

基于第一性原理的石墨烯的光热性能研究

王曦欧*, 陈羿宏*, 封文江, 陈秀艳#

沈阳师范大学物理科学与技术学院, 辽宁 沈阳

收稿日期: 2024年11月5日; 录用日期: 2024年12月10日; 发布日期: 2024年12月17日

摘要

石墨烯作为新型热门材料, 因其优异的性能受到越来越多的关注, 在光电子器件、传感器和热管理材料等领域拥有广阔的应用前景。本文应用第一性原理计算模拟软件Material Studio的CASTEP模块构建了石墨烯, 并对其进行几何优化使其达到稳定, 分析了其在514.5 nm激光入射下的光学性能和热力学性能, 结果表明石墨烯具有优异的光热性能。石墨烯在低能区和中等能区的吸收较为显著, 其在紫外区域的强吸收可以应用于紫外滤波器和光伏器件中。石墨烯的高德拜温度及其在高温下的稳定性, 使其在热管理材料和高温应用中具有重要的应用潜力, 拓宽了石墨烯在光学元件和热管理材料上的应用, 对实验提供了更多理论支持。

关键词

石墨烯, 第一性原理, 光学性能, 热力学性能

Optical and Thermodynamic Properties of Graphene Based on the First Principles

Xi'ou Wang*, Yihong Chen*, Wenjiang Feng, Xiuyan Chen#

College of Physics Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang Liaoning

Received: Nov. 5th, 2024; accepted: Dec. 10th, 2024; published: Dec. 17th, 2024

Abstract

Graphene, as a novel and popular material, has garnered escalating attention due to its outstanding properties and holds vast application prospects in domains such as optoelectronic devices, sensors, and thermal management materials. In this paper, the CASTEP of the first-principles calculation simulation software Material Studio was employed to construct graphene and geometrically optimize

*共同第一作者。

#通讯作者。

it to achieve stability. The optical and thermodynamic performances of graphene under 514.5 nm laser incidence were analyzed. The results indicated that graphene possesses excellent photothermal properties. The absorption of graphene in the low-energy and medium-energy regions is rather remarkable, and its strong absorption in the ultraviolet region can be applied in ultraviolet filters and photovoltaic devices. The high Debye temperature of graphene and its stability at high temperatures endow it with significant application potential in thermal management materials and high-temperature applications, expanding the application of graphene in optical components and thermal management materials and providing more theoretical support for experiments.

Keywords

Graphene, The First Principles, Optical Properties, Thermodynamic Properties

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

石墨烯作为一种新型的二维材料,因其优异的物理和化学性质而引起了广泛的研究兴趣。自2004年首次被成功制备以来,石墨烯在光学、热学及电子等领域展现出巨大的应用潜力[1][2]。其独特的电子结构和高表面积,使得石墨烯在传感器、光电子器件和热管理材料等方面具有重要的应用价值。

在光学性能方面,石墨烯具有良好的透明性和高的光吸收能力。石墨烯和其他二维材料,如过渡金属二硫族化合物,已经迅速成为光电应用的重要组成部分,并在各种光电探测平台上得到了广泛关注。这些材料系统的多功能性使其应用于超快和超灵敏的紫外、可见光、红外和太赫兹频率范围内的光检测。这些探测器可以与基于相同材料的其他光子元件集成,也可以与硅光子和电子技术集成。2014年,FHL Koppens等人提供了基于石墨烯、其他二维材料和基于不同二维晶体或二维晶体与其他(纳米)材料(如等离子体纳米粒子、半导体、量子点或它们与(硅)波导的集成)组合的混合系统的最新光电探测器的概述和评估[3]。

在热学性能方面,石墨烯的导热性也引起了广泛关注。2008年,Alexander A等人根据激发激光功率和独立测量的G峰温度系数与拉曼G峰频率的关系,提取了单层石墨烯室温下导热系数在范围内的值。极高的导热系数表明石墨烯在导热性能上优于碳纳米管。石墨烯优异的导热性能有利于电子应用,并使其成为一种优秀的热管理材料[4]。这一特性使其在热管理和散热材料的应用中具有重要意义。石墨烯的高导热性使其能够迅速将热量从高温区域传导至低温区域,从而有效降低设备过热的风险。在电子器件和光电设备中,合理利用石墨烯的热学性能,可以显著提高器件的稳定性和可靠性。

随着研究的深入,基于第一性原理的计算方法为理解石墨烯的光学和热学性能提供了重要的理论支持[5]。第一性原理计算基于量子力学的基本原理,可以精确预测材料的电子结构、光学响应和热导率等性能。通过这些计算,我们可以深入探讨石墨烯在不同环境条件和结构变化下的性能变化,从而为其在实际应用中的优化提供指导。

综上所述,石墨烯作为一种前沿材料[6]-[8],其独特的光学和热学性能使其在众多应用领域展现出巨大的潜力。基于第一性原理的研究不仅为我们理解其基本性质提供了理论基础,还为未来石墨烯的功能化和多样化应用开辟了新的方向。未来的研究将继续深入探讨石墨烯的性能,并探索其在新型器件中的应用潜力[9][10]。

2. 模型的建立

基于密度泛函理论(DFT), 采用 Materials Studio 6.0 软件的 CASTEP 模块进行计算, 光源为 514.5 nm 激光。对晶体进行优化, 通过计算带隙及晶格常数选择合适的交换关联函数, 对比后确定交换关联函数为 GGA-PW91, 用于结构优化以及光学、热力学性质的计算。通过收敛性测试, 确定截断能为 680 eV, k 网格选取为 $7 \times 7 \times 2$, 总能量收敛精度为 1.0×10^{-5} eV/atom, 原子最大位移收敛标准为 0.001 Å。每个原子上的受力均小于 0.03 eV/nm, 内应力收敛精度为 0.005 GPa。

石墨烯的结构如图 1 所示, 其包含 8 个 C 原子, 它们的位置坐标为(0.1667, 0.8333, 0.5000), (0.3333, 0.6667, 0.5000), (0.1667, 0.3333, 0.5000), (0.6667, 0.8333, 0.5000), (0.3333, 0.1667, 0.5000), (0.8333, 0.6667, 0.5000), (0.6667, 0.3333, 0.5000), (0.8333, 0.1667, 0.5000)。石墨烯优化后的 C-C 键长为 1.428 Å, 该结果与尧恒[11]的计算结果相近, 可见本文优化后的键长以及后续计算结果具有一定的参考性。

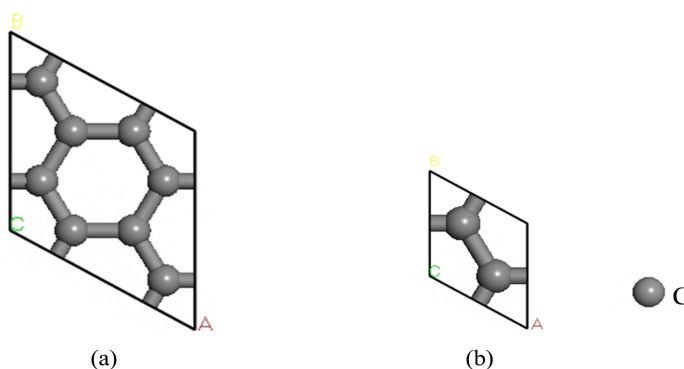


Figure 1. Comparison of graphene morphology: (a) Before optimization; (b) After optimization

图 1. 石墨烯形态对比: (a) 优化前; (b) 优化后

3. 光学性质分析

图 2 为石墨烯的反射率随能量变化的曲线, 图中, 反射率随着光子能量的变化呈现出多个峰值, 反映了石墨烯在不同能量范围内的光学反射特性。

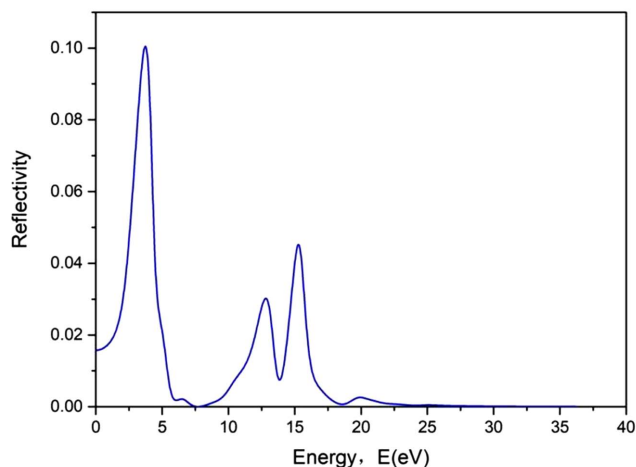


Figure 2. The reflectivity of graphene varies with energy

图 2. 石墨烯的反射率随能量变化曲线

在低能量区(0~10 eV), 反射率在约 4 eV 处达到最高峰, 反射率约为 0.1。这表明在这一能量范围内, 石墨烯具有较强的光反射能力, 可能与石墨烯的电子跃迁和 π 电子的激发有关。该峰值可能是由于 π 到 π^* 的电子跃迁引起的, 这是石墨烯特有的光学特性之一; 在 10~20 eV 的能量范围内, 出现了几个较小的峰值, 反射率有所降低。这些峰值可能与石墨烯的高能态电子跃迁有关。不同的峰值表明石墨烯在该范围内对不同频率的光响应不同, 具有选择性反射特性。在 25 eV 以上的高能量范围内, 反射率接近于零, 几乎没有明显的反射峰。这表明石墨烯在高能区对光的反射非常弱, 表现出较强的透射特性。

总体而言, 石墨烯的反射率随能量呈现出特定的峰值分布, 显示出对不同能量光的选择性反射特性。这种特性使得石墨烯在光电器件、涂层和滤波器等光应用中具有潜在的应用前景。石墨烯在特定能量范围内的反射峰可以用于设计具有特定光学响应的器件。

图 3 为石墨烯的吸收率随能量变化曲线, 吸收系数表示石墨烯对不同能量光的吸收能力, 图中显示出吸收系数随能量的变化趋势, 呈现出多个吸收峰。从图中可知, 石墨烯主要吸收可见光和紫外光, 石墨烯吸收光范围为 2 eV~28 eV, 能量为 4.5 eV、13.0 eV、15.0 eV、19.5 eV 附近有四个显著的吸收峰。在低能量区(0~10 eV), 石墨烯的吸收系数迅速增加, 并在大约 5 eV 处出现第一个吸收峰。此峰可能是由于石墨烯的 π 到 π^* 电子跃迁引起的, 是石墨烯的典型吸收特性。这种低能区的吸收表明石墨烯对可见光和近紫外光具有较强的吸收能力。在中等能量区(10~20 eV), 吸收系数达到最大值, 并出现了两个较强的吸收峰。这些峰值表明石墨烯在该能量范围内对紫外光具有很强的吸收能力, 可能与更高能级的电子跃迁有关。此高吸收峰表明石墨烯可以有效吸收较高能量的紫外光。在高于 20 eV 的能量范围内, 吸收系数迅速下降, 趋近于零。这表明在极高能量的光子下, 石墨烯的吸收能力较弱, 表现出较强的透射性。

总体来看, 石墨烯在不同能量的光子下表现出特定的吸收特性, 尤其在低能区和中等能区的吸收较为显著。这些吸收特性使得石墨烯在光电子器件、紫外吸收材料以及光探测器中具有潜在的应用价值。其在紫外区域的强吸收可以应用于紫外滤波器和光伏器件中。

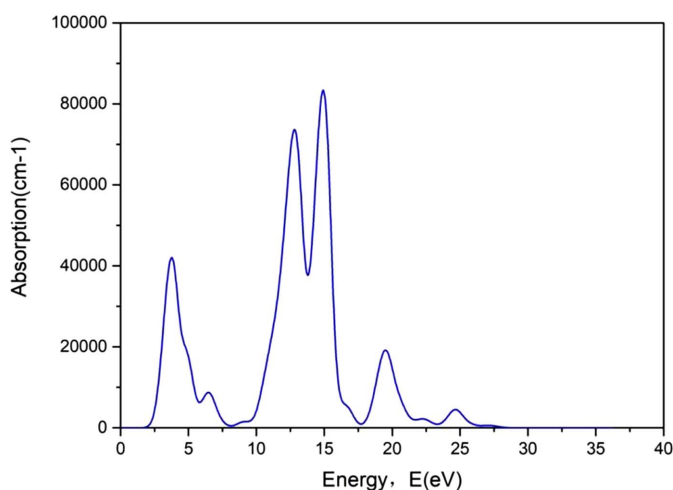


Figure 3. The absorption rate of graphene varies with energy

图 3. 石墨烯的吸收率随能量变化曲线

图 4 显示了石墨烯的折射率和消光系数随能量的变化, 折射率(n)描述了材料对光传播速度的影响, 而消光系数(k)与材料的光吸收能力相关。

(1) 折射率(n): 在低能区(0~5 eV), 折射率从 1.6 左右快速下降, 并在 4~5 eV 处达到一个低谷。之后, 折射率出现一些波动, 并在高能量区域趋于平稳。折射率的波动可能与石墨烯的电子结构有关, 尤

其是 π 到 π^* 电子跃迁导致的折射特性变化。高能区的平稳折射率表明, 在较高能量下, 石墨烯的光学性质趋于稳定, 对光的传播影响较小。

(2) 消光系数(k): 消光系数在低能量(约 3 eV)时出现一个显著峰值, 之后在 10 eV 左右再次达到较大值。这些峰值表明石墨烯在相应能量范围内具有较强的吸收能力, 尤其是在可见光和紫外光区域。这种吸收特性与石墨烯的 π 电子跃迁有关, 显示出其在低能区的强吸收特性, 而在高能区则逐渐趋于零, 表明高能光子对石墨烯的穿透性较强。

总体而言, 石墨烯的折射率和消光系数随能量变化呈现出特定的趋势, 反映了其在不同光能量下的折射和吸收特性。这些特性使得石墨烯在光学器件中具有重要应用前景, 尤其是在光电吸收、滤波和调制器件中。其在低能量范围内的强吸收能力使其适用于光吸收材料, 而稳定的折射率则为其在高性能应用中提供了光学透明性。

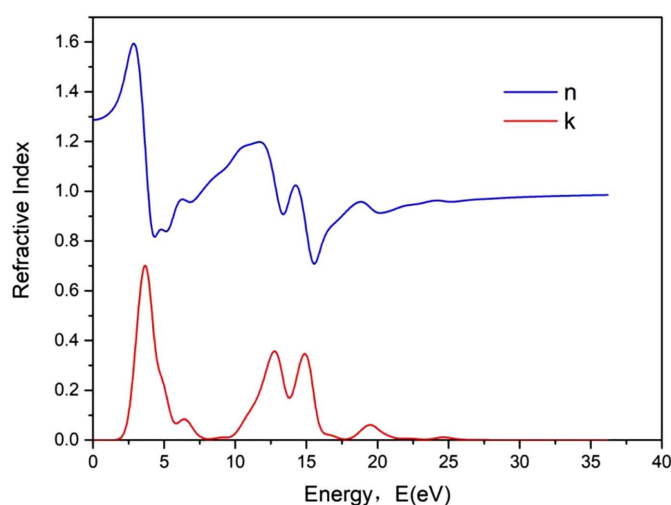


Figure 4. The refractive index and extinction coefficient of graphene change with energy

图 4. 石墨烯的折射率和消光系数随能量变化曲线

图 5 显示了石墨烯介电常数实部和虚部随能量的变化, 其中 ϵ_1 、 ϵ_2 曲线分别为石墨烯介电常数实部、虚部随能量变化的曲线, 介电函数的实部(ϵ_1)反映了材料的极化能力, 而虚部(ϵ_2)则表示材料对光的吸收能力。

(1) 实部(ϵ_1): 在低能量区(0~5 eV), ϵ_1 从较高值迅速下降, 之后在 5 eV 左右出现一个低谷, 然后在 10~15 eV 范围内表现出波动, 最后在高能量区域趋于平稳。实部的初始高值表明石墨烯在低能区具有较强的极化能力, 但随着能量增加, 极化能力减弱, 并在高能量区趋于稳定。这一趋势表明, 石墨烯在不同能量范围内表现出不同的光响应特性。

(2) 虚部(ϵ_2): 虚部在约 3 eV 和 15 eV 处分别出现显著的峰值, 表明石墨烯在这两个能量范围内具有较强的光吸收能力。这些峰值可能与石墨烯的电子跃迁相关, 特别是在低能量区的 π 到 π^* 跃迁, 以及在高能量区域更高能级的电子跃迁。虚部在 20 eV 以上迅速趋近于零, 表明在高能区石墨烯的光吸收能力较弱。

总体来看, 石墨烯的介电函数实部和虚部随光子能量变化的特性揭示了其在不同能量范围内的极化和吸收能力。低能量区的高极化和强吸收表明石墨烯在可见光和紫外光区有显著的光学响应, 而高能区的稳定表现则使其在特定高能应用中保持光学透明性。这些特性为石墨烯在光电、光学滤波和光学调制等应用中提供了重要的材料特性依据。

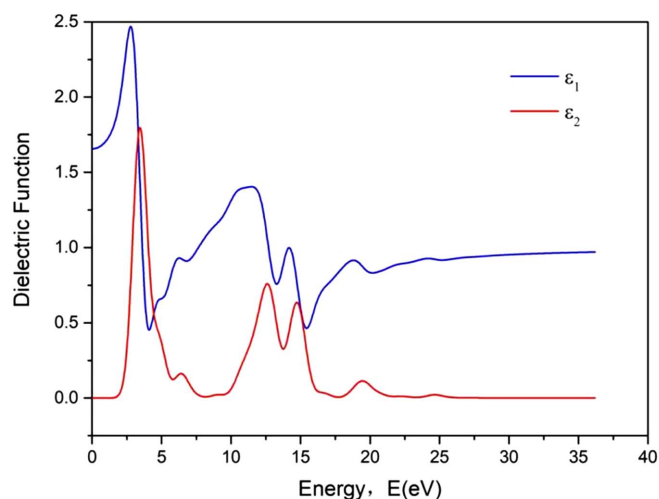


Figure 5. Curve of graphene dielectric constant with energy
图 5. 石墨烯介电常数随能量变化曲线

4. 热力学性质分析

图 6 展示了石墨烯在不同温度下的焓(Enthalpy)、自由能(Free Energy)和 $T \times$ 熵($T \times S$)的变化关系。横轴表示温度(K), 纵轴表示能量(eV), 由图 6 可知:

(1) 焓(Enthalpy): 随着温度的升高, 焓逐渐增加。这表明随着温度上升, 系统吸收了热能, 使得焓值增加。这种趋势符合热力学的基本原理, 因为温度越高, 系统的能量储备越多。

(2) $T \times$ 熵($T \times S$): 该项随温度的增加呈显著上升趋势, 且上升幅度较大。熵的增加意味着石墨烯在高温下无序度增加, 这与石墨烯的热振动和结构自由度增加有关。

(3) 自由能(Free Energy): 自由能随着温度升高而逐渐降低, 并在高温时变为负值。由自由能公式 $G = H - TS$ 可知, 随着温度升高, $T \times S$ 项的熵增大于 H 项的焓增, 导致自由能显著降低, 这说明高温下石墨烯的稳定性增强。自由能降低的趋势表明系统在高温下趋于更稳定的状态, 石墨烯结构更具热力学稳定性, 对于石墨烯在高温应用场景下的性能研究和应用开发(如: 高温电子器件中的应用)具有重要的意义。

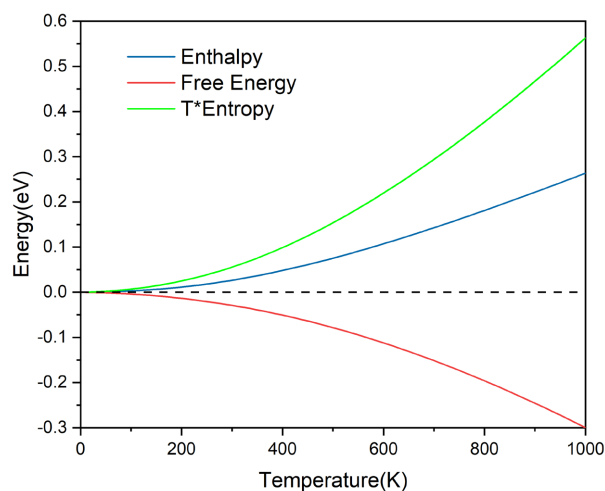


Figure 6. Enthalpy, Free Energy, and $T \times$ entropy with temperature
图 6. 焓(Enthalpy)、自由能(Free Energy)和 $T \times$ 熵($T \times S$)随温度变化曲线

图7展示了石墨烯的比热容(单位为 cal/cell·K)随温度变化的关系。横轴为温度(K), 纵轴为比热容, 曲线显示比热容随温度升高而逐渐增加的趋势。在低温区域(0~200 K), 比热容随着温度的升高迅速增加。这一趋势符合德拜模型的预期, 即在低温条件下, 晶体材料的比热容与温度的三次方成正比。此时, 石墨烯的声子激发较少, 比热容增加较快; 在中温区(200~600 K), 随着温度进一步升高, 比热容的增加速度有所减缓, 进入线性增长阶段。此阶段对应于材料内部更多声子模式被激发, 热容逐渐趋于稳定; 在高温区(600~1000 K), 比热容逐渐接近一个稳定值, 这符合经典热力学中的“德拜高温极限”, 即材料的比热容在高温下趋于常数值。这是因为在高温下, 几乎所有的声子模式都被激发, 热容接近其饱和值。



Figure 7. The specific heat capacity of graphene varies with temperature
图7. 石墨烯的比热容随温度变化曲线

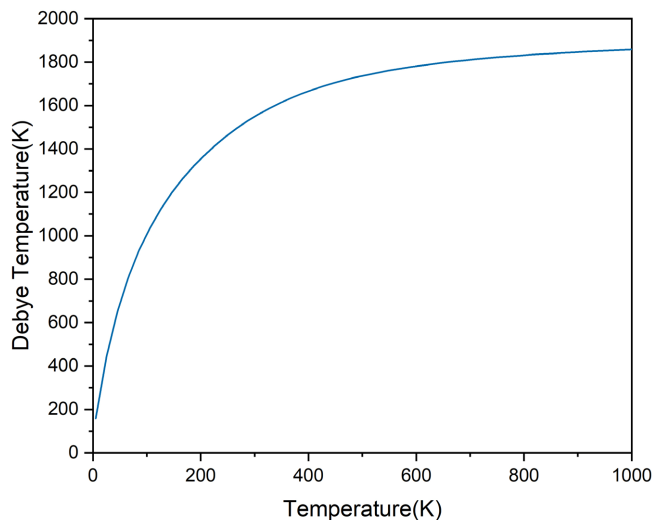


Figure 8. Debye temperature curve of graphene varies with temperature
图8. 石墨烯的德拜温度随温度的变化曲线

图8展示了石墨烯的德拜温度(Debye Temperature)随温度的变化关系。横轴为环境温度(K), 纵轴为德拜温度(K)。德拜温度是衡量材料声子特性的关键参数, 通常用于描述材料的热学性能和热导率。在低

温下(0~200 K), 德拜温度迅速上升。这一现象表明, 在低温条件下, 声子激发的方式主要集中在低频模式上, 石墨烯的热导率随温度快速增长。较高的德拜温度反映了石墨烯在低温下具有较强的刚性和较高的声子频率限制, 使其导热性表现突出; 在中温区(200~600 K), 随着温度继续升高, 德拜温度的上升趋于缓慢, 逐渐趋于平稳。此时, 声子模式的激发已经接近饱和, 材料的导热性增加速度降低。这表明石墨烯的热学性能在中温区逐渐接近稳定; 在高温(600~1000 K)范围内, 德拜温度基本趋于恒定值。这表明在高温下, 所有声子模式已基本被激发, 石墨烯的热导率趋于稳定。这种高温下稳定的德拜温度意味着石墨烯在高温环境中仍能保持其优良的热导性能。

5. 结论

本文应用第一性原理构建了石墨烯的晶体模型, 计算了石墨烯的光学性能和热力学性能, 得到了石墨烯具有的优异光热性能。石墨烯在中低能区域展现出的吸收特性, 以及对可见光和紫外光区显著的光学响应, 在高能区保持着光学透明性, 这些特性为石墨烯在光电、光学滤波和光学调制等应用中提供了重要的材料特性依据, 在光电子器件、紫外吸收材料以及光探测器中具有潜在的应用价值。石墨烯的高德拜温度及其在高温下仍能保持良好的导热特性, 使其在热管理和高温应用中具有重要的应用潜力, 为实验和后续深入研究提供了理论基础。

基金项目

本文工作受到辽宁省教育厅项目基金(No. LJ212410166065, No. 500-42400502023)和 2022 年激光散斑横向科研项目基金(No. 054-99200249)的支持。

参考文献

- [1] Piao, J., Duan, S., Zhang, Y., Wang, N., Zhou, Q., He, S., *et al.* (2019) Design of a Graphene-Based Core-Shell Structure for the Improvement of Photothermic Performance. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **53**, Article ID: 025303. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab4c11>
- [2] Bauld, R., Choi, D.W., Bazylewski, P., Divigalpititiya, R. and Fanchini, G. (2018) Thermo-Optical Characterization and Thermal Properties of Graphene-Polymer Composites: A Review. *Journal of Materials Chemistry C*, **6**, 2901-2914. <https://doi.org/10.1039/c7tc01719g>
- [3] Koppens, F.H.L., Mueller, T., Avouris, P., Ferrari, A.C., Vitiello, M.S. and Polini, M. (2014) Photodetectors Based on Graphene, Other Two-Dimensional Materials and Hybrid Systems. *Nature Nanotechnology*, **9**, 780-793. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.215>
- [4] Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., *et al.* (2008) Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, **8**, 902-907. <https://doi.org/10.1021/nl073187z>
- [5] Xiao, J. and Yan, B. (2021) First-Principles Calculations for Topological Quantum Materials. *Nature Reviews Physics*, **3**, 283-297. <https://doi.org/10.1038/s42254-021-00292-8>
- [6] 李振林, 马海燕, 孟照国, 等. 氧化铜/石墨烯纳米流体的制备及光吸收-光热性能[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2021, 42(1): 65-71.
- [7] 黄方麟. 基于石墨烯介电及光热转换材料制备与性能[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
- [8] 孟媛. 石墨烯薄膜的微结构调控及其界面光蒸汽转化的性能研究[D]: [硕士学位论文]. 银川: 宁夏大学, 2019.
- [9] 徐真真. 基于硅基石墨烯器件热光性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2018.
- [10] Heidari, E., Dalir, H., Koushyar, F.M., Nouri, B.M., Patil, C., Miscuglio, M., *et al.* (2022) Integrated Ultra-High-Performance Graphene Optical Modulator. *Nanophotonics*, **11**, 4011-4016. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2021-0797>
- [11] 逄恒. Al 掺杂石墨烯电学特性研究及验证[D]: [硕士学位论文]. 太原: 中北大学, 2024.