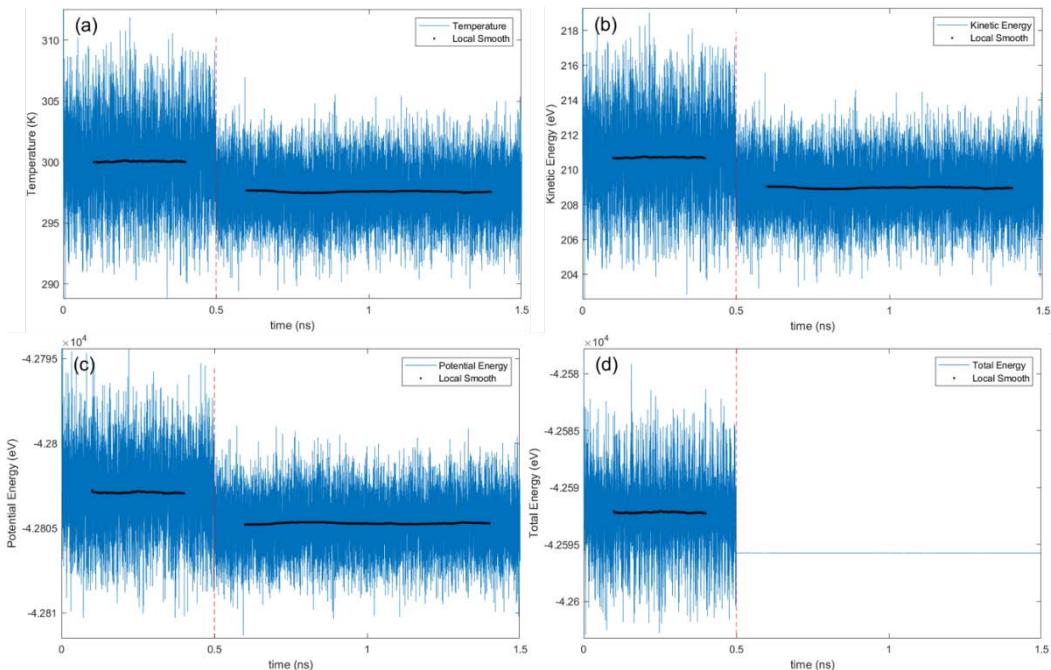


圖 4.5 GNM4 設置 ($L_p = 8\text{nm}$, $D = 6\text{nm}$, $L_N = 2\text{nm}$) 之石墨烯奈米孔洞運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的(a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE 之時間點。

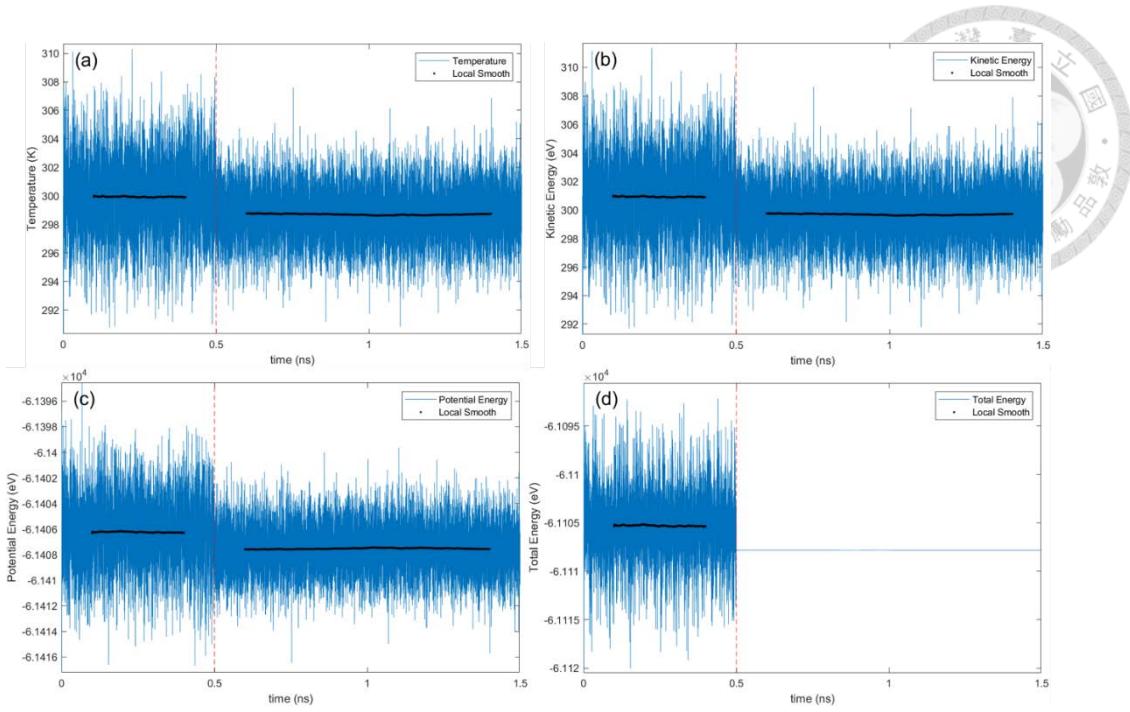


圖 4.6 GNM5 設置 ($L_p = 8\text{nm}$, $D = 4\text{nm}$, $L_N = 4\text{nm}$) 之石墨烯奈米孔洞運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的(a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE 之時間點。

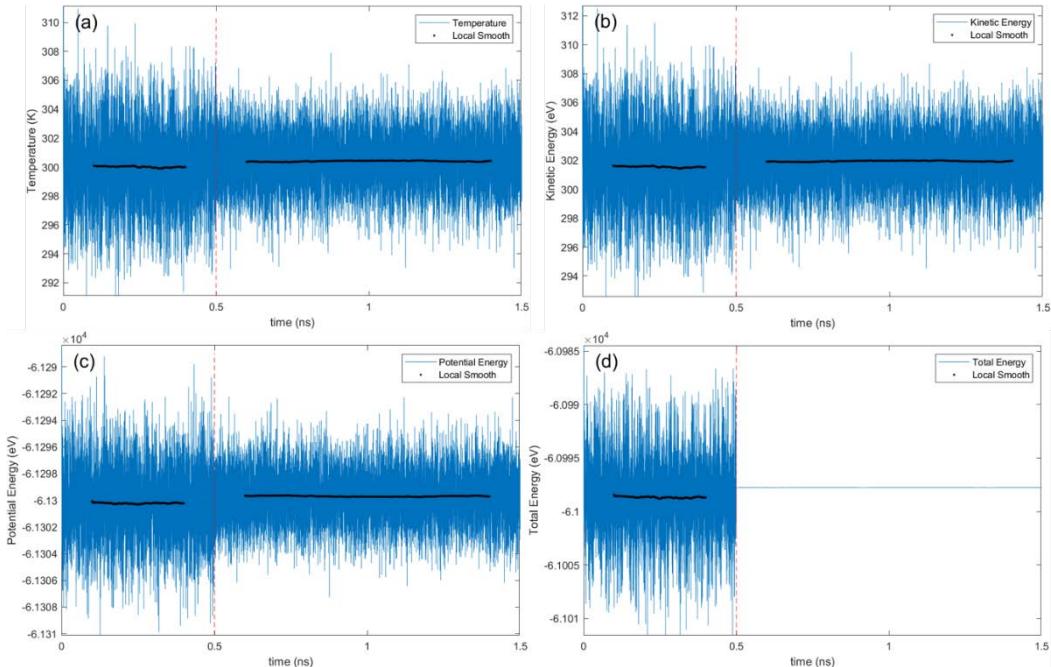


圖 4.7 GNM6 設置 ($L_p = 4\text{nm}$, $D = 2\text{nm}$, $L_N = 2\text{nm}$) 之石墨烯奈米孔洞運行 NPT 模擬 0.5ns 後，切換至 NVE 模擬 1ns 的(a)溫度、(b)動能、(c)位能、(d)總能隨時間變化圖。紅線為由 NPT 切換至 NVE 之時間點。



4.3 热傳導係數

4.3.1 尺寸效應

在檢驗各項參數如何影響熱傳導係數前，我們先進行一次獨立模擬，測試系統尺寸對熱傳導係數的影響。使用 GNM3 中的設置，測試 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ (一個週期) 及 $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ (2×2 個週期) 兩種模擬尺寸 (模擬設置參考表 4.2)。由圖 4.8 以及圖 4.9 看出 GNM 的熱流自相關函數收斂的比完美石墨烯還快，且會不斷在 0 附近震盪，若仍選擇自相關時間 100ps 進行熱傳導係數的計算，將會收集到相當多的雜訊，得不到收斂的結果，因此使用式(4-1)之三指數函數，調整 5 個參數去最佳擬合 x, y 方向的 HCACF，得到平滑且少雜訊的結果[68][69]。

$$HCACF_{fit} / HCACF(t_{correl} = 0) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + (1 - A_1 - A_2) e^{-t/\tau_3} \quad (4-1)$$

在 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 及 $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ 的系統，根據 HCACF 的收斂趨勢分別取自相關時間前 20ps 與 30ps 的 HCACF 進行擬合。在圖 4.8 及 4.9 中，經由擬合的 HCACF 所計算之熱傳導係數良好的捕捉到收斂趨勢(擬合參數列於表 4.3)。將擬合函數積分至無窮大並帶入式(2-43)後得到系統之熱傳導係數，分別是 220.3W/m-K 與 225.3W/m-K (x, y 方向結果列於表 4.2)，可以判斷在這兩個系統尺寸中，尺寸效應並沒有太大的影響，因此本研究後續將使用 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的模擬系統進行各孔隙設置的模擬。

表 4.2 帶有孔隙的石墨烯之尺寸效應模擬

系統尺寸	16.0nm×16.2nm (37×65 U.C.)	32.0nm×32.2nm (74×129 U.C.)
孔隙設置	GNM 3 ($L_p=16\text{nm}$, $L_N=10\text{nm}$, $D=6\text{nm}$)	
系統總原子數	8580 顆	34501 顆
原子初始速度	溫度 300K、平均值為 0 的高斯亂數分布	
初始鍵結長度	0.1442nm	
邊界條件	x、y 方向為週期性邊界條件 z 方向為自由邊界	
勢能函數	Opt. Tersoff 動能函數	
時步大小	0.1fs	
模擬過程	1. 在 NPT 模擬 0.5ns (300K, 1 大氣壓) 2. NVE 模擬 0.5ns (讓系統平衡) 3. NVE 模擬 20ns (收集熱流)	
獨立模擬次數	1 次	
熱傳導係數(W/m-K)	220.3	225.3
$k_{x,fit}$ (W/m-K)	203.5	215.7
$k_{y,fit}$ (W/m-K)	237.0	234.9

表 4.3 自相關函數之三指數擬合參數

擬合系統尺寸與方向	A_1	A_2	τ_1	τ_2	τ_3	R square
16.0nm×16.2nm x 方向	0.5427	0.9457	0.0058	1.0824	1.0836	0.985836
16.0nm×16.2nm y 方向	0.5279	0.0288	0.0052	6.3536	0.8898	0.985036
32.0nm×32.2nm x 方向	0.5540	0.4396	0.0055	1.0042	12.4771	0.980793
32.0nm×32.2nm y 方向	0.5378	0.4358	0.0052	0.8477	7.7964	0.977861

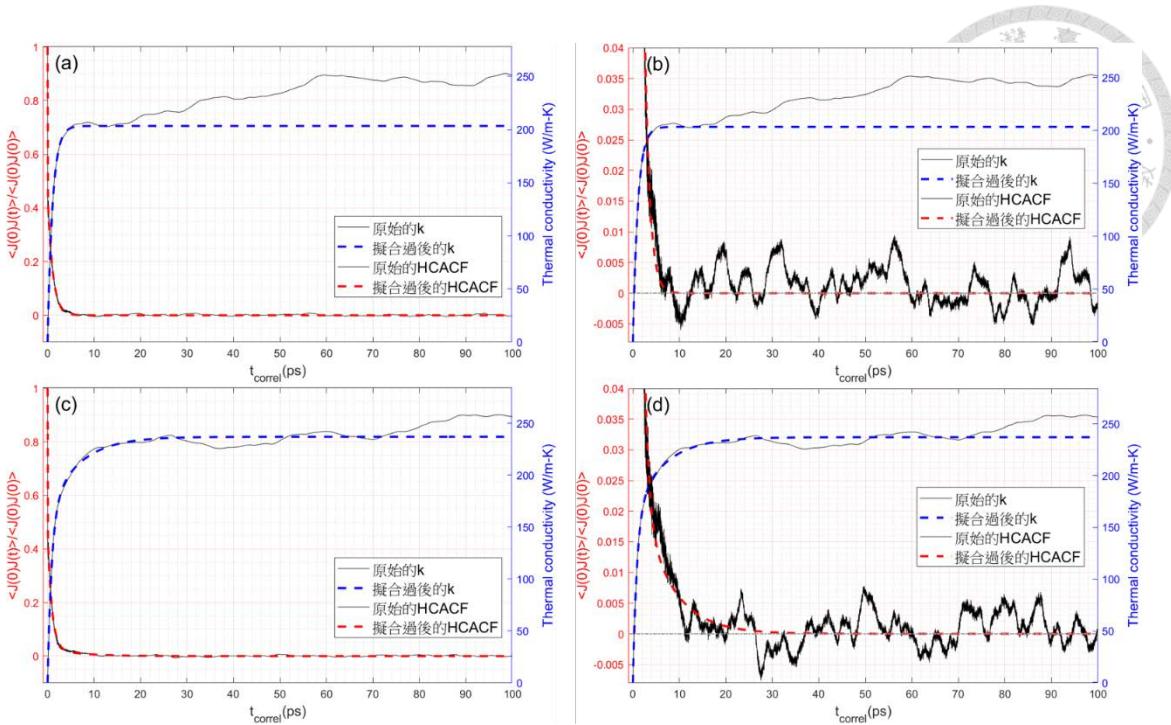


圖 4.8 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的 GNM3($L_p=16\text{nm}$, $L_N=10\text{nm}$)在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。實線為模擬結果，虛線為三指數擬合後的結果。圖(b)、(d)分別為放大圖(a)、(c)中 HCACF 在 0 附近的變動之結果。

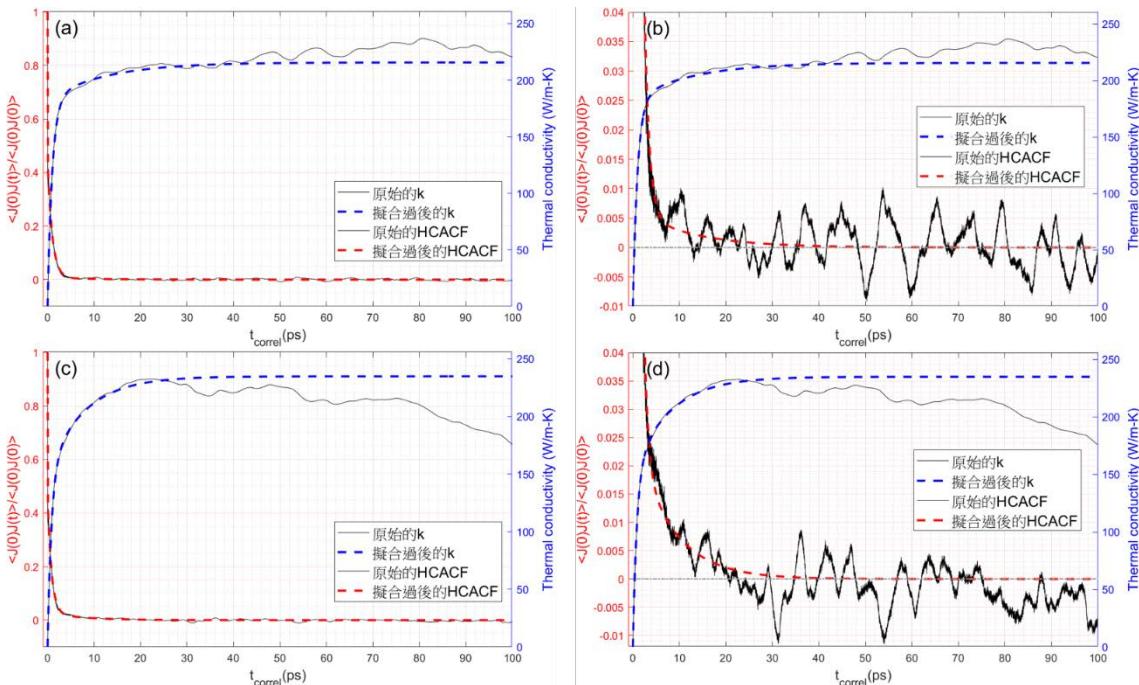


圖 4.9 模擬尺寸 $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ 的 GNM3($L_p=16\text{nm}$, $L_N=10\text{nm}$)在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。實線為模擬結果，虛線為三指數擬合後的結果。圖(b)、(d)分別為放大圖(a)、(c)中 HCACF 在 0 附近的變動之結果。



4.3.2 孔隙設置與熱傳導係數

本節中我們對所有設置之 GNM 進行十次獨立模擬，Green-Kubo 關係式中的積分上限 t_{correl} 設定為 100ps，NVE 中的總模擬時長 t_{total} 為 20ns，經式(3-10)之估計，有 90% 的機率，可得誤差小於 7.4% 的熱傳導係數(模擬設置參考表 4.4)。所有孔隙設置的模擬結果如表 4.5，熱傳導係數結果為十次獨立模擬之平均值。

在圖 4.10(a)中觀察到相同孔洞排列週期性(P)下，隨著孔洞直徑擴大，熱傳導係數下降；圖 4.10(b)中熱傳導係數與頸寬的關係呈現線性成長，表示 GNM 的頸寬與系統熱傳效果有相當程度的關聯。將此線性關係與文獻的結果作比較，其中 Yarifard et al. [41]以 EMD 的方式計算規則排列的 GNM 之熱傳導係數，J. Oh et al. [19]以實驗得到交錯排列之 GNM 热傳導係數，Hu and Maroudas [72]以及 Wei et al. [73]使用 NEMD 分別計算交錯與平行排列的 GNM 之熱傳導係數(文獻之詳細設置參考表 4.6)。圖 4.10(b)實心圓標表示該設置之孔隙率大於 28.3%，Yarifard et al. 發現此時之 GNM 热傳導係數不再隨週期變大而下降[41]。比較過後發現線性關係式的預測值與大部分文獻數據相當接近，僅有使用較大尺寸石墨烯($2\text{cm} \times 2\text{cm}$)在頸寬為 16nm 時的實驗結果與線性函數差異較大，由此推測此一線性關係只會出現在頸寬較小時。圖 4.10(c)可以看出熱傳導係數隨著孔隙率上升而下降。圖 4.10(d)顯示了在頸寬固定為 2nm 時，週期對熱傳導係數的影響極低。根據以上的分析發現 GNM 热傳導係數與頸寬有線性關係且頸寬為 2nm 時熱傳導係數幾乎不受其他參數影響，因此判斷頸寬是主導 GNM 热傳性質的最重要因素。



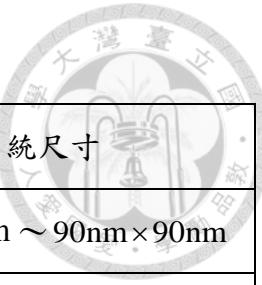
表 4.4 GNM 之模擬設置

系統尺寸	$16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ (37×65 U.C.)
原子初始速度	溫度 300K 、平均值為 0 的高斯亂數分布
初始鍵結長度	0.1442nm
邊界條件	x、y 方向為週期性邊界條件 z 方向為自由邊界
勢能函數	Opt. Tersoff 勁能函數
時步大小	0.1fs
模擬過程	1. 在 NPT 模擬 0.5ns (300K , 1 大氣壓) 2. NVE 模擬 0.5ns (讓系統平衡) 3. NVE 模擬 20ns (收集熱流)
獨立模擬次數	10 次

表 4.5 各孔隙設置的熱傳導係數(十次獨立模擬)

	週期性(L_p) (nm)	孔洞直徑(D) (nm)	頸寬(L_N) (nm)	孔隙率(ϕ) (nm)	熱傳導係數 (W/m-K)	k_x (W/m-K)	k_y (W/m-K)
GNM 1	16.0~16.2	14~14.6	2~1.4	60.1%	35.2	36.5	34.0
GNM 2	16.0~16.2	8~8.6	8~7.4	19.6%	164.7	153.2	176.3
GNM 3	16.0~16.2	6~6.6	10~9.4	11.0%	229.8	214.3	245.4
GNM 4	8.0~8.1	6~6.6	2~1.4	44.2%	34.5	34.1	35.0
GNM 5	8.0~8.1	4~4.6	4~3.4	19.6%	92.5	88.6	96.4
GNM 6	4.0	2~2.6	2~1.4	19.6%	43.7	42.1	45.3

表 4.6 文獻之研究方法與設置



文獻	方法	排列方式	系統尺寸
Yarifard et al. [41]	EMD	規則	$15\text{nm} \times 15\text{nm} \sim 90\text{nm} \times 90\text{nm}$
Oh et al. [19]	Exp.	交錯	$2\text{cm} \times 2\text{cm}$
Hu and Maroudas [72]	RNEMD	交錯	長度： $47.2 \sim 377.6\text{nm}$ 寬度： $13.6 \& 11.8\text{nm}$
Wei et al. [73]	NEMD	規則	$88.2\text{nm} \times 18.4\text{nm}$

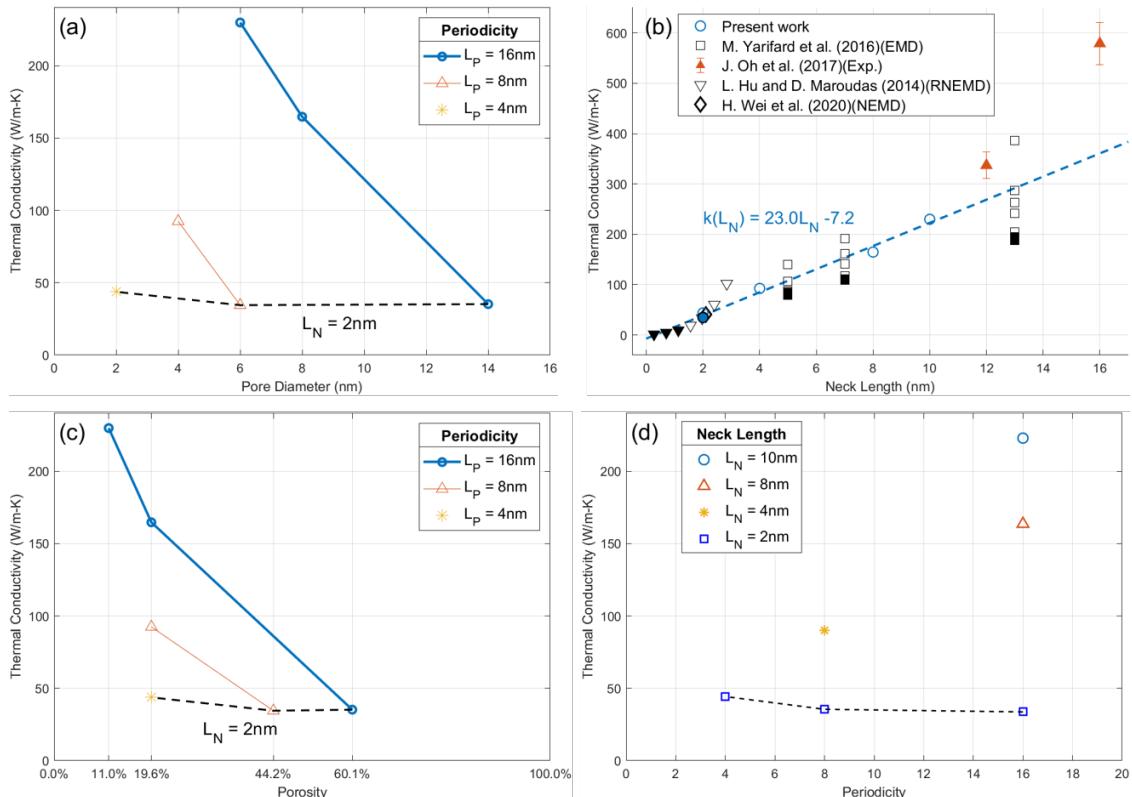


圖 4.10 固定孔洞週期下觀察(a)孔洞直徑、(b)頸寬與(c)孔隙率對熱傳導係數的影響。(d)固定頸寬觀察週期對熱傳導係數的影響。圖(b)之紅色圖標為實驗數據、黑色為模擬數據，方形圖標為規則排列之 GNM、三角形為交錯排列，實心圖標表示該設置之孔隙率大於 28.3%。

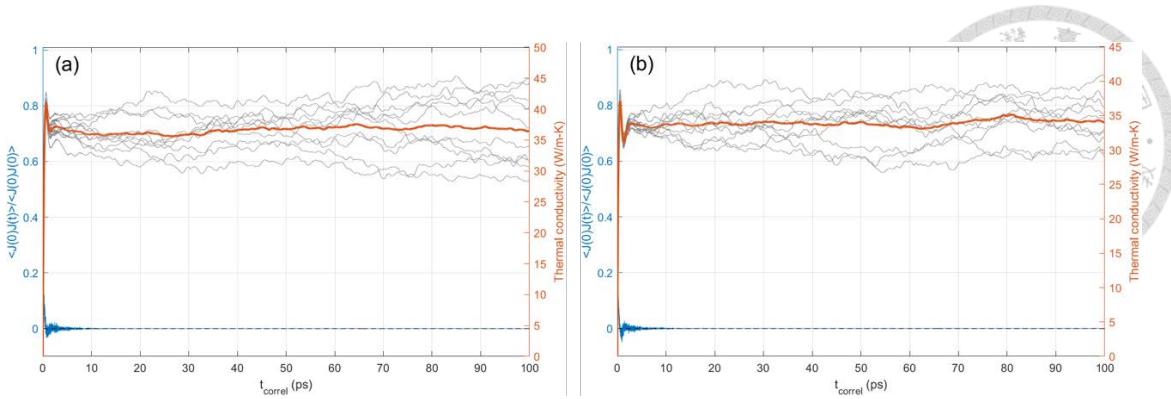


圖 4.11 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的 GNM1 ($L_p=16\text{nm}$, $L_N=2\text{nm}$) 在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。圖中灰線為十次獨立模擬之結果，橘線為十次平均值。

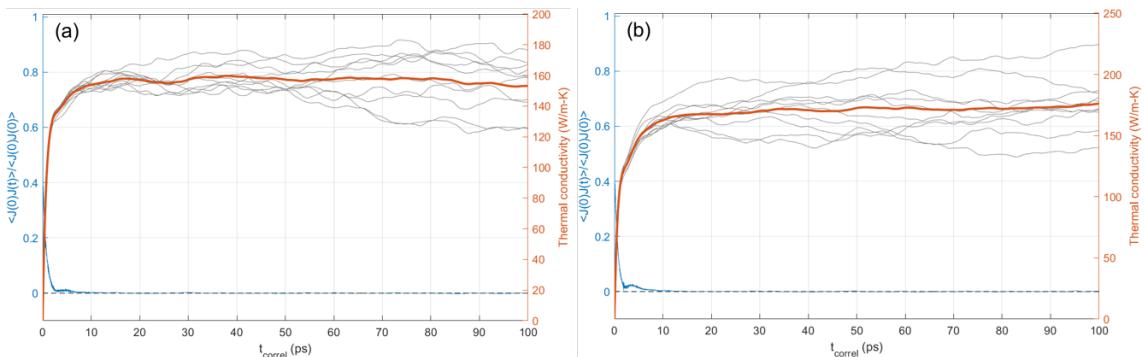


圖 4.12 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的 GNM2 ($L_p=16\text{nm}$, $L_N=8\text{nm}$) 在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。圖中灰線為十次獨立模擬之結果，橘線為十次平均值。

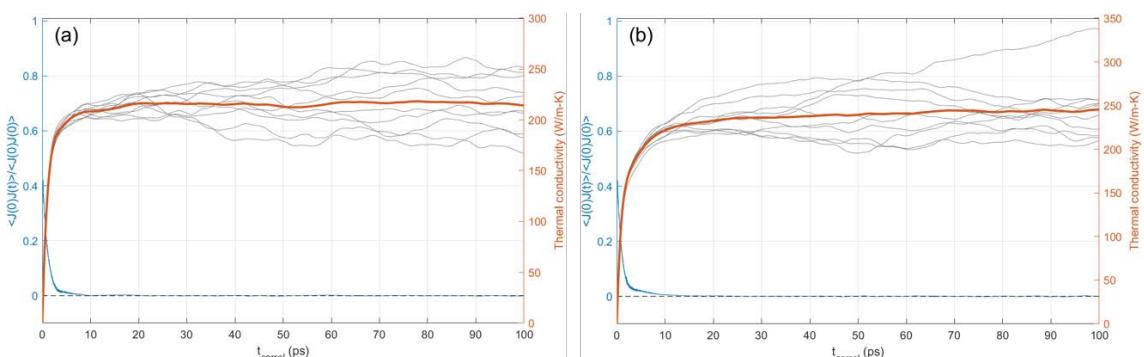


圖 4.13 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的 GNM3 ($L_p=16\text{nm}$, $L_N=10\text{nm}$) 在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。圖中灰線為十次獨立模擬之結果，橘線為十次平均值。

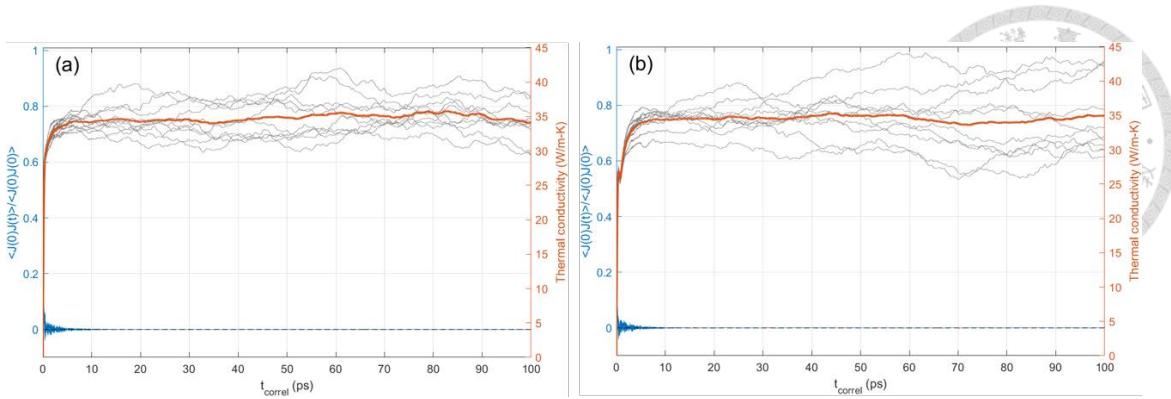


圖 4.14 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的 GNM4 ($L_p=8\text{nm}$, $L_N=2\text{nm}$) 在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。圖中灰線為十次獨立模擬之結果，橘線為十次平均值。

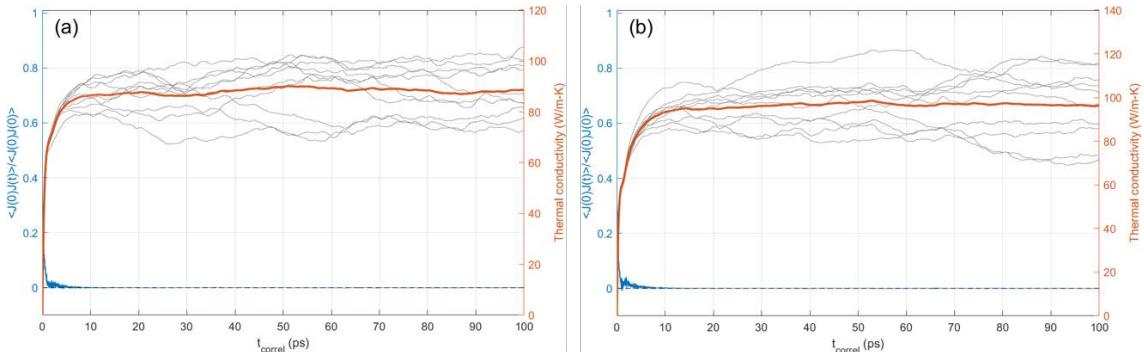


圖 4.15 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的 GNM5 ($L_p=8\text{nm}$, $L_N=4\text{nm}$) 在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。圖中灰線為十次獨立模擬之結果，橘線為十次平均值。

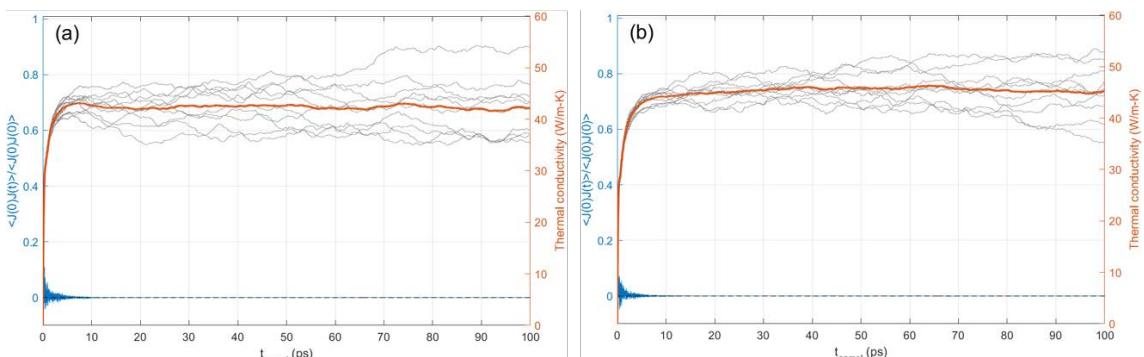


圖 4.16 模擬尺寸 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 的 GNM6 ($L_p=4\text{nm}$, $L_N=2\text{nm}$) 在(a) x 方向、(c) y 方向的 HCACF 與熱傳導係數。圖中灰線為十次獨立模擬之結果，橘線為十次平均值。



4.3.3 態密度分析

在 NPT 系綜模擬 0.5ns，由 Nose-Hoover 控溫控壓法將溫度、壓力設置為 300K、1 大氣壓力，接著切換到 NVE 模擬 0.5ns，接著收集 15ps 的資料，每 0.5fs 輸出一次速度自相關函數(Velocity Autocorrelation Function, VACF)，計算孔隙率皆為 19.6%、頸寬為 8nm、4nm 及 2nm 之石墨烯奈米網格之態密度。(模擬流程與資料收集長度皆與單層石墨烯相同)。各設置之石墨烯奈米網格的態密度分布繪於圖 4.17，圖 4.17(b)、(c)與(d)分別是全方向、平面方向與出平面方向振動之濾波後的態密度分布，其中圖 4.17(b)加入 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 單層石墨烯之態密度分布(黃線)進行比較。

於圖 4.17 (b)觀察到 GNM 於 G Peak 處的震幅皆小於單層石墨烯，而隨著頸寬縮小，G Peak 處的震幅下降且略往低頻處移動。由此推測在石墨烯中加入孔洞會影響原子在平面方向之震動，使熱在平面方向之傳遞受阻，進而使熱傳導係數下降。接著分別分析平面方向與出平面方向之振動，發現平面方向震動對應之兩波峰，皆符合頸寬越大震幅越大；在出平面方向震動對應之兩波峰中，頻率約為 12.7THz 的震幅於頸寬為 4nm 時最大，其餘兩者震幅大小接近；頻率約為 25.7THz 的震幅則是頸寬為 8nm 時最大，頸寬為 4nm 時最小。

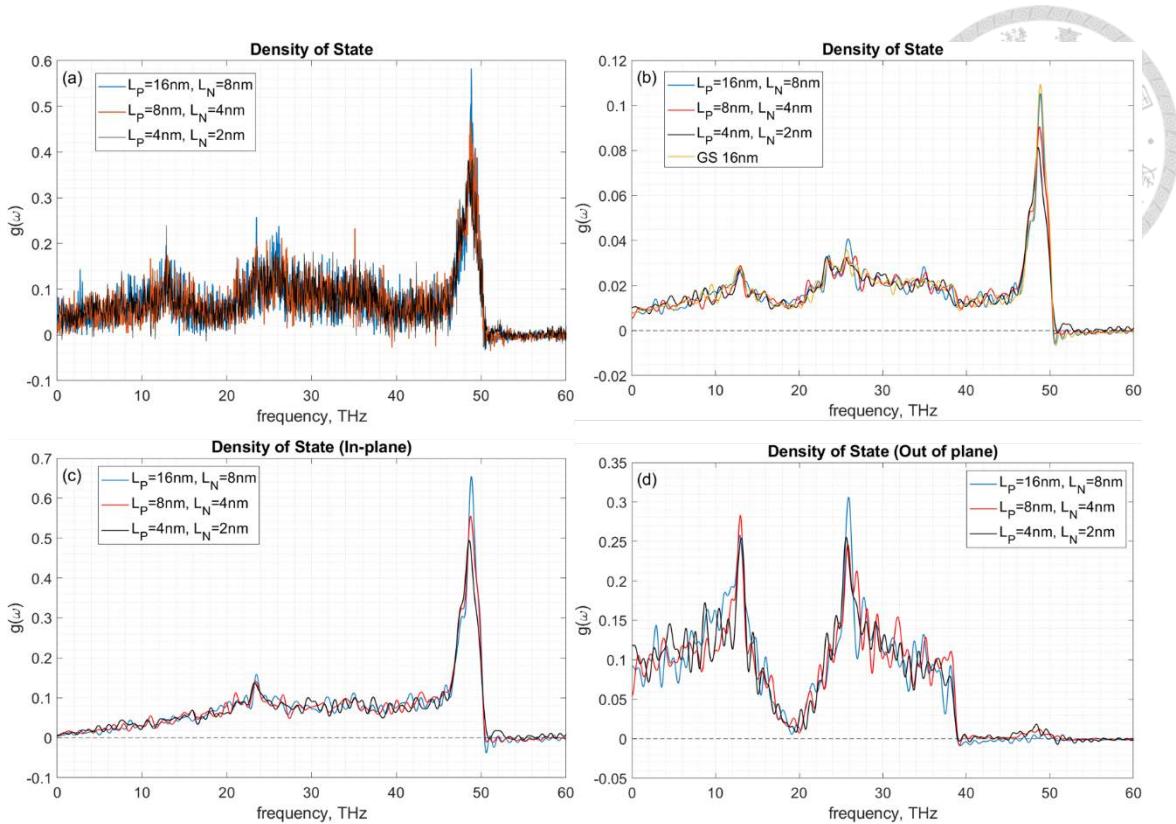


圖 4.17 孔隙率皆為 19.6%、頸寬為 8nm、4nm 及 2nm 之石墨烯奈米網格之態密度，分別由藍、紅及黑線繪製。圖(b)、(c)與(d)則是濾波後的態密度分布，分別為在各方向、平面方向與出平面方向振動之態密度，其中圖(b)加入 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 單層石墨烯之態密度分布(黃線)。

4.3.4 薄膜變形分析

在 NPT 系統模擬 0.5ns，由 Nose-Hoover 控溫控壓法將溫度、壓力設置為 300K、1 大氣壓力，接著切換到 NVE 模擬 1ns，觀察孔隙率皆為 19.6%、頸寬為 8nm、4nm 及 2nm 之石墨烯奈米網格薄膜之變形程度。每 0.1ps 輸出系統的原子位置，計算原子 z 方向位置的平均(\bar{z})及標準差(σ_z)，並以薄膜厚度(d)做正規化，判斷薄膜平整度。由圖 4.18~圖 4.20 看出三個 GNM 的變形程度皆在 2% 附近，甚至小於 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 之單層石墨烯。由於加入孔洞對 z 方向震動影響不大，薄膜的變形並不明顯，判斷 GNM 薄膜變形對熱傳的影響有限。

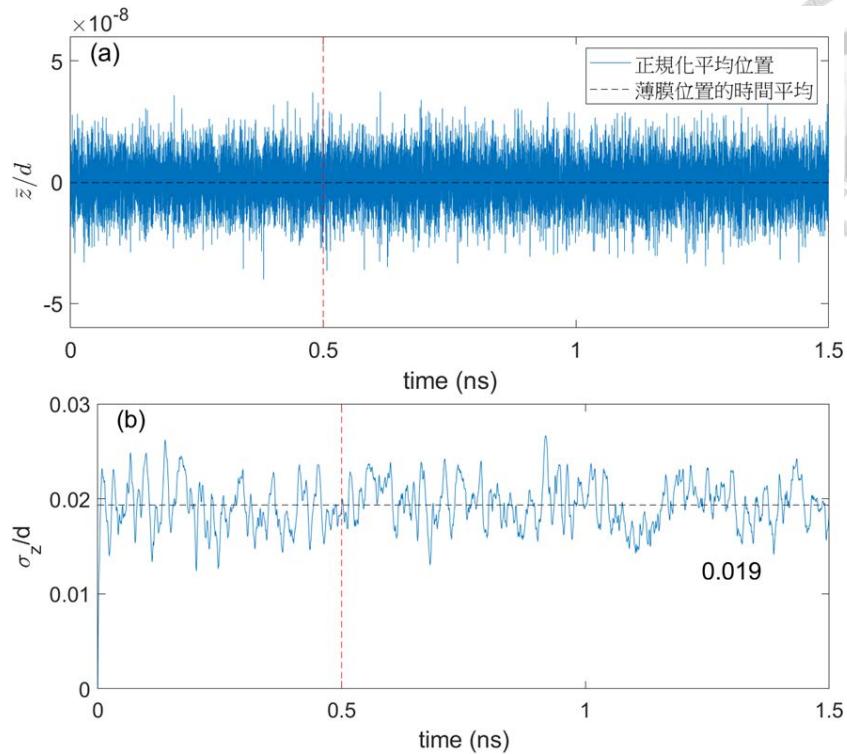


圖 4.18 孔隙率為 19.6%、週期 16nm、頸寬為 8nm 之石墨烯奈米網格薄膜之(a)原子 z 方向平均位置與 (b)原子 z 方向正規化標準差。

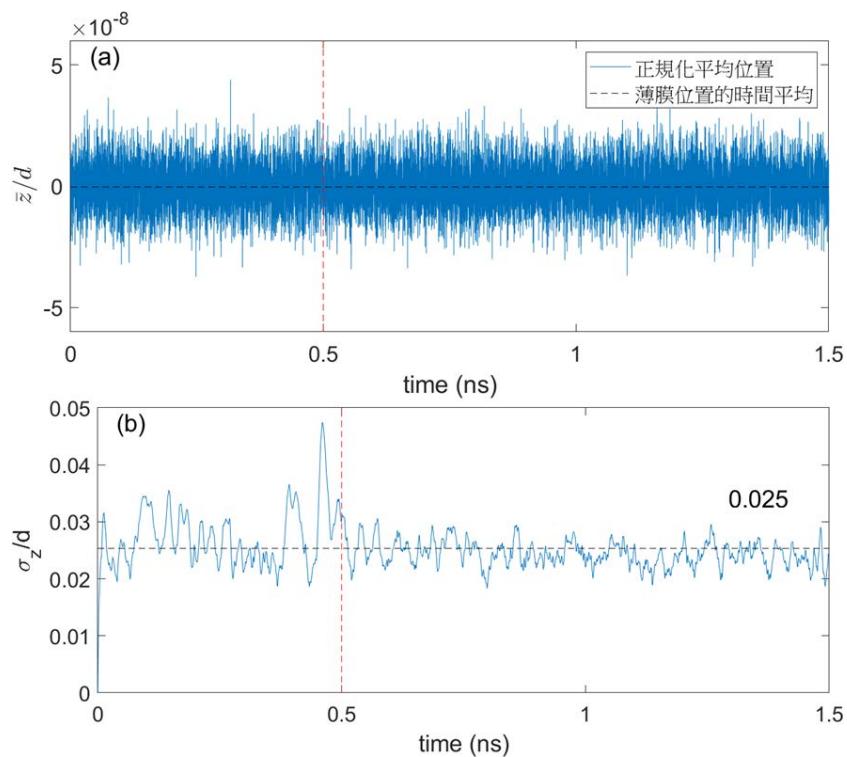


圖 4.18 孔隙率為 19.6%、週期 8nm、頸寬為 4nm 之石墨烯奈米網格薄膜之(a)原子 z 方向平均位置與 (b)原子 z 方向正規化標準差。

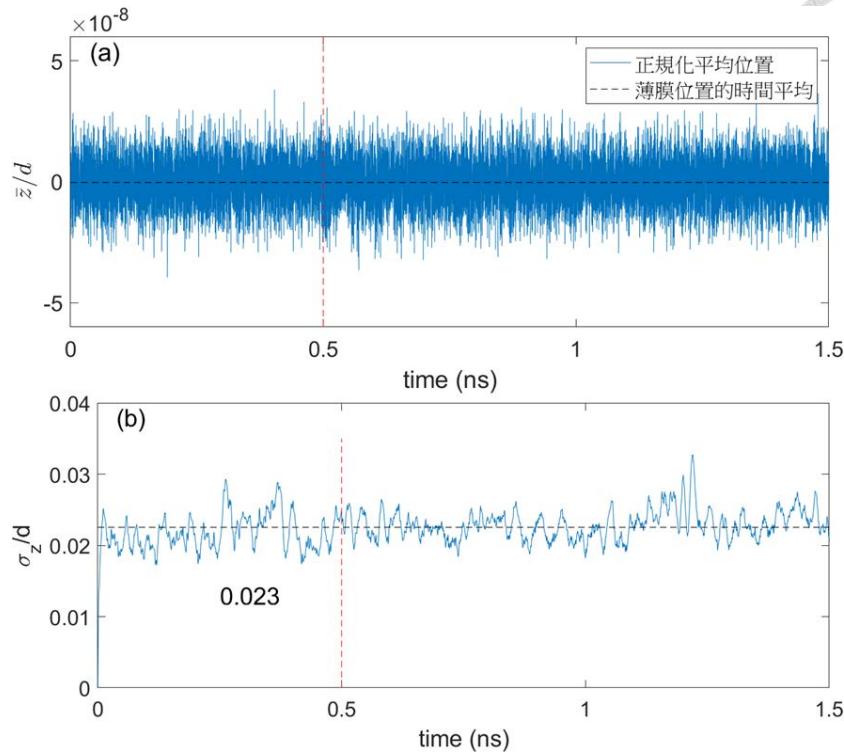
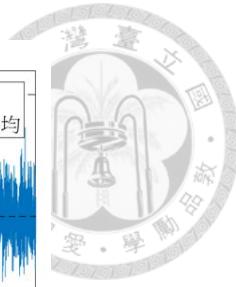


圖 4.20 孔隙率為 19.6%、週期 4nm、頸寬為 2nm 之石墨烯奈米網格薄膜之(a)原子 z 方向平均位置與 (b)原子 z 方向正規化標準差。

4.4 溫度相依性

接著在溫度 200K、250K、300K、350K 與 400K 下進行模擬，針對帶有孔隙的石墨烯(GNM1, 2, 3, 6) 進行溫度變化的研究。由於在前一節已得知頸寬為重要參數，因此討論溫度對熱傳導係數之影響時，選取不同頸寬的設置觀察頸寬對溫度相依性的影響。如圖 4.18(a)所示，當頸寬由 10nm 逐步縮小至 2nm(孔隙率由 11.0% 上升至 60.1%)，明顯看出熱傳導係數之溫度相依性大幅下降。比較 GNM1 及 GNM6，孔洞週期分別是 16nm 以及 4nm，兩者頸寬皆為 2nm，對應的孔隙率分別是 60.1% 以及 19.6%，兩者的熱傳導係數相當，且改變溫度對熱傳導係數的影響很小，幾乎為定值。接著比較 GNM2 及 GNM6，孔洞週期分別是 16nm 以及 4nm，對應的頸寬分別是 8nm 以及 2nm，兩者孔隙率皆為 19.6%，不過熱傳導係數及其隨溫度變化之趨勢卻有差異，當頸寬為 8nm 時，熱傳導係數對溫度較敏感。綜上，頸寬大小會改變 GNM 熱傳導係數對溫度之敏感度，而孔隙率與溫度敏感度的關係則較弱。與圖 3.26 完美石墨烯(GS)之溫度相依性做比較，可看出石墨烯奈米網格(GNM)之熱傳導係數不只大幅下降，受溫度的影響也較小，因為 GNM 之熱傳導係數主要



由孔隙造成的反向散射(back scattering)主導[66]，在低溫時，孔隙附近的散射就已經很強烈，因此提升溫度所增加的三聲子散射相對增幅也就較小。

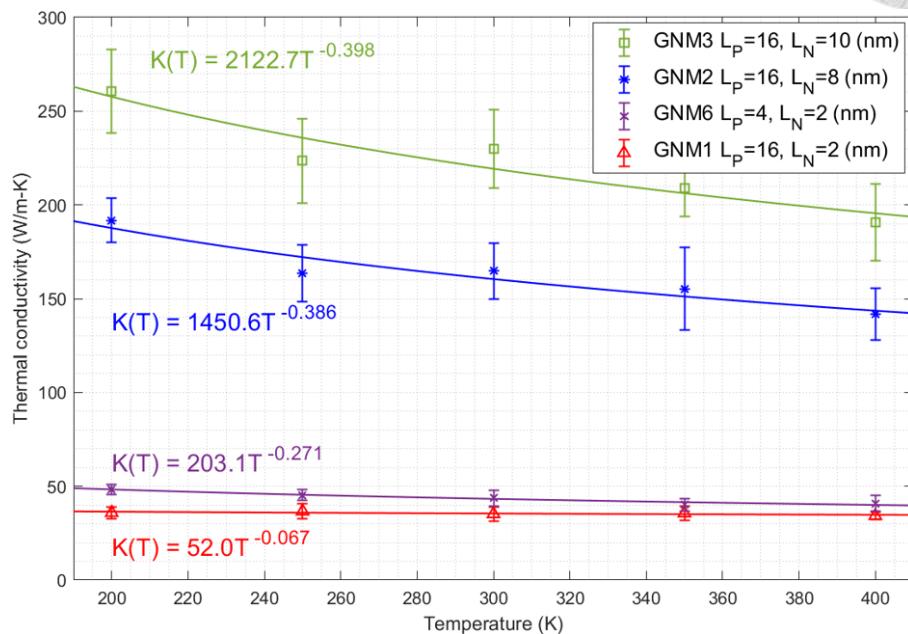


圖 4.18 在不同孔隙設置下的 GNM 的熱傳導係數隨溫度之變化。打點為 EMD 模擬結果，線段為使用 power law 之擬合結果。



表 4.7 GNM 之溫度相依性

	溫度	熱傳導係數 (W/m-K)
GNM 1	200K	35.9
GNM 1	250K	36.7
GNM 1	300K	35.2
GNM 1	350K	35.6
GNM 1	400K	34.2
GNM 2	200K	191.6
GNM 2	250K	163.6
GNM 2	300K	164.7
GNM 2	350K	155.3
GNM 2	400K	141.7
GNM 3	200K	260.7
GNM 3	250K	223.5
GNM 3	300K	229.8
GNM 3	350K	208.8
GNM 3	400K	190.7
GNM 6	200K	48.3
GNM 6	250K	45.3
GNM 6	300K	43.7
GNM 6	350K	40.2
GNM 6	400K	40.7

第5章 热整流效應



當一個系統由兩種不同材料所構成時，熱傳導係數為位置與溫度的函數($k = k(\bar{x}, T)$)，因此將系統兩端的高低溫度對調時，系統的熱通量會有差異，此現象稱為熱整流效應。在本章中，我們感興趣的是由完美石墨烯與多孔隙石墨烯所構成的系統，將根據熱擴散理論對該系統之熱整流特性進行分析討論。

5.1 一維穩態熱擴散方程式

我們欲研究之系統為非對稱孔隙設置的石墨烯奈米帶(GNR)，如圖 5.1 所示，左側為石墨烯(GS)，右側為帶有孔隙的石墨烯(GNM)。假設系統熱傳只沿著 x 方向傳遞，統御方程式為一維穩態熱擴散方程式：

$$\text{Region 1: } \frac{\partial}{\partial x} \left(k_1(T) \frac{\partial T_1}{\partial x} \right) = 0, \quad 0 \leq x \leq L_1 \quad (5-1)$$

$$\begin{cases} T(x=0) = T_1 \\ T(x=L_1) = T_I \end{cases} \quad (5-2)$$

$$\text{Region 2: } \frac{\partial}{\partial x} \left(k_2(T) \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) = 0, \quad L_1 \leq x \leq L_1 + L_2 = L \quad (5-3)$$

$$\begin{cases} T(x=L_1) = T_I \\ T(x=L) = T_2 \end{cases} \quad (5-4)$$

其中 T_1 為左側邊界溫度、 T_2 為右側邊界溫度， T_I 為介面溫度(不考慮介面熱阻)， L 、 L_1 與 L_2 分別是系統總長度、區域 1 與區域 2 的長度。式(5-1)與式(5-3)顯示各區域之熱通量為一常數，也就是

$$q_0 = -k_1(T) \frac{\partial T_1}{\partial x} = -k_2(T) \frac{\partial T_2}{\partial x} = \text{constant} \quad (5-5)$$

將式(5-5)對 x 再積分一次，左側從 $x=0$ 積分至 $x=L_1$ ，右側由 $x=L_1$ 積分至 $x=L_1+L_2$ ，可得到

$$q_0 = \frac{-1}{L_1} \int_{T=T_1}^{T=T_I} k_1(T) dT = \frac{-1}{L_2} \int_{T=T_I}^{T=T_2} k_2(T) dT \quad (5-6)$$

在前兩章中，已知 GS 及 GNM 的熱傳導係數與溫度之關係可由以下的形式描述，且次方 $a, b \neq -1$ ，



(5-7)

(5-8)

將之代入式(5-6)可得，

$$q_0 = \frac{\alpha}{L_1(a+1)}(T_1^{a+1} - T_I^{a+1}) = \frac{\beta}{L_2(b+1)}(T_I^{b+1} - T_2^{b+1}) \quad (5-9)$$

因此給定兩區域長度(L_1 、 L_2)、兩區域熱傳導係數溫度相依性($k_1(T)$ 、 $k_2(T)$)與兩端溫度(T_1 、 T_2)之後，即可利用式(5-9)求出系統中的介面溫度 T_I 。解得 T_I 後，代回式(5-9)可得熱通量 q_0 ；有了 q_0 後，可對式(5-5)積分求出任一位置 x 之溫度。

當 $a=b=0$ 時，熱通量可寫作以下形式，

$$q_0 = \frac{\alpha}{L_1}(T_1 - T_I) = \frac{\beta}{L_2}(T_I - T_2) \quad (5-10)$$

此時

$$T_I = \left(\frac{\alpha}{L_1} T_1 + \frac{\beta}{L_2} T_2 \right) / \left(\frac{\alpha}{L_1} + \frac{\beta}{L_2} \right) \quad (5-11)$$

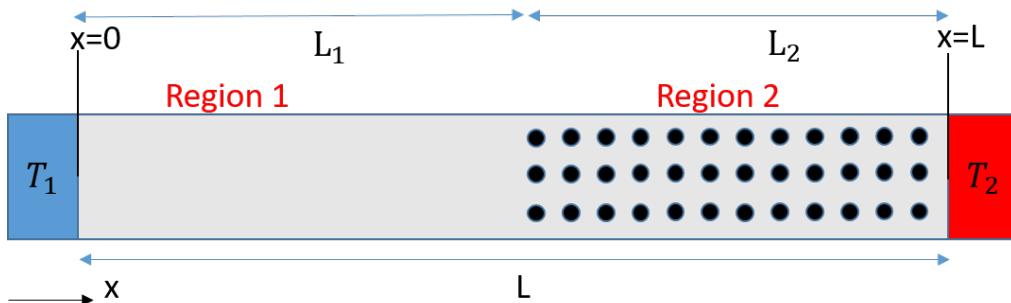


圖 5.1 一端具有孔隙的石墨烯奈米帶示意圖。

5.2 热整流係數

為了量化非對稱系統所帶來的熱整流效果，前人已提出數種不同的熱整流係數定義[35], [39], [42-46], [70, 71]，而大部分的文獻將較小的熱通量當作分母[35], [35], [39], [42-44], [70]，如式(5-12)，其中熱通量 q 之下標 L、R 代表熱傳方向為向左、向右，本研究也沿用相同的定義進行熱整流係數的計算。

將完美石墨烯(GS)與石墨烯奈米網格(GNM)的 EMD 模擬結果以 power law 的形式擬合，結果繪於圖 5.2，擬合參數則列於表 5.1。我們將 GS 的參數代入區域 1($a = 758915$, $\alpha = -1.145$)，區域 2 嘗試幾種不同的 GNM 設置，並虛擬一個熱傳導係數為常數之 GNM (GNM5)進行分析，其值為 GNM1 ($P=16\text{nm}$, $N=2\text{nm}$)在幾個模擬溫度下的熱傳導係數的平均值($k = 35.6 \text{ W/m-K}$)。探討的因素包括平均溫度($T_0 = (T_1 + T_2)/2$)、兩端溫差($\Delta T = |T_1 - T_2|$)及孔隙區域長度占比(L_{GNM} / L)等參數，找出理論上可能得到的最大熱整流係數。

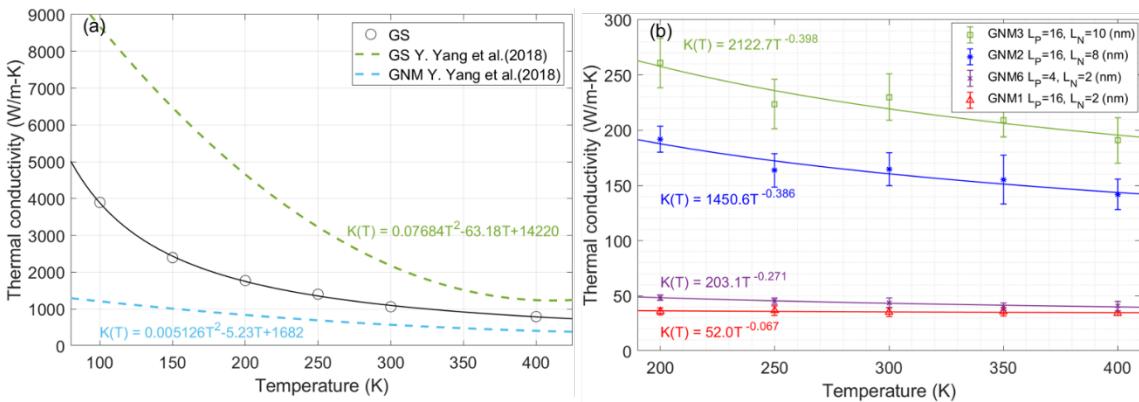


圖 5.2 (a)完美石墨烯(GS)與 (b)石墨烯奈米網格(GNM)之熱傳導係數與溫度之關係。圖(a)中虛線為 Yang et al.[49]根據 Wang et al.[44]之實驗結果所做之二次函數擬合。

表 5.1 完美石墨烯(GS)與石墨烯奈米網格(GNM)之擬合函數。

	週期性(L_p) (nm)	孔洞直徑(D) (nm)	頸寬(L_N) (nm)	擬合函數 (W/m-K)	R square
GS	-	-	-	$758915T^{-1.145}$	0.99943
GNM 1	16.0~16.2	14.0~14.6	2.0~1.4	$52.0T^{-0.067}$	0.95821
GNM 2	16.0~16.2	8.0~8.6	8.0~7.4	$1450.6T^{-0.386}$	0.99137
GNM 3	16.0~16.2	6.0~6.6	10.0~9.4	$2122.7T^{-0.398}$	0.95818
GNM 6	4.0	2.0~2.6	2.0~1.4	$203.1T^{-0.271}$	0.99996
GNM 7	16.0~16.2	14.0~14.6	2.0~1.4	35.6	-



5.2.1 平均溫度

首先我們探討在溫差為 100K、孔隙區域長度占比為 0.5 的情況下，平均溫度從 150K 到 350K 的熱整流係數變化。在圖 5.3(a)中，頸寬為 10nm, 8nm 的兩個情況都得到較高的整流係數，且整流係數隨著平均溫度越高而下降，此現象與預期結果相同，因為在較高溫度時熱傳導係數變化較平緩，倒逆散射影響會變大，降低非對稱設置的影響，因此熱整流效應變差。在 F. Liu et al.[46]的實驗研究中也觀察到類似的現象，其實驗樣本尺寸為 $500\text{nm} \times 1200\text{nm}$ ，孔洞直徑控制在約為 6nm，透過改變熱源功率、環境溫度與孔洞間距，找出可以提升熱整流係數的方法。他們的研究結果顯示在孔洞間距 20nm、環境溫度 150K 下可以得到 60% 的熱整流係數，而且藉由增加熱源功率或是將孔洞間距變大(由 20nm 增加到 30nm)都可以得到更高的熱整流係數；不過隨著間距擴大，孔洞的影響減低，因此預測會有一個最佳間距使熱整流係數達到最大值。比較圖 5.3 之 GNM1 及 GNM7，即使用 power law 與常數描述熱傳導係數之溫度相依性的情況，發現後者具有更大的熱整流係數，呼應到 Tamura and Ogawa[48]提到的當系統兩側之熱傳導係數擬合曲線的次方越不相同時熱整流係數會越高。仔細觀察圖 5.3(b)尚可發現頸寬同為 2nm 的情況下，週期 16nm 的系統熱整流係數對溫度呈正相關，而週期 4nm 時呈負相關。進一步檢查各設置下的系統熱通量，可以看出隨平均溫度上升兩個方向的熱通量皆會下降，而隨著頸寬縮小，熱通量的改變也減少。

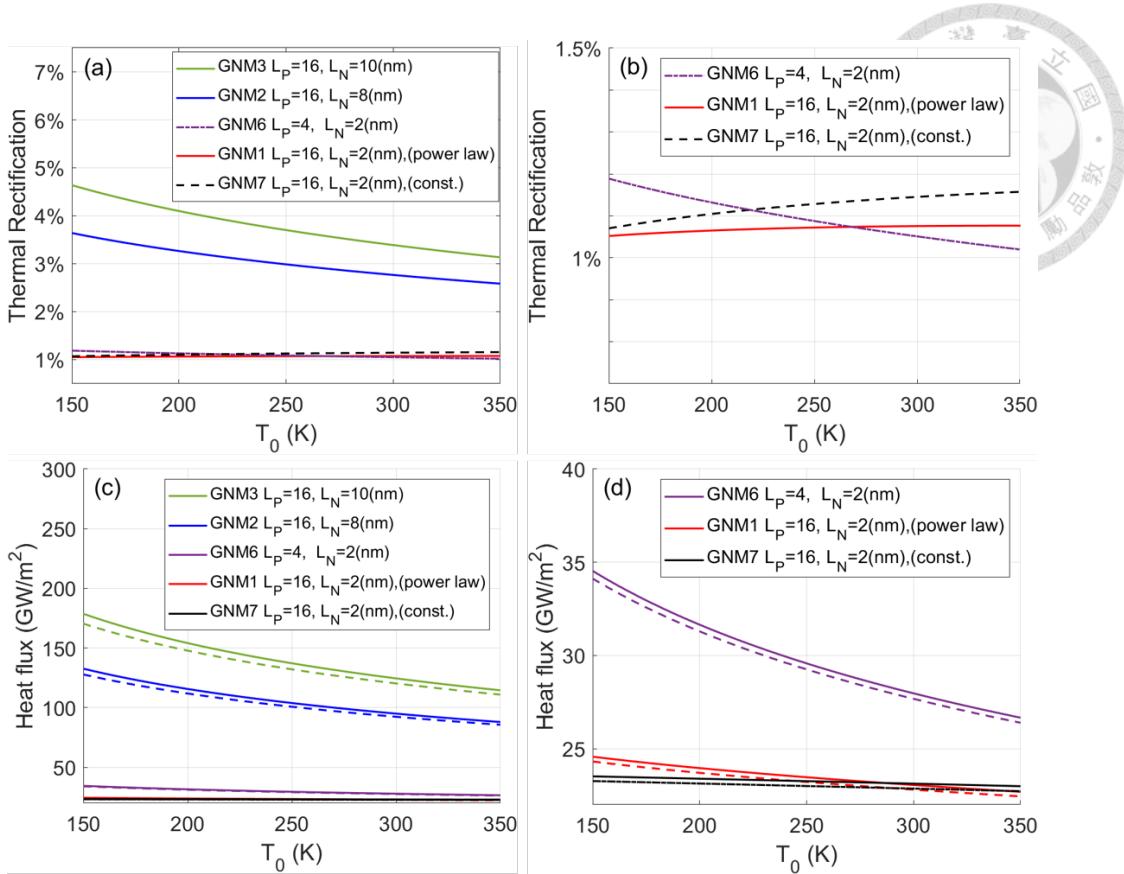


圖 5.3 系統右端放置不同孔隙設置時，平均溫度對(a)熱整流係數及(c)熱通量的影響，(b)為圖(a)之放大圖，(d)為圖(c)之局部放大圖，實線與虛線分別表示從 GNM 到 GS 及從 GS 到 GNM 兩方向之熱通量。

接著在 GNM 热傳導係數為常數的條件下，討論該常數值對系統熱整流係數的影響。在圖 5.4(a)中 GNM 热傳導係數很小的時候幾乎看不出平均溫度帶來的影響，隨著熱傳導係數上升，熱整流係數會隨之上升直到最大值(空心圓點)後再下降，而此最大值會發生在 GNM 热傳導係數與 GS 在平均溫度的热傳導係數($k_{GS@300K} = 1118.5 \text{ W/m-K}$, $k_{GS@350K} = 926.8 \text{ W/m-K}$)相同時發生，此時，兩個熱傳方向的介面溫度會相同，見圖 5.4(b)；圖 5.4(c)(d)是 GNM 热傳導係數分別為 10、509、1119、1509、2009、2509 及 3000W/m-K 時的系統溫度分佈，其中藍線代表出現熱整流係數最大值的溫度分佈，而此溫度分佈相當接近線性。

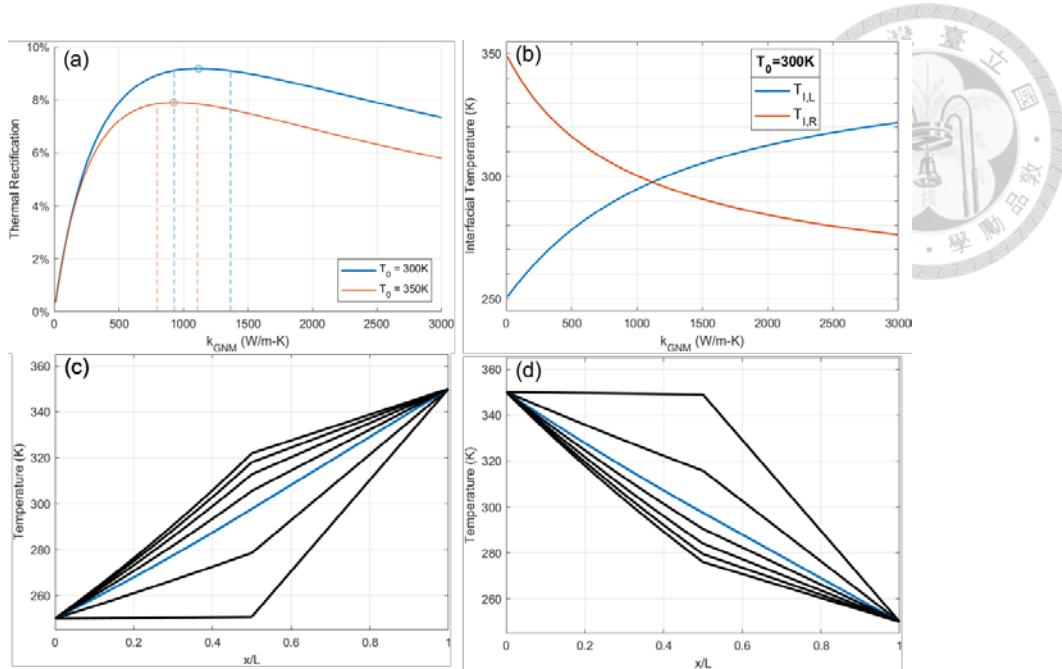


圖 5.4 若 GNM 之熱傳導係數為常數，(a)在平衡溫度為 300K 與 350K 時 GNM 之熱傳導係數對熱整流係數的影響(空心圓點為最大值，虛線由左至右分別代表 GS 在溫度為 400K, 350K, 300K, 250K 時的熱傳導係數)。圖(b)是平均溫度為 300K 時 GNM 之熱傳導係數對介面溫度的影響，其中下標表示熱流方向。圖(c)及圖(d)為熱傳導係數分別為 10、509、1119、1509、2009、2509 及 3000W/m-K 時的系統溫度分佈，圖(c)為右側高溫，圖(d)為左側高溫。

5.2.2 GS 及 GNM 區域長度占比

接著在溫差 100K、平均溫度為 200K、300K 與 310K 時，選擇 GNM 3 ($L_p = 16\text{nm}$, $L_N = 10\text{nm}$) 孔隙設置，討論孔隙區域長度占比(L_{GNM} / L)對熱整流係數的影響。結果如圖 5.5 所示，當平均溫度為 200K、300K 與 310K 時，分別在長度占比 0.128, 0.164, 0.168 時得到最大的熱整流係數，分別為 8.7%, 5.9%, 5.7%。Yang et al. [49]在平均溫度為 310K 時的理論解在長度占比為 0.2 時得到最大熱整流係數值 5.0%，此結果與我們的分析結果很接近。其中 Yang et al. 係藉由二次曲線擬合 Wang et al. [44]經由實驗得到的完美石墨烯與直徑約為 100nm、200nm 及 400nm 三個帶孔隙石墨烯之熱傳導係數與溫度的關係(圖 5.2(a)之兩虛線)，無論是對於完美石墨烯或是帶孔隙石墨烯的熱傳導係數都高於本研究的模擬結果。Wang et al.[44]在平均溫度接近 300K、孔洞直徑為 100nm、孔洞區域長度比為 0.148 時得到最高的熱整流係數 28%。

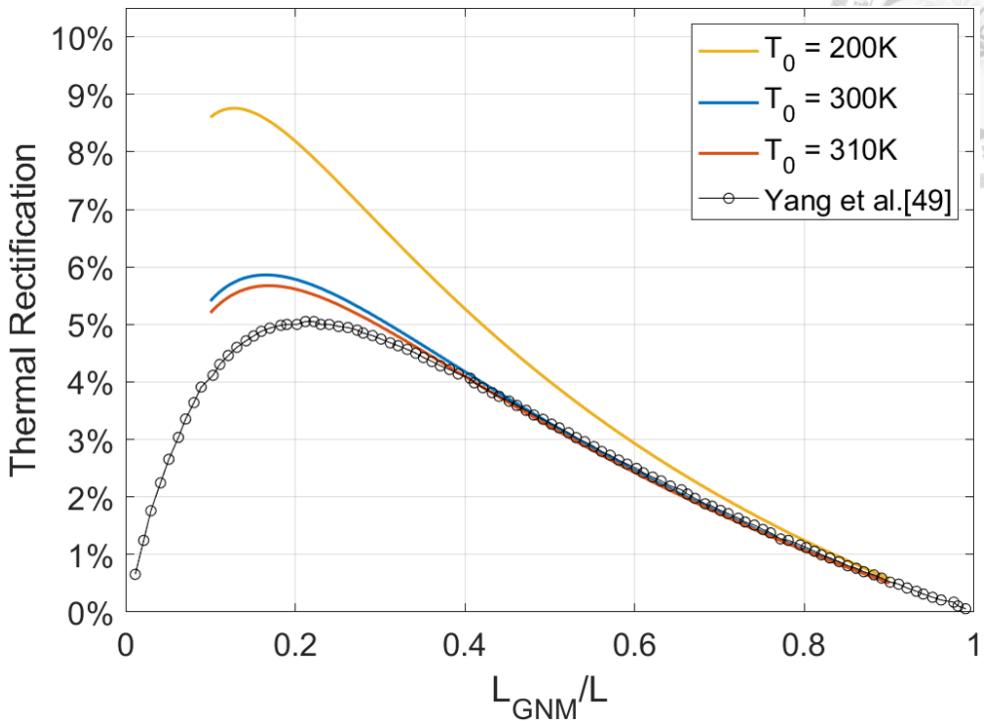
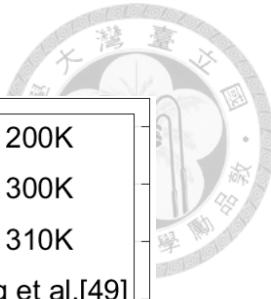


圖 5.5 GNM3 區域長度占比對熱整流係數之影響。溫差為 100K，平均溫度分別為 200K、300K、310K。黑線為 Yang et al. [49] 之理論分析結果。

5.2.3 溫差

最後在平均溫度為 250K 與 300K、孔隙區域長度占比為 0.5 時，一樣選擇 GNM3 ($L_p=16\text{nm}$, $L_N=10\text{nm}$) 的孔隙設置進行，討論溫差對熱整流係數的影響。結果如圖 5.6 所示，當溫差上升時，熱通量會隨之上升，且兩個方向的差異變大，使熱整流係數約以線性的關係上升。

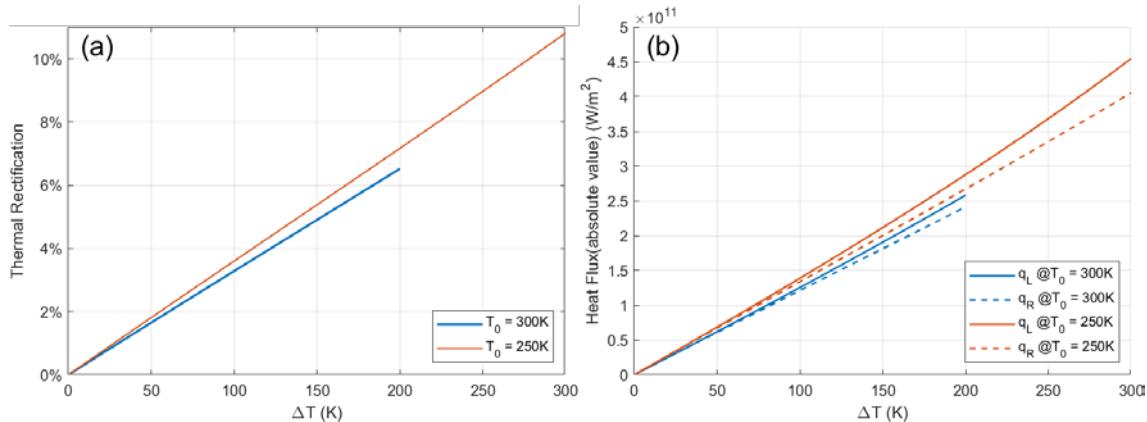


圖 5.6 不同溫差對熱整流係數的影響

由於在理論分析中未考慮介面熱阻帶來的影響，以及在奈米尺度的系統中，彈道熱傳為重要的熱傳途徑，使用熱擴散理論可能無法完整描述系統之狀態，因此理論分析的熱整流係數低於實驗所得到的結果。不過根據理論分析我們知道要得到更高的熱整流係數可以透過以下的方式，(1)較低的平均溫度、(2)使用熱傳導係數隨溫度變化趨勢與 k_{GS} 差異較大的孔洞設置、(3)長度比在 0.1 至 0.2 間以及(4)兩端溫差越大越好。

第6章 結論與未來展望



6.1 結論

本研究使用 EMD 模擬搭配 Green-Kubo 理論計算單層石墨烯與石墨烯奈米網格的熱傳導係數，並由熱擴散方程式求解由石墨烯與石墨烯奈米網格組成之系統的熱整流係數。在分析結果前，我們先計算單層石墨烯之色散關係與態密度，藉由與文獻比較以驗證模擬之正確性。接著進行多次獨立模擬以減少熱傳導係數之統計誤差，並根據文獻的結果評估模擬結果的準確性。以下將分別針對單層石墨烯與石墨烯奈米網格之熱傳性質模擬以及熱整流係數的理論分析進行結果整理，並總結本研究的成果。

6.1.1 完美單層石墨烯

1. 使用分子動力學模擬單層石墨烯時，系統應先於 NPT 的條件下模擬，在調整溫度、壓力的同時，薄膜體積在平面方向可以自由發展、釋放內應力，讓薄膜可以維持更穩定的狀態。
2. 在色散關係曲線方面，使用 Opt. Tersoff 勢能函數時，計算結果與文獻中的 MD 模擬以及實驗數據吻合度佳，尤其是主導石墨烯熱傳結果的聲頻支部分，惟光頻支部分會略有高估的情況。
3. 在聲子態密度方面，高頻區的峰值(G Peak)出現在 48.8THz 與文獻中的 MD 模擬(46THz)以及實驗結果(47.4THz)相當接近。
4. 在熱傳導係數之尺寸效應模擬中，隨著單層石墨烯模擬尺寸由 $2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ 倍數放大至 $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ ，增加的散射強度大於激發出的聲子模態帶來的幫助，使熱傳導係數約呈指數下降。當模擬尺寸大於 $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 後，熱傳導係數已收斂，值約 $1026.3\text{W/m}\cdot\text{K}$ 。
5. 在熱傳導係數之溫度相依性模擬中，隨著溫度由 100K 上升至 400K 時，系統中激發出了更多的聲子，聲子間的碰撞更加頻繁、散射更加強烈，導致熱傳受到抑制，熱傳導係數大幅下降。
6. 在熱傳導係數之非等向性方面，當單層石墨烯之系統溫度為 300K 時，在 $2.1\text{nm} \times 2.2\text{nm}$ 與 $4.3\text{nm} \times 4.2\text{nm}$ 的小尺寸系統中非等向性較明顯，隨著尺寸放

大至 $8.2\text{nm} \times 8.2\text{nm}$ 以上，聲子間碰撞產生的散射主導石墨烯熱傳機制，晶體在不同方向的熱傳差異變小，所以非等向性逐漸消失。不過低溫下，系統中較少聲子被激發，兩方向結構上的差異會被彰顯，使非等向性再次出現。



6.1.2 石墨烯奈米網格

1. $16.0\text{nm} \times 16.2\text{nm}$ 及 $32.0\text{nm} \times 32.2\text{nm}$ 兩種模擬尺寸的石墨烯奈米網格在週期 16nm 、頸寬 10nm 模擬設置下的熱傳導係數分別為 220.3W/m-K 與 225.3W/m-K ，兩者相當相近，可以判斷在這兩個系統尺寸中，尺寸效應並沒有太大的影響。
2. 在完美石墨烯中加入週期排列之孔隙會使熱傳導係數大幅下降，於週期 16nm 、 8nm 及 4nm ，而頸寬皆為 2nm 的情況下，熱傳導係數分別降為 35.2W/m-K 、 34.5W/m-K 及 43.7W/m-K 。
3. 在我們研究的範圍內，模擬結果顯示與石墨烯奈米網格之熱傳導係數最相關的參數為孔隙之頸寬，兩者呈線性正相關；頸寬越小，由孔隙造成的反向散射越強，溫度對熱傳的影響就相對越小，使得熱傳導係數對溫度的敏感性越弱，在頸寬為 2nm 時，溫度幾乎不隨溫度改變。

6.1.3 熱整流效應

我們研究之系統為非對稱孔隙設置的石墨烯奈米帶(GNR)，左側為石墨烯(GS)，右側為石墨烯奈米網格(GNM)。假設系統熱傳只沿著 x 方向傳遞，透過求解一維穩態熱擴散方程式，分別得到系統於兩熱傳方向($+x, -x$)的熱通量，並計算熱整流係數。

1. 在石墨烯中加入孔隙使熱傳導係數下降，也減弱了溫度相依性，當 GNR 右側設置 GNM 時，隨著平均溫度上升，熱通量下降，且兩方向熱通量差異變小，熱整流係數下降；但若孔隙造成的影響太強，如 GNM 孔隙週期為 16nm 、頸寬為 2nm 之情況，熱傳導係數下降的幅度最大，且熱傳導係數幾乎不隨溫度改變。此時，若右側為此設置之孔隙時，隨 GNR 的平均溫度上升，反而會使熱整流係數上升。
2. 若具有孔隙的區域之熱傳導係數(k_{GNM})為常數，熱整流係數之最大值會發生

在 k_{GNM} 與平均溫度下之完美石墨烯之熱傳導係數(k_{GS})相同時，且此時系統中的溫度分布相當接近線性。

3. 當孔隙區域長度占比上升，熱整流係數會先上升，達到最大值後下降。在溫差 100K、平均溫度為 200K、300K 與 310K 時，孔隙區域為週期 16nm、頸寬為 10nm 的設置，會在長度占比分別為 0.128, 0.164, 0.168 時得到最大的熱整流係數，分別為 8.7%, 5.9%, 5.7%。
4. 當溫差上升時，熱通量會隨之上升，且兩個方向的差異變大，因此熱整流係數會上升。
5. 根據理論分析歸納出要得到更高的熱整流係數可以透過以下的方式來達成：
(1)較低的平均溫度、(2)使用熱傳導係數隨溫度變化趨勢與 k_{GS} 差異較大的孔洞設置、(3)長度比在 0.1 至 0.2 間以及(4)兩端溫差越大越好。

6.2 未來展望

1. 本論文研究之單層石墨烯為懸空的結構，未來可以研究石墨烯置於不同材料基板上或是置於夾層內對平面方向熱傳導係數的影響。
2. 本論文研究石墨烯奈米網格的孔隙為圓形且規則排列，未來可以研究不同孔隙形狀及排列方式對熱傳導係數的影響。另外，石墨烯奈米網格的孔隙週期最大僅為 16nm，若是能持續放大系統尺寸，不僅能考慮更多孔洞直徑、頸寬與孔隙率的設置，也能測試隨著孔洞間距擴大，孔洞的影響減低，是否會有一個最佳間距使熱整流係數達到最大值。
3. 本論文使用巨觀的熱擴散理論進行熱整流係數的分析，若能使用非平衡分子動力學模擬(NEMD)，雖然尺寸效應會更加強烈，且需要考慮溫控區對系統的影響等因素，但或許更能顯現微觀下的現象。此外，透過 MD 模擬，也利於使用聲子頻譜分析等方法了解系統中之熱傳性質。

附錄 A 非平衡分子動力學模擬

除了本文使用的平衡分子動力學外，另一求得材料熱傳導係數之方法為非平衡分子動力學(Non-equilibrium molecular dynamics, NEMD)，藉由在材料內部製造固定熱流量(或溫度梯度)，再量測溫度梯度(或熱流量)，最後透過傅立葉定律(Fourier's Law)計算熱傳導係數。在此我們將計算石墨烯奈米帶之熱傳導係數，並討論模擬中使用不同溫控法的影響。

A.1 石墨烯奈米帶

石墨烯奈米帶(Graphene Nanoribbon, GNR)即為帶狀之石墨烯，圖 A.1 為 GNR 模擬系統之示意圖，尺寸為 $15nm \times 2nm$ ，沿長度方向為扶手椅型邊界。模擬時邊界條件在長度方向為自由邊界，寬度方向為週期性邊界條件。GNR 系統分成三個區域，首先是固壁原子區，為了使熱傳僅向系統內傳遞及避免在模擬過程中產生過多的扭曲，因此限制長度方向兩端原子的位移(此區以黑色標示)。在固壁原子區旁邊為設置系統冷、熱槽的位置(在圖中以藍、紅標示)。最後，是系統中間的傳導區(以黃色標示)，藉由觀察此區的溫度分布，即可判斷系統是否達穩態及得知系統內部的溫度梯度。

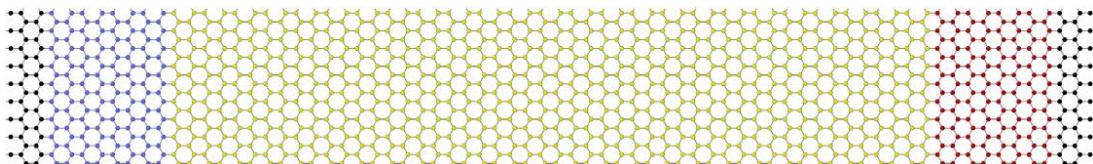


圖 A.1 石墨烯奈米帶(GNR)。

A.2 热傳導係數

欲模擬之系統為 $300nm \times 10nm$ 之 GNR，模擬流程如下，先在 NPT 中模擬 50ps，溫度、壓力設置為 300K、1 大氣壓，在此階段僅限制固壁原子區在出平面方向上的位移，使系統體積仍能自由發展。接著切換至 NVT 並限制固定原子區所有位移模擬 50ps，將系統控制在 300K，再切換至 NVE 模擬 150ps 使系統達到穩態。最後，我們設置冷、熱槽的溫度為 250K 與 350K，待系統達穩態後，收集系統的熱



通量與溫度分布，計算熱傳導係數，如式(A-1)，其中 κ_{eff} 為等效熱傳導係數， Q 、 L 與 ΔT 為系統熱通量、長度與溫差。我們所討論的溫控法帶來之影響，是比較以 Langevin 或 Nose-Hoover 控溫法固定冷、熱槽溫度的差異，而模擬前段的平衡狀態中的控溫方法皆為使用 Nose-Hoover 控溫法。

$$\kappa_{eff} = \frac{Q \times L}{\Delta T} \quad (A-1)$$

A.2.1 Langevin 控溫法

首先，對尺寸為 $300nm \times 10nm$ 、沿長度方向為扶手椅型邊界之 GNR 進行模擬。先在 NPT 中模擬 50ps，溫度、壓力設置為 300K、1 大氣壓。接著切換至 NVT 模擬 50ps，將系統控制在 300K，再切換至 NVE 模擬 150ps 使系統達到穩態。冷、熱槽的溫度為 250K 與 350K，待系統達穩態後，收集系統的熱通量與溫度分布，計算熱傳導係數。於此例，設置冷、熱槽後模擬了 2ns，圖 A.3 顯示各時間段中，系統的平均溫度分佈，可以看出系統很快就達到穩態，各時間段的平均溫度分佈差異很小，且出現相當線性的溫度分布，因此，後續的 NEMD 模擬皆會於設置冷、熱槽後模擬 1ns，取後 0.5ns 溫度分布之時間平均，得到系統內之溫度梯度。另外，參考圖 A.3(b)與(c)也觀察到使用 Langevin 控溫法會在冷、熱槽與傳導區交界處出現相當明顯的溫跳。得到系統內的溫度梯度，接著我們藉由平均加入熱槽與提出冷槽的能量可以得知系統內之熱通量(Q)，如式(A-2)，其中 δE_C 、 δE_H 分別是加入冷、熱槽的能量， A 為截面積， Δt 為模擬經過時間，圖 A.4 為加入熱槽與提出冷槽的累積能量。

$$Q = \left(\frac{\delta E_C - \delta E_H}{2} \right) / A / \Delta t \quad (A-2)$$

使用傅立葉定律時，要取當中溫度分佈為線性的區域進行計算，不過冷、熱槽與傳導區之間產生溫跳，而由圖 A.3(a)中，可知越中間的溫度分佈越接近線性，因此繪製截斷長度與熱傳導係數的關係，決定選取去掉非線性區之截斷長度。由圖 A.5(a)可以看出隨截斷長度越長，熱傳導係數會有一收斂值。取對應到最小變化率的點為熱傳導係數，此時截斷長度為 32.9nm，而 $\kappa_{eff} = 1806.5 \text{ W/m-K}$ 。由於溫度分佈不會完全呈一直線，若截斷長度越長，溫度梯度的微小差異會造成等效熱傳導係數出現



震盪、變化率上升。

以同樣的方法計算尺寸為 $300nm \times 10nm$ 、沿長度方向為鋸齒型邊界之 GNR 的熱傳導係數。截斷長度與熱傳導係數的關係繪於圖 A.8，求得等效熱傳導係數為 $1865.0\text{W/m}\cdot\text{K}$ ，此時截斷長度為 47.9nm 。

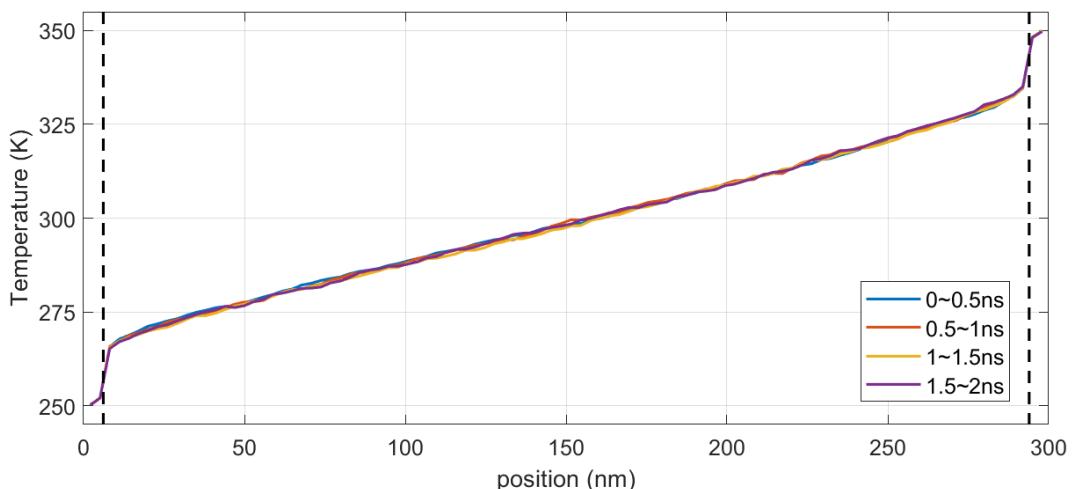


圖 A.2 在尺寸 $300nm \times 10nm$ 、沿長度方向為扶手椅型邊界 GNR 中，以 Langevin 控溫法將冷、熱槽溫度固定為 250K 與 350K 時，各時間段平均的溫度分布。

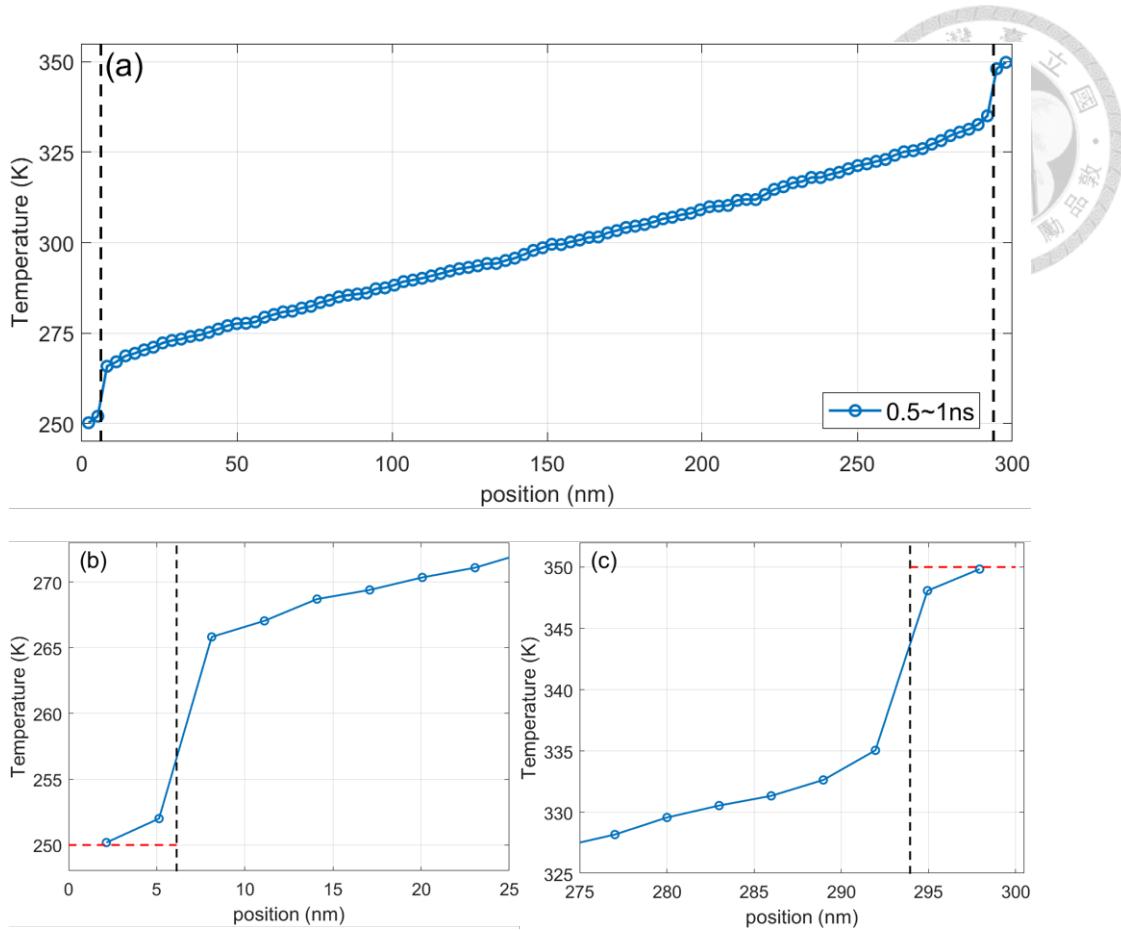


圖 A.3 使用 Langevin 控溫法的尺寸 $300\text{nm} \times 10\text{nm}$ 、沿長度方向為扶手椅型邊界之 GNR。(a)設置冷、熱槽後，模擬 0.5 到 1ns 間時間平均的溫度分佈。(b)冷槽、(c)熱槽與傳導區之間的溫跳放大圖。

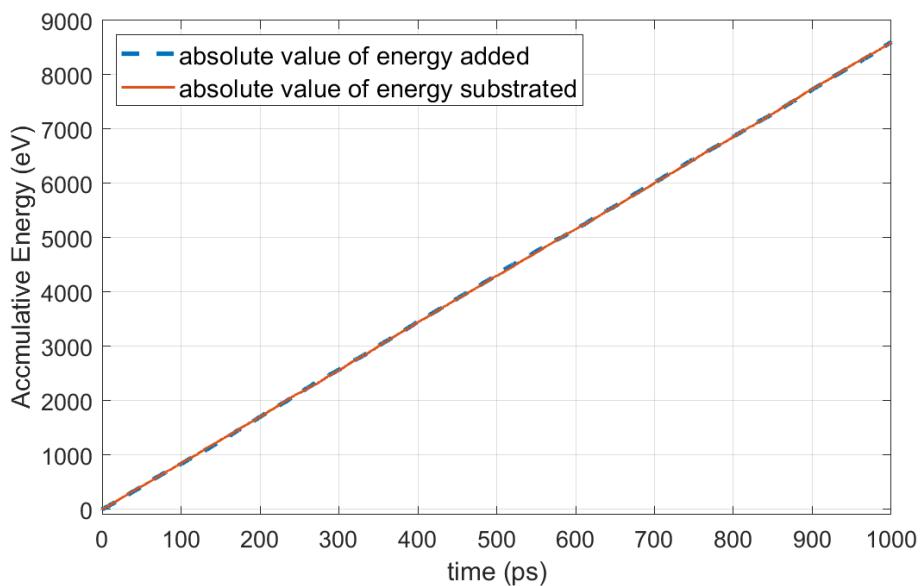


圖 A.4 使用 Langevin 控溫法的尺寸 $300\text{nm} \times 10\text{nm}$ 、沿長度方向為扶手椅型邊界之 GNR。加入熱槽(藍色)與提出冷槽(紅色)的累積能量。

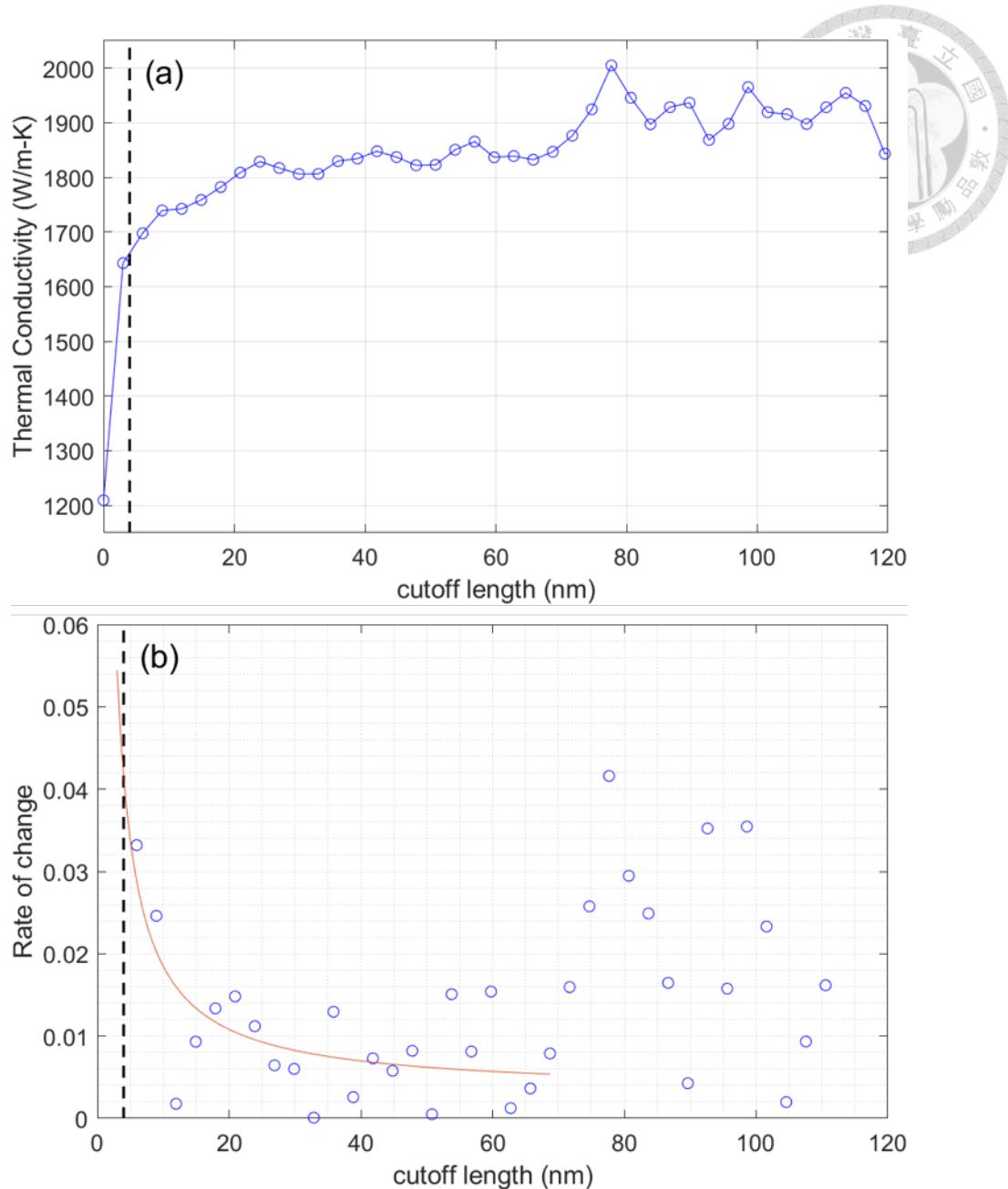


圖 A.5 使用 Langevin 控溫法的尺寸 $300\text{nm} \times 10\text{nm}$ 、沿長度方向為扶手椅型邊界之 GNR (a)等效熱傳導係數對截斷長度做圖。(b)熱傳導係數隨截斷長度之變化率。

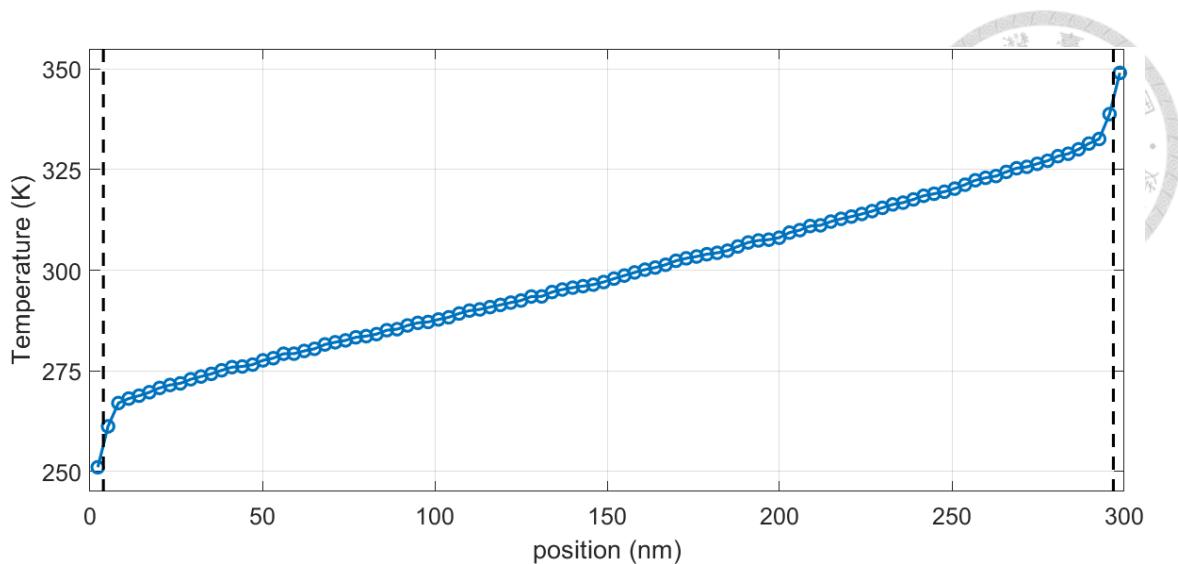


圖 A.6 使用 Langevin 控溫法的尺寸 $300\text{nm} \times 10\text{nm}$ 、沿長度方向為鋸齒型邊界之 GNR。(a)設置冷、熱槽後，模擬 0.5 到 1ns 間時間平均的溫度分佈。

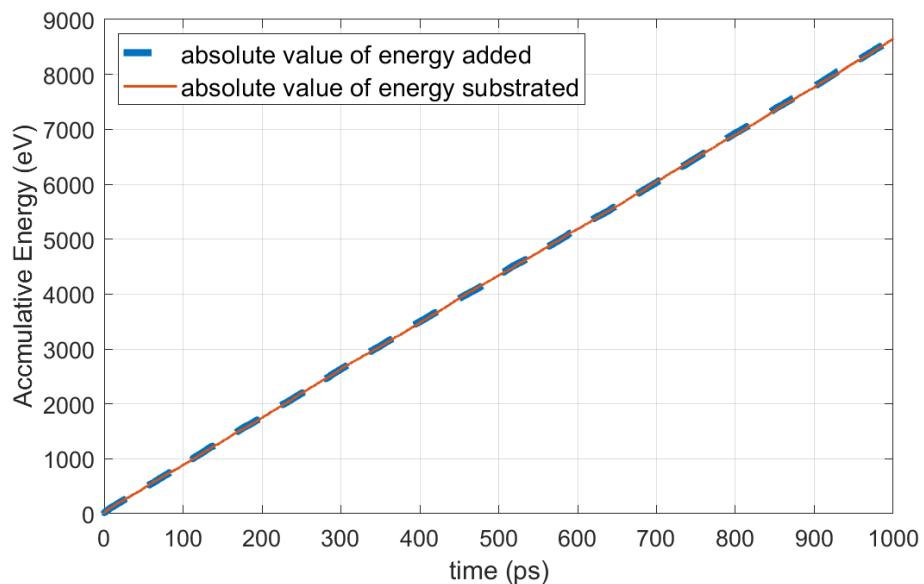


圖 A.7 使用 Langevin 控溫法的尺寸 $300\text{nm} \times 10\text{nm}$ 、沿長度方向為鋸齒型邊界之 GNR。加入熱槽(藍色)與提出冷槽(紅色)的累積能量。

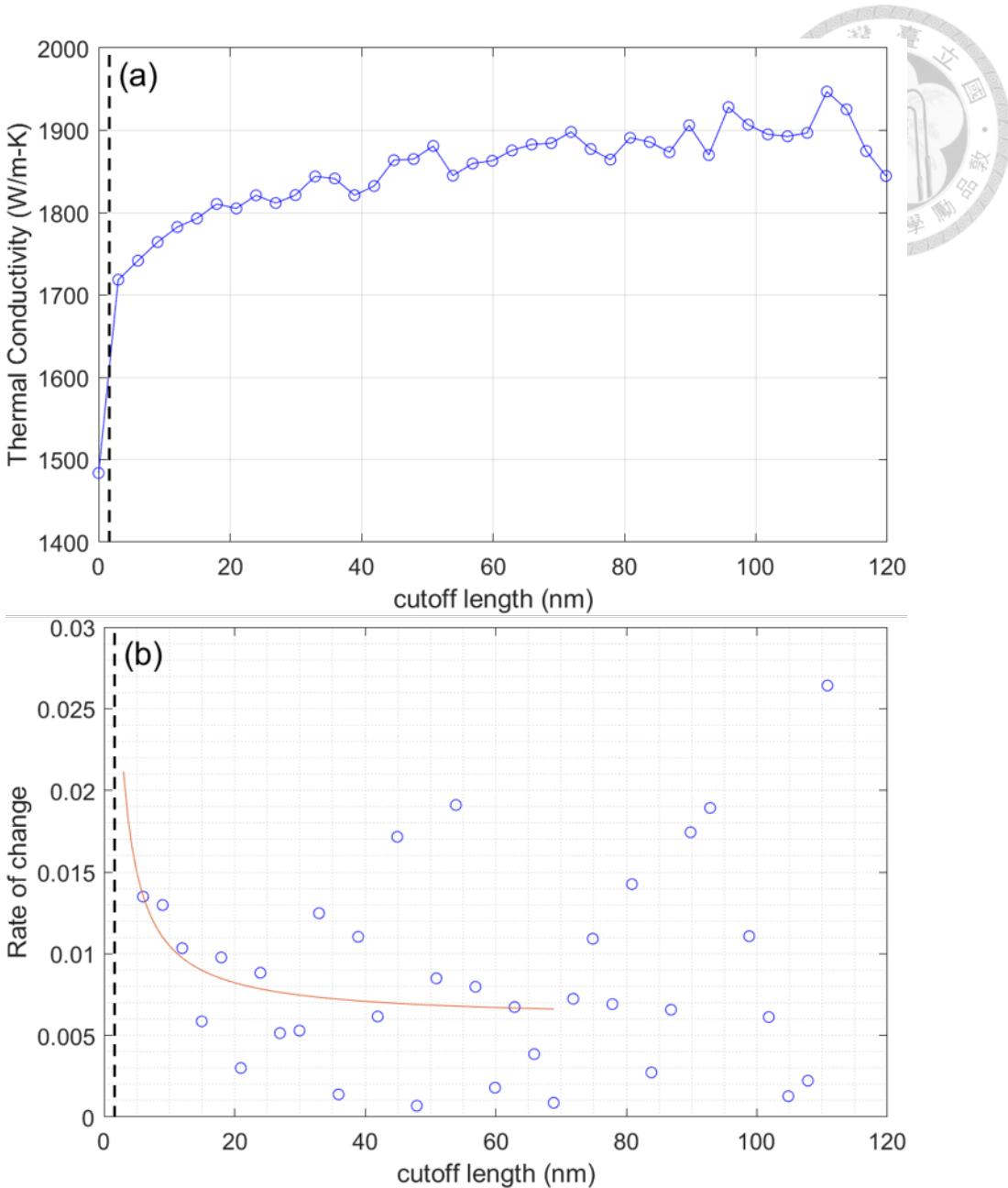


圖 A.8 使用 Langevin 控溫法的尺寸 $300\text{nm} \times 10\text{nm}$ 、沿長度方向為鋸齒型邊界之 GNR (a)等效熱傳導係數對截斷長度做圖。(b)熱傳導係數隨截斷長度之變化率。

A.2.2 Nose-Hoover 控溫法(NH)

對尺寸為 $300\text{nm} \times 10\text{nm}$ 、沿長度方向為扶手椅型邊界之 GNR 進行模擬。先在 NPT 中模擬 50ps，溫度、壓力設置為 300K、1 大氣壓。接著切換至 NVT 模擬 50ps，將系統控制在 300K，再切換至 NVE 模擬 150ps 使系統達到穩態。使用 NH 控溫法控制冷、熱槽的溫度在 250K 與 350K 模擬 1ns，並由最後的 0.5ns 資料計算熱傳導係數。

由圖 A.10 發現使用 NH 控溫法不會在控溫區與傳導區之間出現明顯溫跳，得到之溫度分布較連續。截斷長度與熱傳導係數的關係繪於圖 A.12，求得等效熱傳導係數為 1368.3W/m-K ，此時截斷長度為 47.8nm 。

以同樣的方法計算尺寸為 $300\text{nm} \times 10\text{nm}$ 、沿長度方向為鋸齒型邊界之 GNR 的熱傳導係數。截斷長度與熱傳導係數的關係繪於圖 A.15，求得等效熱傳導係數為 1465.0W/m-K ，此時截斷長度為 62.9nm 。

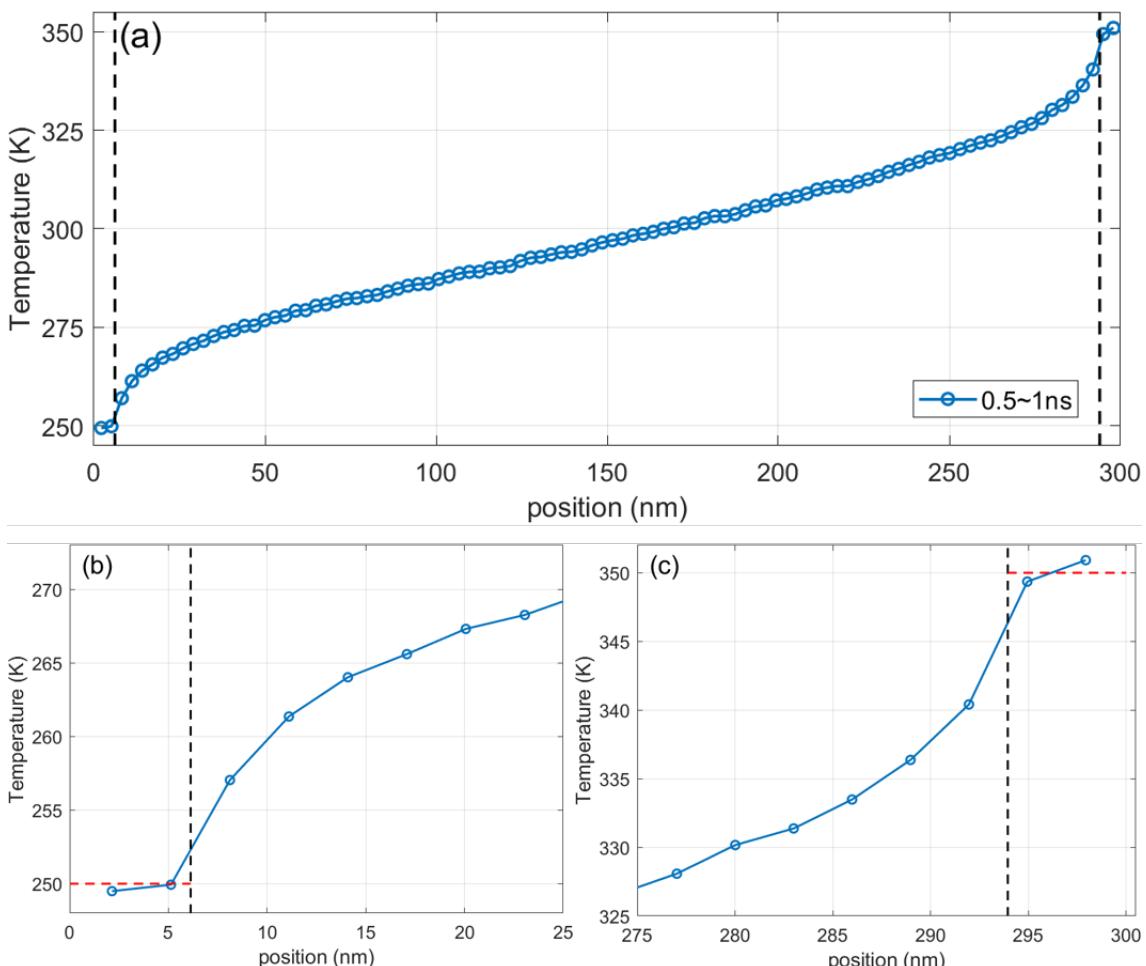


圖 A.10 使用 NH 控溫法的尺寸 $300\text{nm} \times 10\text{nm}$ 、沿長度方向為扶手椅型邊界之 GNR。(a)設置冷、熱槽後，模擬 0.5 到 1ns 間時間平均的溫度分佈。(b)冷槽、(c)熱槽與傳導區之間的溫跳放大圖。

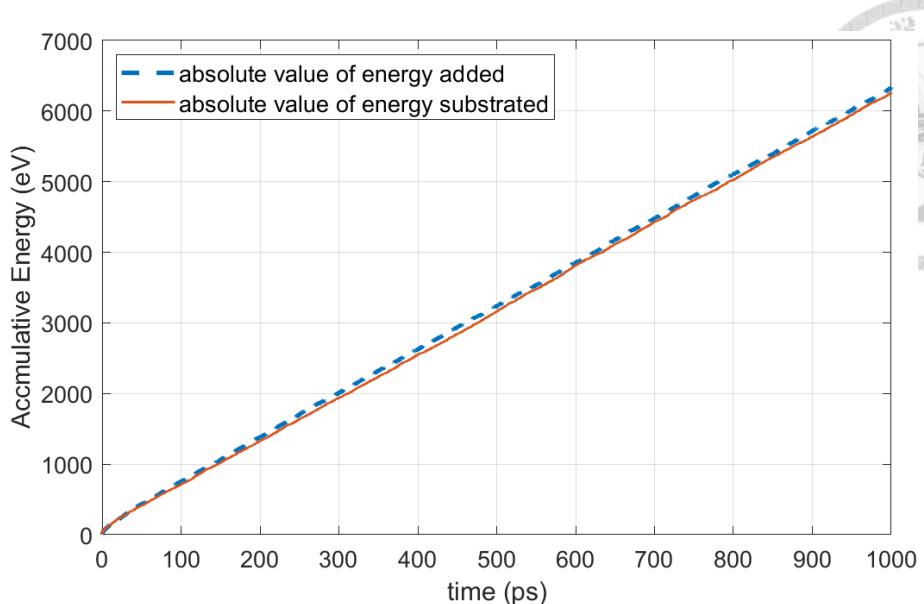


圖 A.11 使用 NH 控溫法的尺寸 $300nm \times 10nm$ 、沿長度方向為扶手椅型邊界之 GNR。加入熱槽(藍色)與提出冷槽(紅色)的累積能量。

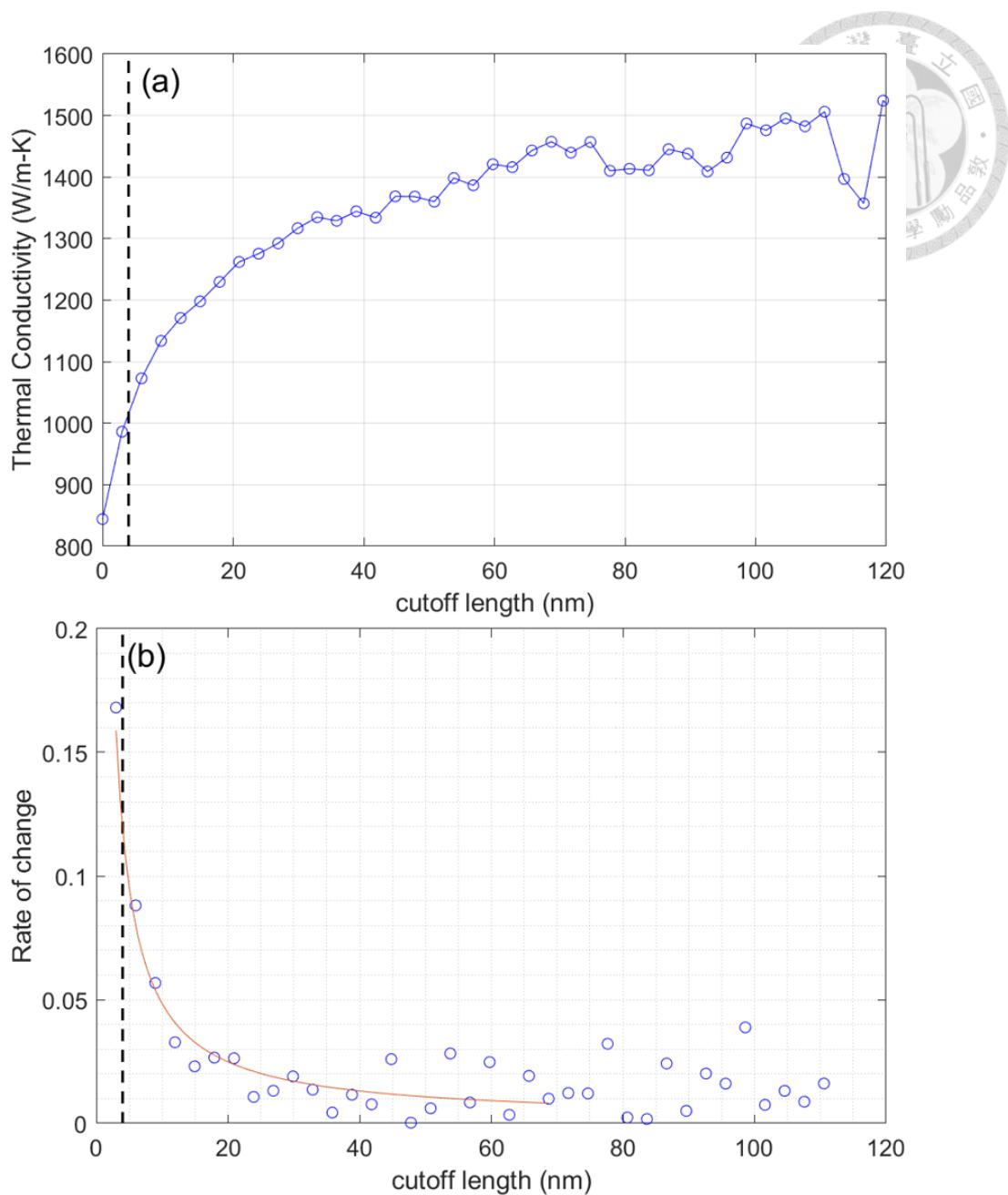


圖 A.12 使用 NH 控溫法的尺寸 $300\text{nm} \times 10\text{nm}$ 、沿長度方向為扶手椅型邊界之 GNR
 (a)等效熱傳導係數對截斷長度做圖。(b)熱傳導係數隨截斷長度之變化。

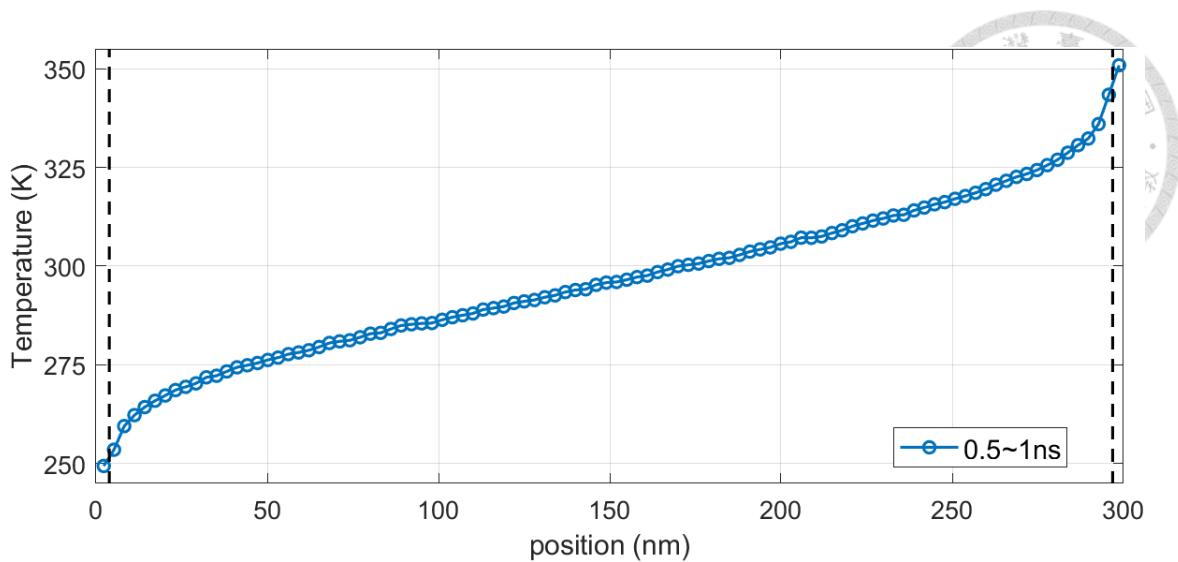


圖 A.13 使用 NH 控溫法的尺寸 $300\text{nm} \times 10\text{nm}$ 、沿長度方向為鋸齒型邊界之 GNR。設置冷、熱槽後，模擬 0.5 到 1ns 間時間平均的溫度分佈。

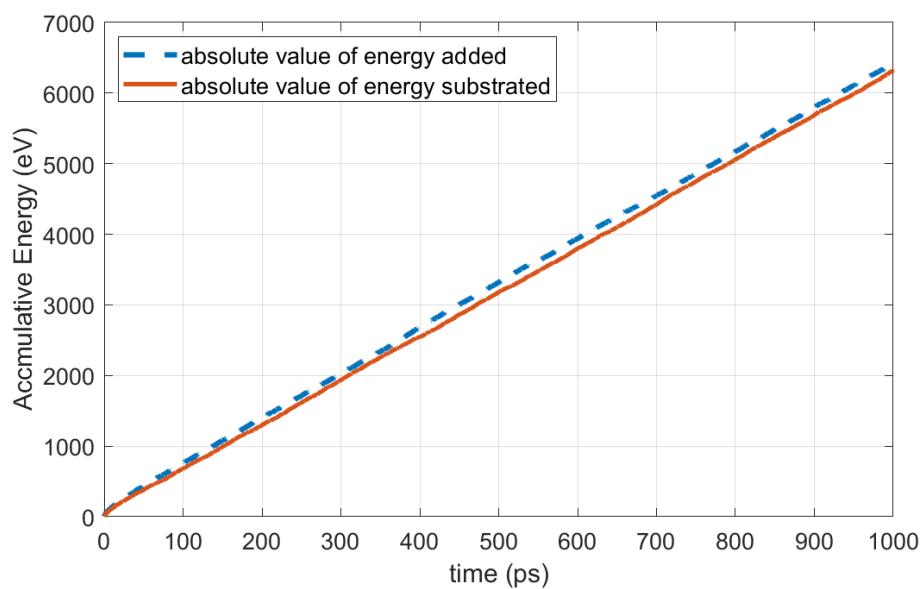


圖 A.14 使用 NH 控溫法的尺寸 $300\text{nm} \times 10\text{nm}$ 、沿長度方向為鋸齒型邊界之 GNR。加入熱槽(藍色)與提出冷槽(紅色)的累積能量。

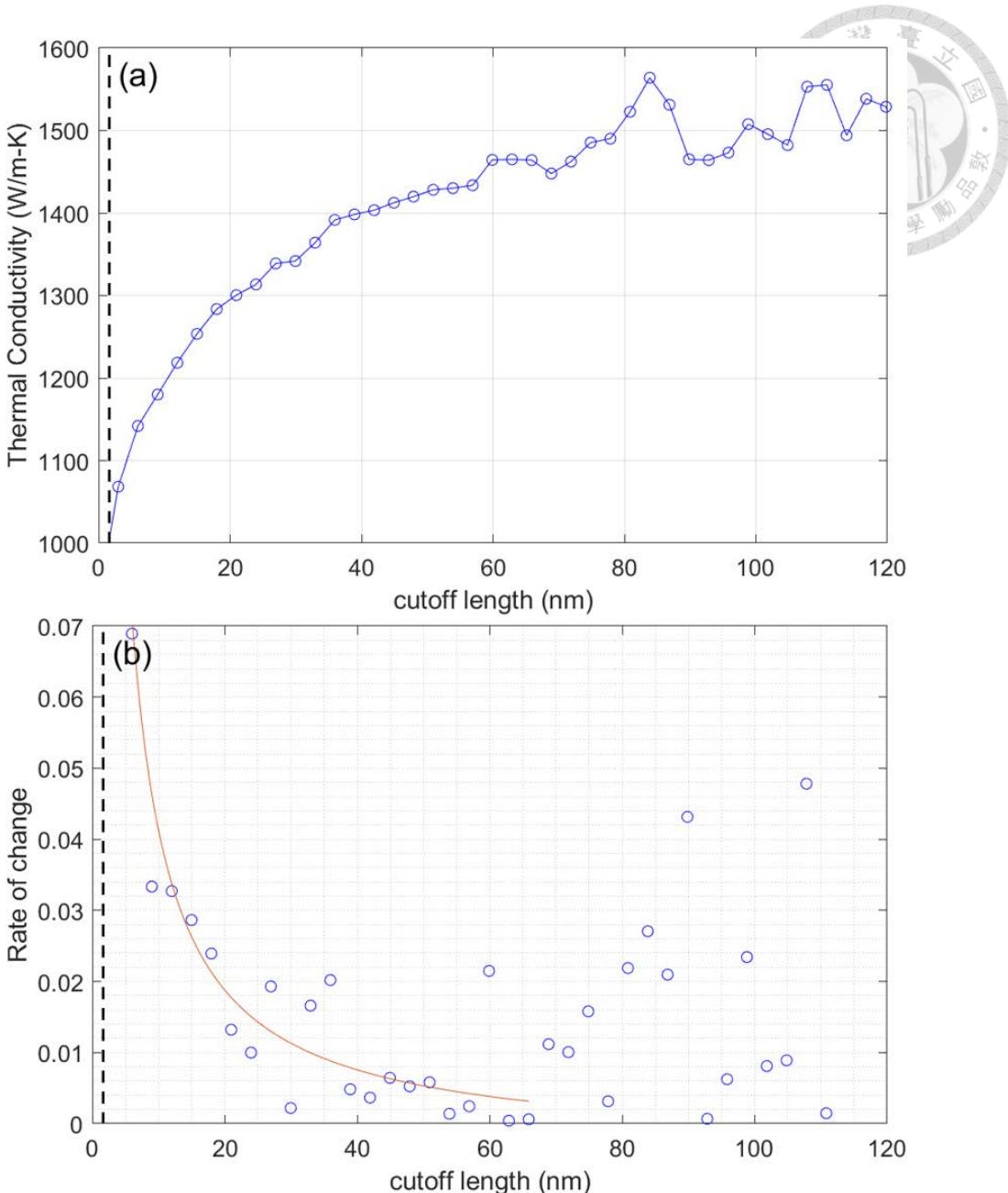


圖 A.15 使用 NH 控溫法的尺寸 $300\text{nm} \times 10\text{nm}$ 、沿長度方向為鋸齒型邊界之 GNR
 (a)等效熱傳導係數對截斷長度做圖。(b)熱傳導係數隨截斷長度之變化。

模擬結果皆整理於表 A.1 中，相近設置之文獻結果列於表 A.2。首先，與文獻做比較發現，雖然在長度或溫度設置上有些落差，但使用 Langevin 與 NH 法的結果都分別與文獻結果相近。而我們的 NEMD 模擬結果顯現了尺寸 $300\text{nm} \times 10\text{nm}$ 之石墨烯奈米帶在不同方向的熱傳導係數很接近，但 Zigzag 方向之熱傳導係數會略大於 Armchair 方向，與我們在 3.5.3 節 EMD 模擬得到的結果相同(參考圖 3.19)。其中使用 Langevin 控溫法的結果又會大於 NH 法得到的結果，而 Langevin 的結果

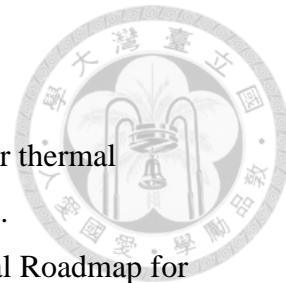
更接近實驗。Hu et al. 發現使用 Nose-Hoover 控溫法控制熱槽溫度時，整個熱槽都會參與熱交換，此現象與現實中的情況相近、較符合物理，不過系統中的溫度分佈會受到熱槽尺寸的影響[31]，而且文獻[28, 29]皆發現使用 NH 控溫法會產生不自然的熱整流現象。雖然使用 Langevin 控溫法也有熱槽內溫度分佈不合理的問題，不過本研究最終是希望探討石墨烯內的熱整流現象，在 NEMD 的模擬中使用 Langevin 控溫法可避免 NH 控溫法中的偏差影響結果的判讀。

表 A.1 石墨烯奈米帶 NEMD 模擬之設置與結果

尺寸	300nm × 10nm			
邊界條件	長度方向為固定邊界 寬度方向為週期性邊界			
勢能函數	Opt. Tersoff			
沿長度方向之 邊界形狀	扶手椅型(Armchair)		鋸齒型(Zigzag)	
熱槽溫度	$T_C = 250K, T_H = 350K$			
控溫法	Langevin	Nose-Hoover	Langevin	Nose-Hoover
熱傳導係數	1806.5	1368.3	1865.0	1465.0

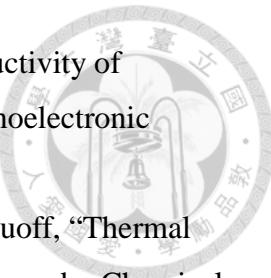
表 A.2 文獻之設置與結果

文獻	Su et al. (2018) [73]	Park et al. (2013) [75]
尺寸	長度方向為 327nm	300nm × 17nm
邊界條件	長度方向為固定邊界 寬度方向為週期性邊界	
勢能函數	Opt. Tersoff	
沿長度方向之 邊界形狀	扶手椅型(Armchair)	鋸齒型(Zigzag)
熱槽溫度	$T_C = 250K, T_H = 350K$	$T_C = 270K, T_H = 330K$
控溫法	Langevin	Nose-Hoover
熱傳導係數	1741	~1300



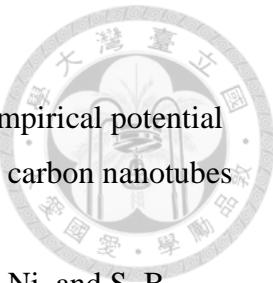
參考文獻

- [1] A.L. Moore and L. Shi, "Emerging challenges and materials for thermal management of electronics," *Mater. Today* 17 163–174. (2014).
- [2] M. Graef, "More Than Moore White Paper," *IEEE International Roadmap for Devices and Systems Outbriefs*, 1-47 (2021).
- [3] C. Starr, "The Copper Oxide Rectifier," *Physics* 7, 15 (1936).
- [4] L. A. Jauregui1, Y. Yue, A. N. Sidorov, J. Hu, Q. Yu, G Lopez, R. Jalilian, D. K. Benjamin, D. A. Delkd, W. Wu, Z. Liu, X. Wang, Z. Jiang, X. Ruan, J. Bao, S. S. Pei, and Y. P. Chen, "Thermal Transport in Graphene Nanostructures: Experiments and Simulations," *ECS Trans.* 28, 73–83 (2010).
- [5] S. Pal and I. K. Puri, "Thermal AND Gate Using a Monolayer Graphene Nanoribbon," *Small.* 11, 2910-7 (2015).
- [6] S. Zhao, Y. Zhou, and H. Wang, "Review of thermal rectification experiments and theoretical calculations in 2D materials," *Int. J. Heat Mass Transf.* 195, 123218 (2022).
- [7] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, 306, 666-669, (2004).
- [8] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, 321, 385 (2008).
- [9] P. Avouris, "Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices," *Nano Lett.* 10, 4285 (2010).
- [10] A. A. Balandin, "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials," *Nat. Mater.* 10, 569 (2011).
- [11] A. Maffucci and G. Miano, "Electrical Properties of Graphene for Interconnect Applications," *Appl. Sci.* 4, 305-317 (2014).
- [12] D. L. Nika and A. A. Balandin, "Two-dimensional phonon transport in graphene," *J. Phys.: Condens. Matter* 24 233203 (2012).
- [13] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene," *Nano Lett.*, 8, 3, (2008).
- [14] S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin,

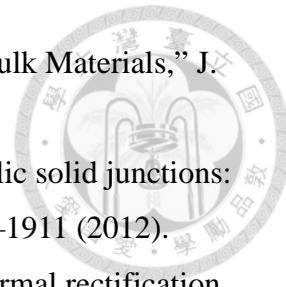


- W. Bao, F. Miao, and C. N. Lau, “Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits,” *Appl. Phys. Lett.* 92, 151911 (2008).
- [15] W. Cai, A. L. Moore, Y. Zhu, X. Li, S. Chen, L. Shi, and R. S. Ruoff, “Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition,” *Nano Lett.* 10, 1645–1651 (2010).
- [16] J.U. Lee, D. Yoon, H. Kim, S. W. Lee, and H. Cheong, “Thermal conductivity of suspended pristine graphene measured by Raman spectroscopy,” *Phys. Rev. B* 83, 081419(R) (2011).
- [17] S. Chen, A. L. Moore, W. Cai, J. W. Suk, J. An, C. Mishra, C. Amos, C. W. Magnuson, J. Kang, L. Shi, and R. S. Ruoff, “Raman Measurements of Thermal Transport in Suspended Monolayer Graphene of Variable Sizes in Vacuum and Gaseous Environments,” *ACS Nano* 5, 1, 321–328 (2011).
- [18] H. Malekpour, P. Ramnani, S. Srinivasan, G. Balasubramanian, D. L. Nika, A. Mulchandani, R. K. Lakee, and A. A. Balandin, “Thermal conductivity of graphene with defects induced by electron beam irradiation,” *Nanoscale*, 8, 14608–14616 (2016).
- [19] J. Oh, H. Yoo, J. Choi, J. Y. Kim, D. S. Lee, M. J. Kim, J. C. Lee, W. N. Kim, J. C. Grossman, J. H. Park, S.S. Lee, H. Kim, and J. G. Son, “Significantly reduced thermal conductivity and enhanced thermoelectric properties of single- and bi-layer graphene nanomeshes with sub-10 nm neck-width,” *Nano Energy* 35, 26–35 (2017).
- [20] W. Lee, K. D. Kihm, H. T. Lee, T. Li, J. S. Jin, S. Cheon, H. G. Kim, W. Lee, G. Lim, K. R. Pyun, S. H. Ko, and S. H. Ahn, “Significant thermal conductivity reduction of CVD graphene with relatively low hole densities fabricated by focused ion beam processing,” *Appl. Phys. Lett.* 114, 051905 (2019).
- [21] M. Guo, Y. Qian, H. Qi, K. Bi, and Y. Chen, “Experimental measurements on the thermal conductivity of strained monolayer graphene,” *Carbon* 157 185–190. (2020).
- [22] J. H. Zou, Z. Q. Ye, and B. Y. Cao, “Phonon thermal properties of graphene from molecular dynamics using different potentials,” *J. Chem. Phys.* 145, 134705 (2016).
- [23] J. Tersoff, “Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to

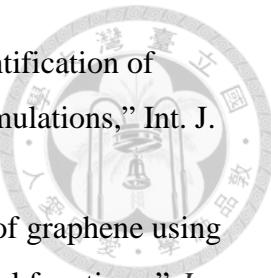
- Amorphous Carbon," Phys. Rev. Lett. 61, 2879 (1988).
- [24] L. Lindsay and D. A. Broido, "Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene," Phys. Rev. B 81, 205441 (2010).
- [25] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, and S. B. Sinnott, "A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons," J. Phys.: Condens. Matter 14 783 (2002).
- [26] S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison, "A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions," J. Chem. Phys. 112, 6472 (2000).
- [27] R. Li, Y. Z. Hu, H. Wang, and Y. J. Zhang, "Numerical distortion and effects of thermostat in molecular dynamics simulations of single-walled carbon nanotubes," Chinese Phys. B 17 4253 (2008).
- [28] J. Chen, G. Zhang, and B. Li, "Molecular Dynamics Simulations of Heat Conduction in Nanostructures: Effect of Heat Bath," J. Phys. Soc. Jpn., 79, 7 (2010).
- [29] Z. Li, S. Xiong, C. Sievers, Y. Hu, Z. Fan, N. Wei, H. Bao, S. Chen, D. Donadio, and Tasio Ala-Nissila, "Influence of thermostating on nonequilibrium molecular dynamics simulations of heat conduction in solids," J. Chem. Phys. 151 234105 (2019).
- [30] Y. Hu, T. Feng, X. Gu, Z. Fan, X. Wang, M. Lundstrom, S. S. Shrestha, and H. Bao, "Unification of nonequilibrium molecular dynamics and the mode-resolved phonon Boltzmann equation for thermal transport simulations," Phys. Rev. B 101, 155308 (2020).
- [31] S. Hu, C. Y. Zhao, and X. Gu, "Impact of thermostat on interfacial thermal conductance prediction from non-equilibrium molecular dynamics simulations," Chinese Phys. B 31 056301 (2022).
- [32] L. Chen and S. Kumar, "Thermal transport in graphene supported on copper," J. Appl. Phys. 112, 043502 (2012).
- [33] L. F. C. Pereira and D. Donadio, "Divergence of the thermal conductivity in uniaxially strained graphene," Phys. Rev. B 87, 125424 (2013).
- [34] T. Feng and X. Ruan, "Ultra-low thermal conductivity in graphene nanomesh," Carbon 101, 107-113 (2016).
- [35] J. Hu, X. Ruan, and Y. P. Chen, "Thermal Conductivity and Thermal Rectification



- in Graphene Nanoribbons: A Molecular Dynamics Study," *Nano Lett.* 9, 7, 2730–2735 (2009).
- [36] W. J. Evans, L. Hu, and P. Keblinski, "Thermal conductivity of graphene ribbons from equilibrium molecular dynamics: Effect of ribbon width, edge roughness, and hydrogen termination," *Appl. Phys. Lett.* 96, 203112 (2010).
- [37] H. Zhang, G. Lee, and K. Cho, "Thermal transport in graphene and effects of vacancy defects," *Phys. Rev. B* 84, 115460 (2011).
- [38] C. Wang, Y. Liu, L. Li, and H. Tan, "Anisotropic thermal conductivity of graphene wrinkles," *Nanoscale*, 6, 5703–5707 (2014).
- [39] P. Yang, X. Li, Y. Zhao H. Yang, and S. Wang, "Effect of triangular vacancy defect on thermal conductivity and thermal rectification in graphene nanoribbons," *Phys. lett. A* 377, 2141–2146 (2013).
- [40] N. Zhan, B. Chen, C. Li, and P. K. Shen, "Molecular dynamics simulations of the thermal conductivity of graphene for application in wearable devices," *Nanotechnology* 30, 025705 (2019).
- [41] M. Yarifard, J. Davoodi, and H. Rafii-Tabar, "In-plane thermal conductivity of graphene nanomesh: A molecular dynamics study," *Comput. Mater. Sci.* 111, 247–251 (2016).
- [42] W. R. Zhong, W. H. Huang, X. R. Deng, and B. Q. Ai, "Thermal rectification in thickness-asymmetric graphene nanoribbons," *Appl. Phys. Lett.* 99, 193104 (2011).
- [43] Y. Wang, A. Vallabhaneni, J. Hu, B. Qiu, Y. P. Chen, and X. Ruan, "Phonon Lateral Confinement Enables Thermal Rectification in Asymmetric Single-Material Nanostructures," *Nano Lett.* 14, 592–596 (2014).
- [44] H. Wang, S. Hu, K. Takahashi, X. Zhang, H. Takamatsu, and J. Chen, "Experimental study of thermal rectification in suspended monolayer graphene," *Nat Commun* 8, 15843 (2017).
- [45] A. Y. Nobakht, Y. A. Gandomi, J. Wang, M. H. Bowman, D. C. Marable, B. E. Garrison, D. Kim, and S. Shin, "Thermal rectification via asymmetric structural defects in graphene," *Carbon* 132 565-572 (2018).
- [46] F. Liu, M. Muruganathan, Y. Feng, S. Ogawa, Y. Morita, C. Liu, J. Guo, M. Schmidt, and H. Mizuta, "Thermal rectification on asymmetric suspended graphene nanomesh devices," *Nano Futures* 5 045002 (2021).



- [47] C. Dames, "Solid-State Thermal Rectification With Existing Bulk Materials," *J. Heat Transfer*. 131, 061301 (2009).
- [48] S.i. Tamura and K. Ogawa, "Thermal rectification in nonmetallic solid junctions: Effect of Kapitza resistance," *Solid State Commun.* 152, 1906–1911 (2012).
- [49] Y. Yang, H. Chen, H. Wang, N. Li, and L. Zhang, "Optimal thermal rectification of heterojunctions under Fourier law," *Phys. Rev. E* 98, 042131 (2018).
- [50] C. Zhang, M. An, Z. Guo, and S. Chen, "Perturbation theory of thermal rectification," *Phys. Rev. E* 102, 042106 (2020).
- [51] W. Kobayashi, "Thermal-rectification coefficients in solid-state thermal rectifiers," *Phys. Rev. E* 102, 032142 (2020).
- [52] S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," *J. Comput. Phys.* 117.1, 1-19, (1995).
- [53] C. Si, X.D. Wang, Z. Fan, Z. H. Feng, and B.Y. Cao, "Impacts of potential models on calculating the thermal conductivity of graphene using non-equilibrium molecular dynamics simulations," *Int. J. Heat Mass Transf.* 107, 450-460 (2017).
- [54] 侯君儒, "以平衡分子動力學模擬研究氮化鋁奈米薄膜有無氧雜質缺陷之熱傳性質", 國立台灣大學機械工程研究所碩士論文 (2021).
- [55] 張泰鳴, "矽鍺低維度材料熱傳性質之非平衡分子動力學模擬研究", 國立台灣大學機械工程研究所博士論文(2010).
- [56] W. Shinoda, M. Shiga, and M. Mikami, "Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress," *Phys. Rev. B* 69, 134103 (2004).
- [57] G. J. Martyna, D. J. Tobias, and M. L. Klein, "Constant pressure molecular dynamics algorithms," *J. Chem. Phys.* 101, 4177 (1994).
- [58] S. Melchionna, G. Ciccotti, and B. L. Holian, "Hoover NPT dynamics for systems varying in shape and size," *Mol Phys.* 78:3, 533-544 (1993).
- [59] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, "Molecular dynamics with coupling to an external bath," *J. Chem. Phys.* 81, 3684 (1984).
- [60] Compute heat/flux command—LAMMPS documentation.
http://lammps.sandia.gov/doc/compute_heat_flux.html
- [61] P. Boone, H. Babaei, and C. E. Wilmer, "Heat flux for many-body interactions: corrections to LAMMPS," *J. Chem. Theory Comput.* 15, 10, 5579–5587 (2019).



- [62] Z. Wang, S. Safarkhani, G. Lin, and X. Ruan, "Uncertainty quantification of thermal conductivities from equilibrium molecular dynamics simulations," *Int. J. Heat Mass Transf.* 112 267–278 (2017).
- [63] H. Ghasemi and A. Rajabpour, "Thermal expansion coefficient of graphene using molecular dynamics simulation: A comparative study on potential functions," *J. Phys.: Conf. Ser.* **785** 012006 (2017).
- [64] I. Childres, L. A. Jauregui, W. Park, H. Caoa, and Y.P. Chena, "Raman spectroscopy of graphene and related materials," *New developments in photon and materials research*, 1. (2013).
- [65] A. Guajardo-Cuéllar, D. B. Go, and M. Sen, "Evaluation of heat current formulations for equilibrium molecular dynamics calculations of thermal conductivity," *J. Chem. Phys.* 132.10 104111(2010).
- [66] Z. Wang and X. Ruan, "On the domain size effect of thermal conductivities from equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations," *J. Appl. Phys* 121, 044301 (2017).
- [67] W. Zhao, Y. Wang, Z. Wu, W. Wang, K. Bi, Z. Liang, J. Yang, Y. Chen, Z. Xu, and Z. Ni, "Defect-Engineered Heat Transport in Graphene: A Route to High Efficient Thermal Rectification," *Sci Rep* 5, 11962 (2015).
- [68] J. Chen, G. Zhang, and B. Li, "How to improve the accuracy of equilibrium molecular dynamics for computation of thermal conductivity?" *Phys. Let. A* 374 2392–2396 (2010).
- [69] J. Che, T. Çagin, W. Deng, and W. A. Goddard III, "Thermal conductivity of diamond and related materials from molecular dynamics simulations," *J. Chem. Phys.* 113, 6888 (2000).
- [70] P. Jiang, S. Hu, Y. Ouyang, W. Ren, C. Yu, Z. Zhang, and J. Chen, "Remarkable thermal rectification in pristine and symmetric monolayer graphene enabled by asymmetric thermal contact," *J. Appl. Phys.* 127, 235101 (2020).
- [71] A. Arora, "Thermal rectification in restructured graphene with locally modulated temperature dependence of thermal conductivity," *Phys. Rev. B* 96, 165419 (2017).
- [72] L. Hu and D. Maroudas, "Thermal transport properties of graphene nanomeshes," *J. Appl. Phys.* 116, 184304 (2014).
- [73] H. Wei, H. Bao, and X. Ruan, "Genetic algorithm-driven discovery of unexpected thermal conductivity enhancement by disorder," *Nano Energy* 71104 (2020).

- [74] R. Su and X. Zhang, “Size effect of thermal conductivity in monolayer graphene,” Appl. Therm. Eng. 144 488–494 (2018).
- [75] M. Park, S. C. Lee, and Y. S. Kim, “Length-dependent lattice thermal conductivity of graphene and its macroscopic limit,” J. Appl. Phys. 114, 053506 (2013).

