

二维纳米材料热传导行为及其界面调控*

袁瑞琳 陈龙 吴长征*

(中国科学技术大学化学与材料科学学院 合肥 230026)

摘要 二维纳米材料具有独特的二维无限拓展超薄结构, 其声子输运受到维度限制, 从而赋予了二维纳米材料新奇的热传导性质, 是研究微纳尺度热传导的理想材料平台. 界面工程可以引发二维纳米材料中声子振动模式的改变和声子振动的耦合, 导致材料的热传导行为改变, 为实际应用中微纳器件的散热、极端环境的热防护等提供了可能的解决方案. 详细介绍了在经典二维纳米材料中热传导的不同机制及新奇特性, 阐述了界面工程对二维纳米材料热传导的影响, 并进一步展望了原子分子级别界面调控在二维材料热传导领域的研究前景.

关键词 二维纳米材料; 热传导; 界面调控; 声子输运

Heat Conduction Behavior of Two-Dimensional Nanomaterials and Their Interface Regulation*

Yuan, Ruilin Chen, Long Wu, Changzheng*

(School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Two-dimensional nanomaterials provide an ideal platform for the research of heat conduction in nanoscale, for their novel heat conduction properties derived from limited phonon transport. Due to unique two-dimensional expanded ultra-thin structure, interface engineering effectively induces the change of phonon vibration mode and the coupling of phonon vibration, leading to the differences of heat conduction behavior. Benefiting from wide adjustability of heat conduction properties, two-dimensional nanomaterials exhibit potential applications in the heat dissipation of micro-nano devices and thermal protection in harsh environments. This paper introduces the mechanisms and novel characteristics of heat conduction in classical two-dimensional nanomaterials in detail, expounds the influence of interface engineering on the heat conduction in two-dimensional nanomaterials, and further expects the prospects of atomic-molecular interface regulation in the field of heat conduction in two-dimensional materials.

Keywords two-dimensional nanomaterials; heat conduction; interface regulation; phonon transport

1 引言

二维纳米材料是一维受限而二维无限拓展一类材料的统称, 具有原子级厚度的典型特征. 对于过渡金属硫化物^[1-3]、石墨^[4-6]这类材料, 其块材由弱范德华力结合堆垛的原子层组成, 通过机械剥离^[7-9]、化学插层剥离^[1,10-11]等手段可以自上而下的获得与块材组成相同的二维纳米材料. 近期的研究表明, 利用精确可控的电化学阳离子插层削弱非范德华化合物的层间相互作用, 可以得到与块材具有相似化学组成的超薄二维纳米结构^[12]. 除剥离外, 化学气相沉积^[13-14]、分子束外延^[15-16]等自下而上的方法同样可以得到负载在衬底上的二维薄膜结构.

随着合成技术的发展与成熟, 针对二维纳米材料中基础物性的研究变得深入^[17-21]. 维度的降低导致二维纳

米材料的晶格振动受到限制, 诱导其声子振动模式和输运过程发生改变, 因而赋予了二维纳米材料新奇的热传导特性^[22-25]. 由于声子-边界散射、声子-缺陷散射的影响, 二维纳米材料的热导率与材料的几何尺寸、层数、同位素组成等因素息息相关^[23,26], 精准可控的二维纳米材料合成是理解其声子输运机制的基础, 有助于系统地构建二维热传导理论模型, 对探究二维纳米材料中的热导率极限具有重要意义^[27].

由于二维纳米材料仅有几个原子层的厚度, 界面相互作用对原子结构的影响不可忽视. 针对二维异质结构、插层结构中热传导的研究表明, 界面结构引发了二维纳米材料中声子振动的耦合和声子振动模式的转变^[28-30], 影响声子散射过程^[31-33], 进而调控了二维纳米材料的热传导行为. 通过分子级设计可以构建连续可调

* Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

* E-mail: czwu@ustc.edu.cn

Received December 31, 2021; published March 15, 2022.

Project supported by the National Basic Research Program of China (No. 2017YFA0206702) and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21925110, 21890751, 91745113).

* 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞.

项目受国家重点基础研究发展计划(No. 2017YFA0206702)和国家自然科学基金(Nos. 21925110, 21890751, 91745113)资助.

的二维界面,有望针对不同应用场景需求,如微纳器件定向散热、极端环境的热防护等,构建合理的微纳尺度热传导路径。

近年来,二维纳米材料拥有特殊声子行为及丰富可调性,逐渐成为研究微纳尺度传热的理想材料平台。本文从二维纳米材料的热传导行为和研究进展出发,阐述界面工程对二维纳米材料热传导的影响,并展望了分子级界面设计在二维材料热传导领域的研究前景。本文将从以下几个方面进行介绍:第2节主要阐述了二维纳米材料的热传导特性,并详细介绍了典型二维纳米材料热传导的不同机制;第3节介绍界面工程对二维材料的热传导行为的调控,包括二维异质界面和插层界面对声子输运的影响;第4节对二维纳米材料热传导研究的挑战进行总结,并展望了分子级界面设计在二维纳米材料热传导领域的研究前景。

2 二维纳米材料的面内热传导

由于二维材料弱层间相互作用的结构特点,其声子色散曲线的典型特征是:在低声子波数时,弯曲声子模式(ZA)具有二次色散^[34-35],即 $\omega_{ZA} \propto q^2$,其中 ω_{ZA} 代表弯曲声子的角频率, q 代表声子波矢。而在三维材料中,弯曲声子模式在低声子波数时的色散总是包含线性成分^[36]。

2.1 过渡金属硫化物的面内热传导

过渡金属硫化物(MX₂, M代表过渡金属如 Mo、W、Ta等; X代表硫族元素,包括 S、Se和Te)具有丰富的元素组成和多种电子结构,在微电子器件、光电等领域具有应用潜力^[2,37-38]。这类材料的晶体结构属于三明治类型,单层过渡金属硫化物由 X-M-X 以共价键构成,层间以较弱的范德华力相结合堆垛,如图1a所示^[39]。通过机械剥离^[40]、化学插层剥离^[1,11,41]和化学气相沉积^[42]等手段可以获得层数可控的、大单畴尺寸过渡金属硫化物。

二维过渡金属硫化物的热导率与其长度和宽度相关联。许多理论研究预测,二维 Fermi-Pasta-Ulam 矩形和圆盘晶格的热导率随着对数缩放而发散^[43-46]。Xu等^[47]利用分子动力学详细研究了过渡金属硫化物 MoS₂的热传导行为,预测了二维 MoS₂材料面内热导率的对数尺度缩放。近期,Yu等^[48]采用拉曼法研究了悬空圆形 MoS₂的面内热导率,从实验上证明了悬浮单层 MoS₂的室温热导率随悬浮半径(R)的增大而增大,遵循对数比例 $\kappa \propto \log(R)$,如图1b所示。在双层及三层 MoS₂、单层 WSe₂、单层 WS₂中同样观察到了类似的尺寸效应^[48],与理论预测一致。该研究认为,材料半径增加时,更多具有较长平均自由程的低频声子被激发并参与热传导,导致过渡金属硫化物面内热导率随之上升。

二维过渡金属硫化物的面内热导率还受层数的影

响,但是面内热导率随层数变化的规律尚不明确。基于第一性原理的 Peierls-Boltzmann 输运方程方法预测^[49],由于声子色散的改变和非谐性原子力常数中对称性的缺失,MoS₂的面内热导率将随着层数的增加而降低,三层 MoS₂的热导率将接近块材。用拉曼法测试悬空 MoS₂的面内热导率^[48],发现其随层数的变化趋势与上述理论研究吻合,但四层 MoS₂的热导率与块材 MoS₂的热导率仍有一定差异,如图1c所示。Yuan等^[50]测量了玻璃基板上不同厚度的 MoS₂样品的面内热导,发现随着 MoS₂的厚度由 2.4 nm 增加至 37.8 nm,其热导率先下降后上升。关于过渡金属硫化物面内热导率与层数之间的相关性还需要进一步的理论与实验验证。

过渡金属硫化物的面内热导率与尺寸参数之间的相关性来源于晶格结构的二维几何特征,而晶体的化学组成对于其热传导同样有很大影响。尽管具有相似的晶体结构,不同种类的过渡金属硫化物之间的热导率仍有较大差异^[51]。理论预测表明, MX₂ (M=Mo, W; X=S, Se)的声子寿命由过渡金属原子决定,而声子群速度由硫族原子决定^[52]。理论研究发现, WS₂、MoS₂、WSe₂和 MoSe₂的室温计算值分别为 91.66、89.43、39.94 和 29.05 W/(m·K)^[52]。通过拉曼法测试悬空单层 WS₂、MoS₂和 WSe₂的热导率^[48],发现了类似的热导率趋势,但是其数值与理论预测值存在一定差异。拉曼法是目前实验中最常用的测试面内热导率的方法,二维纳米材料的热传导特性对样品质量、尺寸、厚度、测试环境等因素敏感^[53-55],准确衡量其热导率需要全面地考虑上述条件。

近年来,二维过渡金属硫化物的研究已扩展到低对称性材料。这类材料的金属原子聚集在层内形成各向异性的图案: d² 电子组态的金属原子形成之字形链(例如,变形 1T 相中的 MoTe₂和 WTe₂), d³ 电子构型的金属原子形成金刚石链(例如,变形 1T 相中的 ReS₂和 ReSe₂),如图1d所示。金属原子团簇的各向异性排列带来了一些有趣的特性。ReS₂的面内热导率呈现各向异性的特点^[56],平行于 Re 链方向和垂直于 Re 链方向的面内热导率分别为(70±18) W/(m·K)和(50±13) W/(m·K),如图1e所示。而在具有类似结构的 WTe₂中没有观察到面内热导率的各向异性^[57]。低对称的二维过渡金属硫化物有望表现出与高对称结构不同的面内热传导性质,理解二维新结构的热传导机制有助于促进热元件的发展,可以预计,同质结构的相转变是构建新型热导元件的极具潜力的方案。

2.2 石墨烯的面内热传导

石墨烯中的碳原子以 sp² 杂化连接组成蜂窝状二维晶格结构。尽管具有类金属特性,在未经掺杂的石墨烯中,热传导仍然依赖声子,共价 sp² 键合导致了晶格振动的有效传热。理论研究和实验表明,由于高声子群速和低晶格非谐性,石墨烯具有超高面内热导率^[58-60]。优

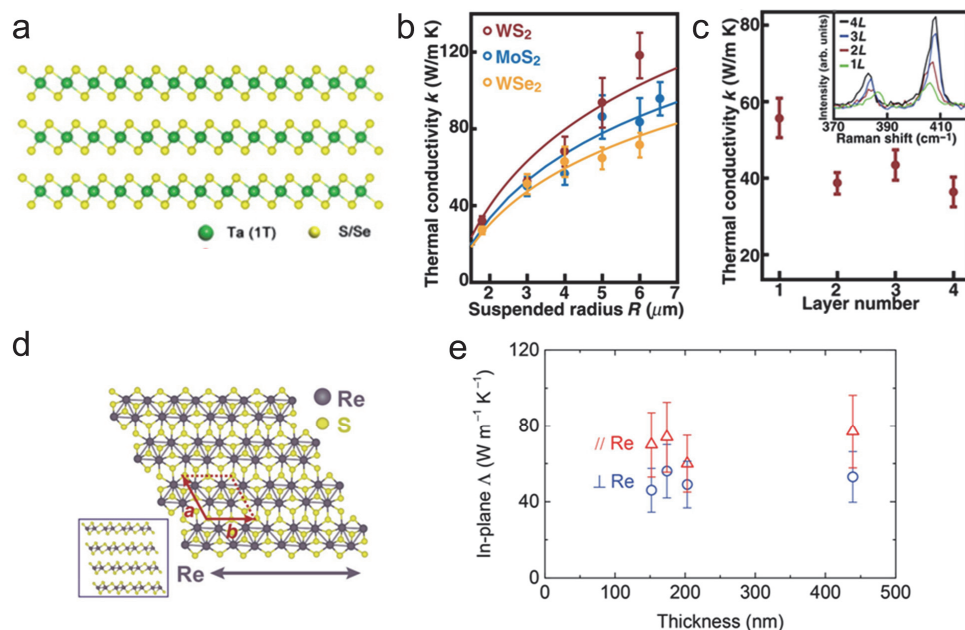


图1 (a)典型过渡金属硫化物的晶体结构,以TaS₂和TaSe₂为例^[39]; (b)过渡金属硫化物的面内热导率与悬浮半径之间的对数关系^[48]; (c) MoS₂的面内热导率与层数的关系^[48]; (d) ReS₂的晶格结构^[56]; (e) ReS₂面内热导率的各向异性^[56]

Figure 1 (a) Crystal structure of typical transition metal sulfide, taking TaS₂ and TaSe₂ as examples^[39]; (b) logarithmic relationship between in-plane thermal conductivity of transition metal sulfide and suspension radius^[48]; (c) relationship between in-plane thermal conductivity of MoS₂ and number of layers^[48]; (d) lattice structure of ReS₂^[56]; (e) anisotropy of thermal conductivity in plane of ReS₂^[56]

越的热性能对高密度微型集成电路的散热有重要意义,可以有效延长电子器件的寿命,防止热失效^[61]. Balandin等^[62]首次利用拉曼法测量了机械剥离的单层悬空石墨烯在室温下的热导率,发现其热导率远高于石墨块材,达到4840~5300 W/(m·K). 进一步研究发现,该实验可能高估了石墨烯的热导率. 后续的实验显示化学气相沉积生长的单层石墨烯的热导率约为2500 W/(m·K)至3100 W/(m·K)^[63]. 石墨烯的热导率测试结果同样受到众多因素的影响,如制备方法、测试环境等,造成不同实验结果之间存在较大差异.

值得指出的是,尽管石墨烯与过渡金属硫化物都属于二维晶格模型,石墨烯仍然表现出了特殊的热学性质. 与经典二维晶格模型^[43-46]相比,石墨烯原子可以移出平面,因此,除面内声学纵波(LA)和面内声学横波(TA)外,声学声子模式出现了面外声学横波(ZA)^[64-66]. TA和LA声子具有较大的群速度,长期以来被认为是热的主要载流子^[60,67]. ZA声子具有二次色散,当波矢较小时群速度接近于零. 然而,ZA声子模式具有比较大的低频声子态密度,研究表明,它们对悬浮石墨烯的晶格热导率有很大的贡献^[64,68]. 最近的研究指出^[69-70],石墨烯的超高热导率可能来源于声子流体动力学行为,即介于弹道输运与扩散输运的温度之间的声子输运方式,但是目前还没有可靠的实验证明该理论.

石墨烯的热导率表现出与过渡金属硫化物类似的尺寸依赖特征. 在300 K时,石墨烯纳米带的热导率与样品长度呈对数发散(长度小于9 μ m时)^[65]. Ghosh等^[71]

发现,随着石墨烯的原子平面数从2个增加到4个,其室温导热系数从2800 W/(m·K)单调下降到1300 W/(m·K),与理论预测基本吻合,如图2a所示,由界面耦合导致的三声子散射过程的增加抑制了少层石墨烯的面内热传导^[72]. 石墨烯的热导率还受到晶格组成的影响,同位素组成的变化会改变晶体晶格的动力学性质,并影响其热导率^[73]. Chen等^[61]发现随着¹³C丰度的变化,石墨烯中的声子色散会因平均原子质量的变化而发生轻微改变. 如图2b所示,¹³C掺杂比例为50%的石墨烯样品的热导率最低,此时两种同位素均匀混合,导致了最大的同位素散射^[73].

2.3 黑磷的面内热传导

黑磷具有皱缩的蜂窝状结构^[74],如图3a所示,两个主要的晶格轴通常称为扶手(AC)轴和锯齿(ZZ)轴,二维晶格的各向异性导致了黑磷面内热导率的各向异性. Luo等^[75]利用显微拉曼技术测量了悬空黑磷薄膜的面内热导率,发现厚度为9.5 nm的黑磷表现出显著的各向异性,AC方向热导率为10 W/(m·K),ZZ方向为20 W/(m·K),如图3b所示. 理论模拟表明,黑磷面内热导率的各向异性主要来源于声子带宽和群速度的显著差异,即声子色散的各向异性. Zhao等^[76]通过不同方向的杨氏模量测量,证实了声子群速度的各向异性决定了热传导的各向异性. 尽管黑磷面内热导率的各向异性已经通过悬空热桥法、拉曼法等方法被多次证实,目前针对单层黑磷热传导特性的研究仅限于理论分析^[77-83]. 由于黑磷的化学性质比较活泼,极易氧化,热传导实验研究

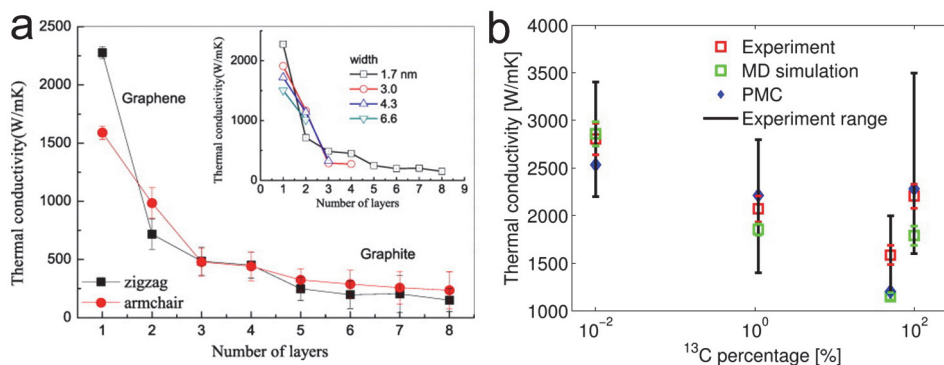


图2 (a)石墨烯的层数与面内热导率相关性的理论预测^[72]; (b)同位素对石墨烯面内热导率的影响^[73]

Figure 2 (a) Theoretical prediction of correlations between graphene layers and in-plane thermal conductivity^[72]; (b) the effect of isotopes on the in-plane thermal conductivity of graphene^[73]

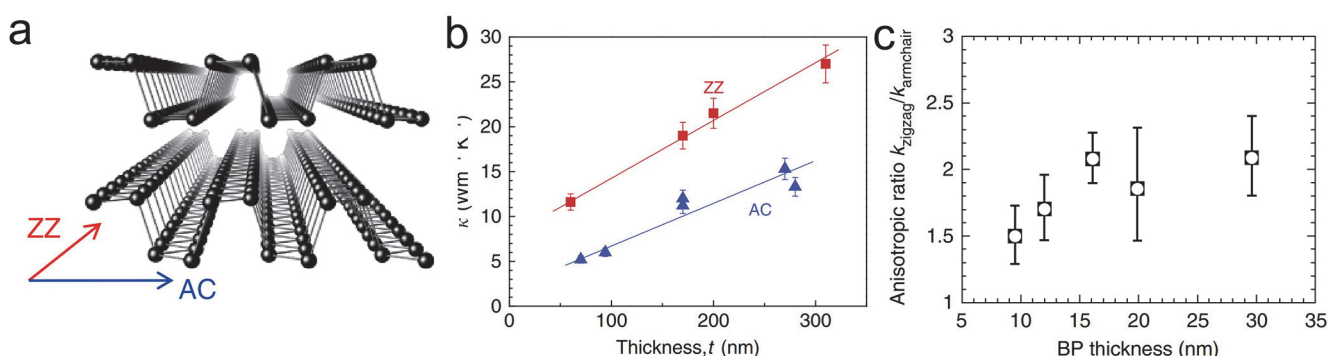


图3 (a)黑磷的晶体结构^[74]; (b)黑磷在ZZ和AC方向的热导率随厚度变化(厚度范围50至300 nm)^[74]; (c)黑磷在ZZ和AC方向的热导率各向异性比随厚度变化(厚度范围9.5至30 nm)^[75]

Figure 3 (a) Crystal structure of black phosphorus^[74]; (b) the thermal conductivity of black phosphorus varies with thickness in the ZZ and AC directions (thickness range 50 to 300 nm)^[74]; (c) the anisotropy ratio of black phosphorus varies with thickness in the ZZ and AC directions (thickness range 9.5 to 30 nm)^[75]

的黑磷厚度通常在10 nm以上。

作为层间范德华力材料,黑磷同样表现出面内热导率的厚度依赖性。Lee等^[74]证实了当黑磷厚度由300 nm降低至50 nm时,在ZZ方向上热导率由27 W/(m·K)降低至12 W/(m·K),AC方向的热导率由15 W/(m·K)降低至5 W/(m·K),但是其各向异性比保持为2。在30~9.5 nm范围内黑磷在ZZ和AC方向上的热导率表现出类似的随厚度降低而单调下降的趋势,但是各向异性比从2下降到1.5^[75],如图3c所示。二维纳米材料面内热导率的厚度依赖表明,声子-表面散射、声子-边界散射会影响低维纳米材料中的声子输运行为。

2.4 其他二维纳米材料的面内热传导

除上述典型二维材料,硒化锡^[84-86]、硒化铜^[87]、二维钙钛矿^[88]、氮化硼^[89]等二维纳米材料中的热传导也受到广泛关注。 $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的热导率表现出明显的厚度依赖特点^[87],表明了声子-表面散射和声子-边界散射在 In_2Se_3 体系中的重要性。如图4a所示, $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ 薄膜厚度为35 nm时,导热系数达到60 W/(m·K);当厚度降低至5 nm时,导热系数降至4 W/(m·K)。SnSe的晶体结构与

黑磷类似,具有面内各向异性^[85]。基于密度泛函理论和玻尔兹曼输运理论的理论研究表明^[86],在单层SnSe中,由于原子质量重、原子间键强度弱和原子配位数低,低频光学支与声学支之间存在明显的重叠,声子相互作用在声子散射过程中占主导地位。在室温下,除了声学分支对热导率的贡献外,低频光模对热导率也有重要贡献,从而导致单层SnSe较低的导热系数(ZZ方向3.0 W/(m·K)和AC方向2.6 W/(m·K))^[84]。除SnSe外,SnS、GeS、GeSe也具有类似的褶皱结构^[84],同样表现出热导率的面内各向异性,如图4b所示。铜钛矿 CuSbSe_2 具有典型的二维层状结构^[88],是一种很有前途的热电材料, Sb^{3+} 的5s²孤对电子诱发了晶格中的软声子模式和强振动非谐性,这导致了其本征的低热导率(625 K时0.38 W/(m·K))。

Wang等^[90]发展了聚二甲基硅氧烷(PDMS)辅助干法转移制备双层氮化硼,极大地减少了表面有机物残留,避免额外的声子散射,首次在悬浮双层氮化硼报道了高于块材的热导率(室温下460~625 W/(m·K))。利用同样的方法制备并测量悬浮四层氮化硼的热导率^[91],

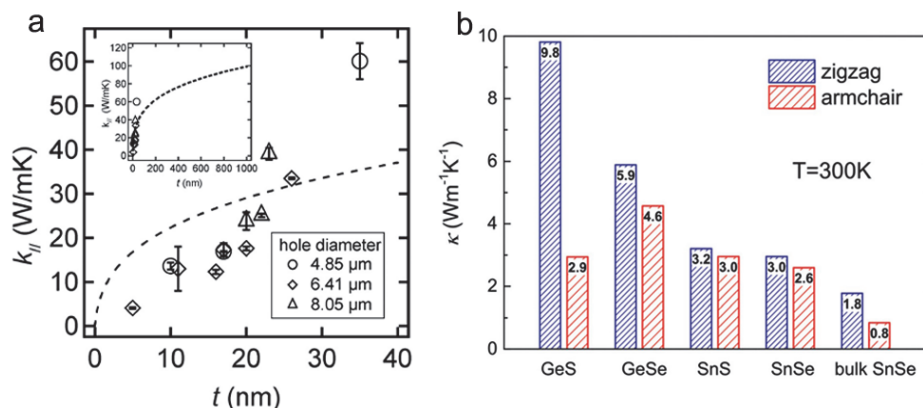


图4 (a) In_2Se_3 面内热导率的厚度依赖^[87]; (b) SnSe、GeS、GeSe、SnS 面内热导率各向异性^[84]

Figure 4 (a) Thickness dependence of in-plane thermal conductivity of In_2Se_3 ^[87]; (b) anisotropy of thermal conductivity in SnSe, GeS, GeSe and SnS^[84]

证实了氮化硼热导率随厚度增加而下降. 利用拉曼法测量, 悬空单层氮化硼在接近室温时具有较高的平均热导率, 达到 $751 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[89], 是半导体和电绝缘体中最好的热导体之一. 随着层数增加到 3 层, 氮化硼的面内热导率呈现下降趋势, 进一步证明了层间相互作用造成声子散射的增强. 对于其他二维纳米材料的理论研究预测了单层氮化碳^[92]、单层氮化镓^[93]等二维纳米材料的面内热导率, 还需要进一步发展合适的合成方案以进行实验验证.

3 界面相互作用对热传导的影响

3.1 二维异质结构界面

二维异质结构由两层或多层不同种类的二维纳米材料通过层间相互作用连接组成, 旨在达到超越单个组件的性能^[94]. 异质结构构建了两种二维材料的界面, 界面相互作用造成界面处声子振动模式的转变和耦合^[95-98], 由于二维纳米材料具有原子级厚度, 界面声子性质的变化诱导其面内热传导行为改变. 另外, 异质界面导致的声子-界面散射和界面处的晶格失配会抑制二维异质结构中的纵向热传导^[99]. 本节从面内热传导和

纵向热传导两个方面介绍异质界面对二维纳米材料热传导的影响.

3.1.1 异质界面对面内热传导的影响

在二维异质结构中, 受界面相互作用的影响, 声子光谱表现出与单一薄膜不同的特性. Jing 等^[97]通过非平衡分子动力学模拟发现, 与单层石墨烯和双层石墨烯相比, 石墨烯/硅/石墨烯异质结构的热导率降低了一个数量级, 如图 5a 所示. 石墨烯与硅之间存在强共价键和弱范德华相互作用, 随着硅层厚度的增加, 异质结构的导热系数呈指数衰减. 对于弱范德华相互作用的结构, 纵向模态和弯曲模态在平面内热传导方面存在竞争, 而对于强共价键异质结构, 声子输运受纵向模的控制. 在黑磷/石墨烯异质结构中同样发现了界面相互作用对石墨烯弯曲模态的抑制^[96,100]; 同时, 由于声子群速度的增加和极强的声子耦合, 黑磷的面内热导率增大. Gao 等^[94]模拟了拉伸应变对石墨烯/ MoS_2 异质结构的影响, 在热流方向施加外拉伸应变可以削弱晶格失配引起的面外变形, 使声子模式由高频向低频转变, 从而降低晶格失配对石墨烯层面内热导率的影响, 如图 5b 所示. 目前异质结构的面内热导率主要基于理论模拟, 合成手段和测

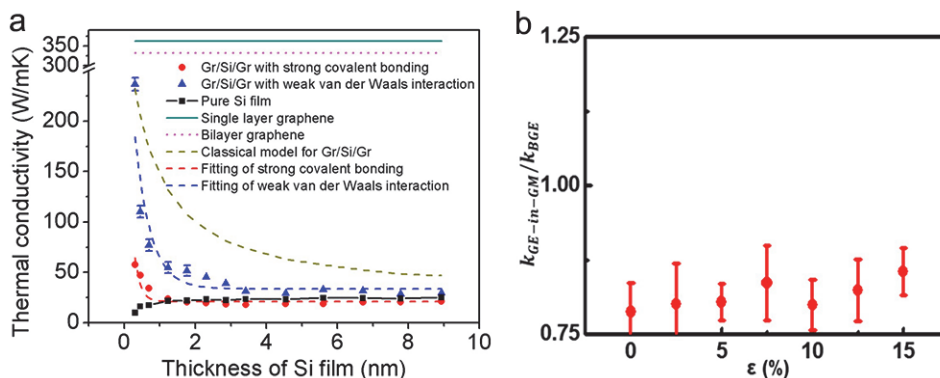


图5 (a) 石墨烯/硅/石墨烯异质结构的面内热导率^[97]; (b) 拉伸应变对石墨烯/ MoS_2 异质结构中石墨烯面内热导率的影响^[94]

Figure 5 (a) In-plane thermal conductivity of graphene/silicon/graphene heterostructures^[97]; (b) effect of tensile strain on the thermal conductivity of graphene in graphene/ MoS_2 heterostructures^[94]

试要求制约了异质结内热传导性质的进一步研究。

3.1.2 异质界面对纵向热传导的影响

声子在界面传输过程中会经历反射、透射和模态转换,导致界面温度显著跳跃,从而引起界面热阻^[101]. Vaziri 等^[102]通过单层石墨烯、MoS₂ 和 WSe₂ 的人工堆积,在厚度小于 2 nm 的范德华异质结构上展示了相当于约 300 nm SiO₂ 的界面热阻,利用拉曼测温技术确定了任意单分子层的热阻,超高界面热阻来源于二维层间质量密度和声子密度的失配. 与化学气相沉积法生长的紧密结构不同,通过转移制备的多层异质结构具有较弱的界面耦合,界面传热被抑制. 此外,异质结构中丰富的界面失配导致界面声子散射增强,阻碍纵向热传导^[28],如图 6a 所示.

异质结构中的另一个变量是层间旋转. 分子动力学模拟表明^[31],石墨烯/六方氮化硼异质结构的纵向热导率随旋转角度的增大而单调减小,旋转导致界面层表面波动增强,低频声子的透射函数随旋转角度的增大而减小,如图 6b 所示. 即使在同质结构中,层间旋转也同样是调制界面热传导的有效手段. 最近的研究表明^[103],在 MoS₂ 和 WS₂ 中,层间随机旋转和面内高结晶度带来了接近 900 的极端各向异性. 界面热传导可以通过外部应变和界面缺陷进行有效调节. 对于柔性二维材料如石墨烯和黑磷组成的异质结构,压缩应变和界面缺陷可以增强声子耦合,实现宽范围的纵向热导调控^[104]. 异质结构的纵向热传导对器件中的定向传热有重要意义,在实验上系统研究界面耦合、界面失配、层间旋转与界面热导之间的确切关系是非常重要的,可能会揭示新的物理规律,进而推动理论研究的发展.

3.2 插层离子界面对热传导的影响

插层提供了一种有效的方法,实现热传导的主动调控,可以系统地改变许多二维纳米材料的结构和成分无序性,有助于研究层间离子对二维纳米材料热传导的影响. 目前锂离子插层对二维材料热传导的影响被广泛地研究. 分子动力学模拟发现锂的插层对石墨的热传导具有各向异性的影响:随着锂离子浓度的增加,面内热导

率减小,而纵向热系数先减小后增大^[105],如图 7a、7b 所示. 锂离子插层抑制了声子寿命,降低了平行于基面的声子群速度,但显著提高了沿 *c* 轴的声子群速度,从而使锂基化合物的热导率发生了各向异性的变化^[106]. 调控锂的插层浓度可以对黑磷在 ZZ、AC 和 *c* 轴三个方向的热导率进行可逆的调节^[107]. 近期的研究表明,锂离子插层会引起强烈的四声子散射过程,导致氧化物的本征热导率降低^[108]. 而在未经插层的样品中,四声子散射过程对二维纳米材料热传导的影响较小,通常在高温下出现,因而在理论模拟时被忽略^[109]. 在 Li_xMoS₂ 体系中观察到了插层造成的材料热导率各向异性的增强^[110],如图 7c、7d 所示,这与传统的理论认知相悖^[111-112]. 插层引起的声子聚焦效应和锂离子诱导的无序结构在面内和纵向尺度上的显著差异,造成了 MoS₂ 热导率各向异性的增强. 通过电化学插层方法制备由无机 TiS₂ 单分子层和有机阳离子交替形成的杂化超晶格^[111],导致无机部分和有机部分之间的耦合,增加声子散射,实现了面内热导率的显著降低.

3.3 衬底-二维材料界面对热传导的影响

衬底支撑的二维纳米材料表现出与悬浮材料不同的面内热传导性质. Scol 等^[113]使用微桥法测量了 SiO₂ 支撑石墨烯的热导率,发现其热导率仅为 600 W/(m·K),远低于悬浮石墨烯. 使用拉曼法^[63]、频域热反射法^[114]进行测量同样证实,当石墨烯负载于衬底时,其热传导受到抑制. 此外,MoS₂ 表现出与石墨烯类似的性质^[115],即二维材料与衬底的相互作用使其热导率降低. 分子动力学模拟表明,声子散射增加导致了负载型石墨烯热导率的降低,当单层石墨烯与硅衬底接触时,ZA 模的相对贡献可降低至 34.1%,提高石墨烯与衬底的耦合强度可进一步降低 ZA 模的相对贡献^[116]. 衬底不仅影响了二维材料的声子散射,而且改变了其声子色散. SiO₂ 衬底使石墨烯的 ZA 声子在 Γ 点的频率由零移向高频,同时增强 ZA 声子的散射^[117]. 因此,长度(*L*)对支撑石墨烯的热导率几乎没有影响^[118],而悬浮石墨烯的热导率随样品长度增大而上升,遵循 $\kappa \propto \log(L)$ 的关系.

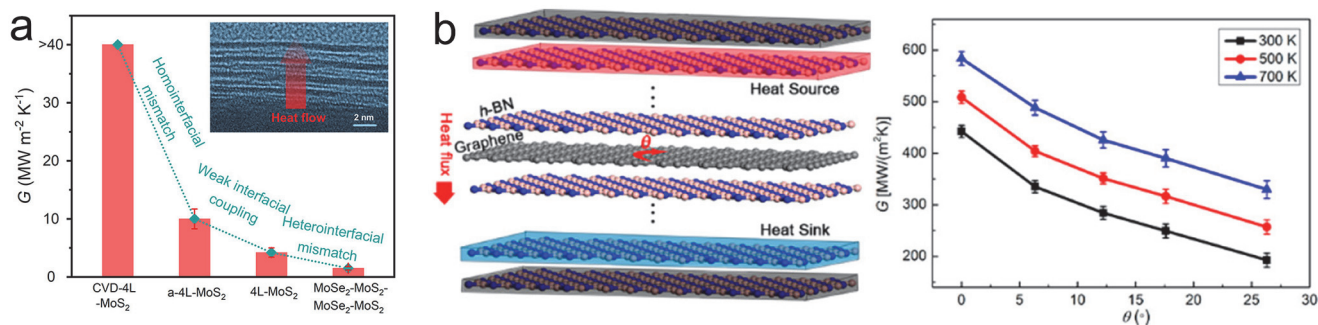


图 6 (a)界面耦合和界面声子散射对纵向热导率的影响^[28]; (b)层间旋转对石墨烯/六方氮化硼异质结构纵向热导率的影响^[31]

Figure 6 (a) Effects of interfacial coupling and interfacial phonon scattering on longitudinal thermal conductivity^[28]; (b) effect of interlaminar rotation on longitudinal thermal conductivity of graphene/hexagonal boron nitride heterostructures^[31]

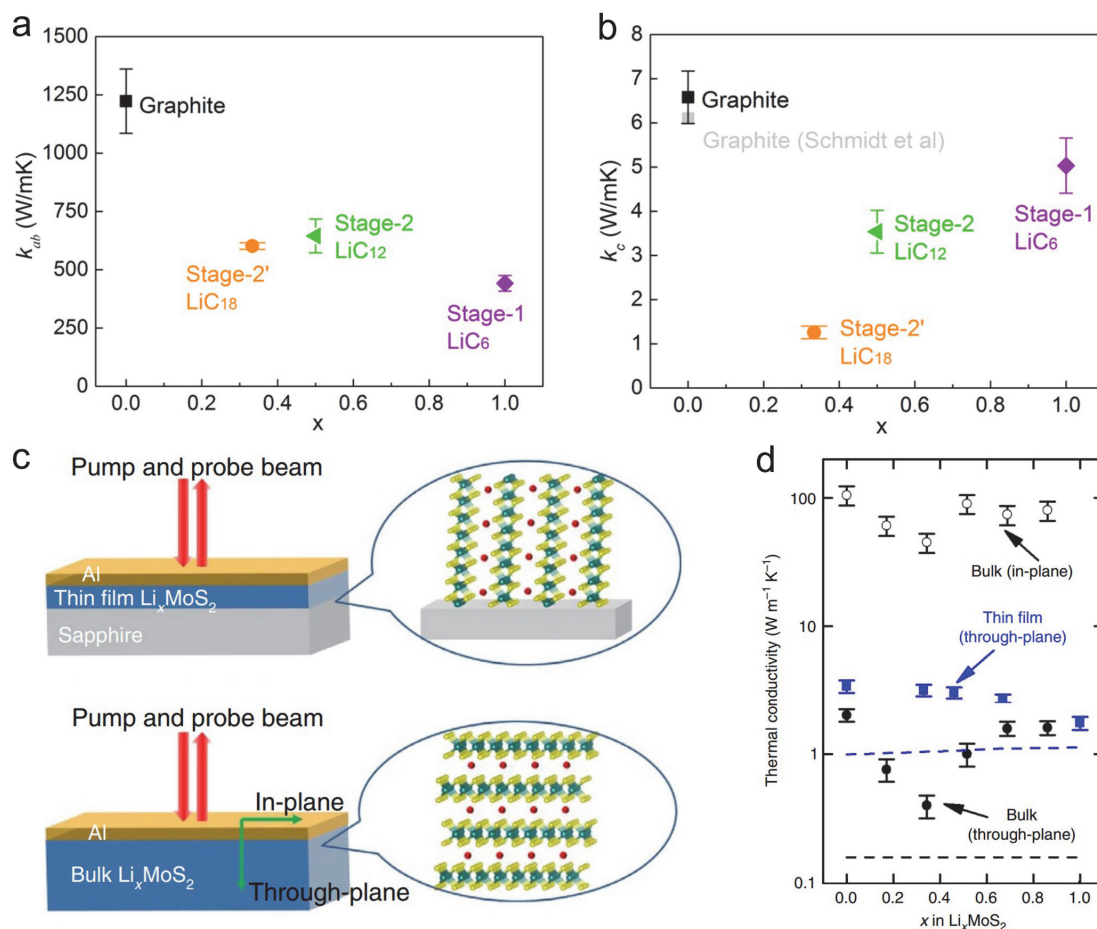


图7 锂离子插层浓度对石墨烯(a)面内热导率和(b)纵向热导率的影响^[105]; (c)锂离子插层 MoS₂ 的热导率测试示意图^[110]; (d)锂离子插层 MoS₂ 的热导率各向异性增强^[110]

Figure 7 Effects of lithium ion intercalation concentration on (a) in-plane and (b) longitudinal thermal conductivity of graphene^[105]; (c) schematic diagram of thermal conductivity test of lithium ion intercalated MoS₂^[110]; (d) thermal conductivity anisotropy of lithium ion intercalated MoS₂ is enhanced^[110]

4 总结及展望

本文以二维纳米材料中的热传导为例探讨了微纳尺度传热的基本科学问题,如尺寸效应、晶格结构等,并介绍了二维纳米材料中界面相互作用对热传导的影响,旨在为二维纳米材料的基本热物性提供参考.针对二维纳米材料的热传导理论研究实验测量仍然存在一些可以突破的方向.设计合成精准可控的大尺寸二维纳米材料是系统构建其热传导模型的基础,尽管理论预测给出了尺寸、界面相互作用强度等因素对二维纳米材料热传导的影响,但目前的合成手段制约了实验验证,进一步发展精准可控的二维纳米材料合成方法有助于构建系统的二维纳米材料热传导理论模型.另外,热传导理论模型的构建离不开精确的热导率测量,针对二维纳米结构热导率的测量手段有限,并且适用范围较窄,发展新的测量手段有望进一步推动微纳尺度传热理论的发展.目前,二维纳米材料热传导领域界面研究的主要对象为二维材料-二维材料界面、金属离子插层界面、

衬底-二维材料界面,针对有序界面结构的热传导理论预测与实验测试有待发展.基于原子和分子的调控是构建有序界面结构的可靠方案,有望实现二维纳米材料中连续可调的热传导特性设计,是极具潜力的新型设计方法.

作者简介



袁瑞琳,女,中国科学技术大学2019级在读博士生.2017年获得中国科学技术大学学士学位.研究方向为低维纳米材料中的传热行为及其在隔热领域的应用.



陈龙, 男, 中国科学技术大学2021级在读硕士生。2021年毕业于南京大学, 获得学士学位。研究方向为无机二维纳米材料的结构设计及其隔热应用研究。



吴长征, 博士, 教授, 博士生导师。2002年毕业于中国科学技术大学, 获得学士学位, 2007年毕业于中国科学技术大学, 获得博士学位。2007~2009年在合肥微尺度物理科学国家实验室从事博士后研究, 2009年加入中国科学技术大学工作, 现为中国科技大学化学系正教授。吴长征教授目前的研究方向主要集中在无机表界面合成化学研究。

References

- Peng, J.; Wu, J.; Li, X.; Zhou, Y.; Yu, Z.; Guo, Y.; Wu, J.; Lin, Y.; Li, Z.; Wu, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9019.
- Chhowalla, M.; Shin, H.; Eda, G.; Li, L.; Loh, K.; Zhang, H. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 263.
- Manzeli, S.; Ovchinnikov, D.; Pasquier, D.; Yazyev, O. V.; Kis, A. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 1.
- Li, D.; Kaner, R. B. *Science* **2008**, *320*, 1170.
- Novoselov, K. S.; Fal, V.; Colombo, L.; Gellert, P.; Schwab, M.; Kim, K. *Nature* **2012**, *490*, 192.
- Geim, A. K. *Science* **2009**, *324*, 1530.
- Yi, M.; Shen, Z. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 11700.
- Huang, Y.; Pan, Y.; Yang, R.; Bao, L.; Meng, L.; Luo, H.; Cai, Y.; Liu, G.; Zhao, W.; Zhou, Z. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1.
- Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- Ji, K.; Han, J.; Hirata, A.; Fujita, T.; Shen, Y.; Ning, S.; Liu, P.; Kashani, H.; Tian, Y.; Ito, Y. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1.
- Guo, Y.; Deng, H.; Sun, X.; Li, X.; Zhao, J.; Wu, J.; Chu, W.; Zhang, S.; Pan, H.; Zheng, X. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700715.
- Peng, J.; Liu, Y.; Lv, H.; Li, Y.; Lin, Y.; Su, Y.; Wu, J.; Liu, H.; Guo, Y.; Zhuo, Z. *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 1235.
- Zhang, Y.; Zhang, L.; Zhou, C. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2329.
- Smith, J. B.; Hagaman, D.; Ji, H.-F. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 215602.
- Waag, A.; Heinke, H.; Scholl, S.; Becker, C. R.; Landwehr, G. *J. Cryst. Growth* **1993**, *131*, 607.
- Sadeghi, I.; Ye, K.; Xu, M.; Li, Y.; LeBeau, J. M.; Jaramillo, R. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2105563.
- Peng, J.; Guo, Y.; Lv, H.; Dou, X.; Chen, Q.; Zhao, J.; Wu, C.; Zhu, X.; Lin, Y.; Lu, W. *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3228.
- Peng, X.; Guo, Y.; Yin, Q.; Wu, J.; Zhao, J.; Wang, C.; Tao, S.; Chu, W.; Wu, C.; Xie, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5242.
- Li, Z.; Zhao, Y.; Mu, K.; Shan, H.; Guo, Y.; Wu, J.; Su, Y.; Wu, Q.; Sun, Z.; Zhao, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16398.
- Zhu, X.; Guo, Y.; Cheng, H.; Dai, J.; An, X.; Zhao, J.; Tian, K.; Wei, S.; Zeng, X. C.; Wu, C. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11210.
- Wang, W.; Wen, Q.; Liu, Y.; Zhai, T. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1185 (in Chinese). (王文彬, 温群磊, 刘友文, 翟天佑, 化学学报, **2020**, *78*, 1185.)
- Gu, X.; Wei, Y.; Yin, X.; Li, B.; Yang, R. *Rev. Mod. Phys.* **2018**, *90*, 041002.
- Wu, X.-S.; Tang, W.-T.; Xu, X.-F. *Acta Phys. Sin.* **2020**, *69*, 196602 (in Chinese). (吴祥水, 汤雯婷, 徐象繁, 物理学报, **2020**, *69*, 196602.)
- Hanus, R.; Agne, M. T.; Rettie, A. J. E.; Chen, Z.; Tan, G.; Chung, D. Y.; Kanatzidis, M. G.; Pei, Y.; Voorhees, P. W.; Snyder, G. J. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1900108.
- Gibson, Q. D.; Zhao, T.; Daniels, L. M.; Walker, H. C.; Daou, R.; Hebert, S.; Zanella, M.; Dyer, M. S.; Claridge, J. B.; Slater, B.; Gaultois, M. W.; Cora, F.; Alaria, J.; Rosseinsky, M. J. *Science* **2021**, *373*, 1017.
- Guo, Y.; Wang, M. *Sci. Sin-Phys. Mech. Astron.* **2017**, *47*, 07001 (in Chinese). (郭洋裕, 王沫然, 中国科学: 物理学力学天文学, **2017**, *47*, 07001.)
- Coleman, J. N.; Lotya, M.; O'Neill, A.; Bergin, S. D.; King, P. J.; Khan, U.; Young, K.; Gaucher, A.; De, S.; Smith, R. J. *Science* **2011**, *331*, 568.
- Yuan, W.; Ueki, K.; Yagi, T.; Endo, T.; Lim, H. E.; Miyata, Y.; Yomogida, Y.; Yanagi, K. *ACS Nano* **2021**, *15*, 15902.
- Giri, A.; Donovan, B. F.; Hopkins, P. E. *Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2*, 056002.
- Zheng, W.; Huang, B.; Koh, Y. K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 9572.
- Ren, W.; Ouyang, Y.; Jiang, P.; Yu, C.; He, J.; Chen, J. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 2634.
- Lu, S.; Ouyang, Y.; Yu, C.; Jiang, P.; He, J.; Chen, J. *J. Appl. Phys.* **2021**, *129*, 225106.
- Hu, Y.; Yin, Y.; Li, S.; Zhou, H.; Li, D.; Zhang, G. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 7619.
- Gu, X.; Yang, R. *J. Appl. Phys.* **2015**, *117*, 025102.
- Tornatzky, H.; Gillen, R.; Uchiyama, H.; Maultzsch, J. *Phys. Rev. B* **2019**, *99*, 144309.
- Zabel, H. *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, *13*, 7679.
- Chhowalla, M.; Liu, Z.; Zhang, H. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2584.
- Li, H.; Wang, X. *Sci. China Chem.* **2015**, *58*, 1792.
- Wu, J.; Peng, J.; Zhou, Y.; Lin, Y.; Wen, X.; Wu, J.; Zhao, Y.; Guo, Y.; Wu, C.; Xie, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *141*, 592.
- Li, H.; Wu, J.; Yin, Z.; Zhang, H. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1067.
- Oh, J. Y.; Lee, J. H.; Han, S. W.; Chae, S. S.; Bae, E. J.; Kang, Y. H.; Choi, W. J.; Cho, S. Y.; Lee, J. -O.; Baik, H. K. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1696.
- Govind Rajan, A.; Warner, J. H.; Blankschtein, D.; Strano, M. S. *ACS Nano* **2016**, *10*, 4330.
- Lepri, S.; Livi, R.; Politi, A. *Chaos* **2005**, *15*, 15118.
- Wang, L.; Hu, B.; Li, B. *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter. Phys.* **2012**, *86*, 040101.
- Xiong, D.; Wang, J.; Zhang, Y.; Zhao, H. *Phys. Rev. E* **2010**, *82*, 030101.
- Yang, L.; Grassberger, P.; Hu, B. *Phys. Rev. E* **2006**, *74*, 062101.
- Xu, K.; Gabourie, A. J.; Hashemi, A.; Fan, Z.; Wei, N.; Farimani, A. B.; Komsa, H.-P.; Krashennnikov, A. V.; Pop, E.; Ala-Nissila, T. *Phys. Rev. B* **2019**, *99*, 054303.
- Yu, Y.; Minhaj, T.; Huang, L.; Yu, Y.; Cao, L. *Phys. Rev. Appl.* **2020**, *13*, 034059.
- Gu, X.; Li, B.; Yang, R. *J. Appl. Phys.* **2016**, *119*, 085106.
- Yuan, P.; Wang, R.; Wang, T.; Wang, X.; Xie, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 25752.
- Jiang, P.; Qian, X.; Gu, X.; Yang, R. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701068.
- Mobaraki, A.; Sevik, C.; Yapicioglu, H.; Çakır, D.; Gülseren, O. *Phys. Rev. B* **2019**, *100*, 035402.
- Peimyyo, N.; Shang, J.; Yang, W.; Wang, Y.; Cong, C.; Yu, T. *Nano Res.* **2014**, *8*, 1210.
- Zhang, X.; Sun, D.; Li, Y.; Lee, G. H.; Cui, X.; Chenet, D.; You, Y.; Heinz, T. F.; Hone, J. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 25923.
- Zhang, Z.; Xie, Y.; Ouyang, Y.; Chen, Y. *Int. J. Heat Mass Transfer* **2017**, *108*, 417.
- Jang, H.; Ryder, C. R.; Wood, J. D.; Hersam, M. C.; Cahill, D. G. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700650.
- Zhou, Y.; Jang, H.; Woods, J. M.; Xie, Y.; Kumaravadivel, P.; Pan, G. A.; Liu, J.; Liu, Y.; Cahill, D. G.; Cha, J. J. *Adv. Funct. Mater.* **2017**,

- 27, 1605928.
- [58] Wei, X.; Wang, Y.; Shen, Y.; Xie, G.; Xiao, H.; Zhong, J.; Zhang, G. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 103902.
- [59] Singh, D.; Murthy, J. Y.; Fisher, T. S. *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 044317.
- [60] Nika, D. L.; Ghosh, S.; Pokatilov, E. P.; Balandin, A. A. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 203103.
- [61] Chen, S.; Wu, Q.; Mishra, C.; Kang, J.; Zhang, H.; Cho, K.; Cai, W.; Balandin, A. A.; Ruoff, R. S. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 203.
- [62] Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902.
- [63] Cai, W.; Moore, A. L.; Zhu, Y.; Li, X.; Chen, S.; Shi, L.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1645.
- [64] Lindsay, L.; Broido, D. A.; Mingo, N. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 115427.
- [65] Xu, X.; Pereira, L. F.; Wang, Y.; Wu, J.; Zhang, K.; Zhao, X.; Bae, S.; Tinh Bui, C.; Xie, R.; Thong, J. T.; Hong, B. H.; Loh, K. P.; Donadio, D.; Li, B.; Ozyilmaz, B. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3689.
- [66] Klemens, P.; Pedraza, D. *Carbon* **1994**, *32*, 735.
- [67] Bonini, N.; Garg, J.; Marzari, N. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2673.
- [68] Wang, Z.; Xie, R.; Bui, C. T.; Liu, D.; Ni, X.; Li, B.; Thong, J. T. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 113.
- [69] Machida, Y.; Matsumoto, N.; Isono, T.; Behnia, K. *Science* **2020**, *367*, 309.
- [70] Cepellotti, A.; Fugallo, G.; Paulatto, L.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Marzari, N. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6400.
- [71] Ghosh, S.; Bao, W.; Nika, D. L.; Subrina, S.; Pokatilov, E. P.; Lau, C. N.; Balandin, A. A. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 555.
- [72] Zhong, W.-R.; Zhang, M. -P.; Ai, B. -Q.; Zheng, D. -Q. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 113107.
- [73] Mei, S.; Maurer, L. N.; Aksamija, Z.; Knezevic, I. *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, 164307.
- [74] Lee, S.; Yang, F.; Suh, J.; Yang, S.; Lee, Y.; Li, G.; Sung Choe, H.; Suslu, A.; Chen, Y.; Ko, C.; Park, J.; Liu, K.; Li, J.; Hippalgaonkar, K.; Urban, J. J.; Tongay, S.; Wu, J. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8573.
- [75] Luo, Z.; Maassen, J.; Deng, Y.; Du, Y.; Garrelts, R. P.; Lundstrom, M. S.; Ye, P. D.; Xu, X. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8572.
- [76] Zhao, Y.; Zhang, G.; Nai, M. H.; Ding, G.; Li, D.; Liu, Y.; Hippalgaonkar, K.; Lim, C. T.; Chi, D.; Li, B.; Wu, J.; Thong, J. T. L. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, e1804928.
- [77] Jeon, S. G.; Shin, H.; Jaung, Y. H.; Ahn, J.; Song, J. Y. *Nanoscale* **2018**, *10*, 5985.
- [78] Sun, B.; Gu, X.; Zeng, Q.; Huang, X.; Yan, Y.; Liu, Z.; Yang, R.; Koh, Y. K. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1603297.
- [79] Smith, B.; Vermeersch, B.; Carrete, J.; Ou, E.; Kim, J.; Mingo, N.; Akinwande, D.; Shi, L. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1603756.
- [80] Wang, T.; Han, M.; Wang, R.; Yuan, P.; Xu, S.; Wang, X. *J. Appl. Phys.* **2018**, *123*, 145104.
- [81] Islam, A.; van den Akker, A.; Feng, P. X. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 7683.
- [82] Liu, H.; Liu, J.; Jing, R.; You, C. *MRS Commun.* **2019**, *9*, 1311.
- [83] Li, M.; Kang, J. S.; Nguyen, H. D.; Wu, H.; Aoki, T.; Hu, Y. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1901021.
- [84] Qin, G.; Qin, Z.; Fang, W. Z.; Zhang, L. C.; Yue, S. Y.; Yan, Q. B.; Hu, M.; Su, G. *Nanoscale* **2016**, *8*, 11306.
- [85] Wei, P. C.; Bhattacharya, S.; He, J.; Neeleshwar, S.; Podila, R.; Chen, Y. Y.; Rao, A. M. *Nature* **2016**, *539*, E1.
- [86] Wang, F. Q.; Zhang, S.; Yu, J.; Wang, Q. *Nanoscale* **2015**, *7*, 15962.
- [87] Zhou, S.; Tao, X.; Gu, Y. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 4753.
- [88] Zhang, D.; Yang, J.; Jiang, Q.; Fu, L.; Xiao, Y.; Luo, Y.; Zhou, Z. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 4188.
- [89] Cai, Q.; Scullion, D.; Gan, W.; Falin, A.; Zhang, S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Chen, Y.; Santos, E. J.; Li, L. H. *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaav0129.
- [90] Wang, C.; Guo, J.; Dong, L.; Aiyiti, A.; Xu, X.; Li, B. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 25334.
- [91] Guo, J.; Wang, C.; Dong, L.; Xu, X. *J. Eng. Therm.* **2017**, *38*, 2220 (in Chinese). (郭劼, 王成如, 董岚, 徐象繁, 工程热物理学报, **2017**, *38*, 2220)
- [92] Mortazavi, B.; Shahrokhi, M.; Raeisi, M.; Zhuang, X.; Pereira, L. F. C.; Rabczuk, T. *Carbon* **2019**, *149*, 733.
- [93] Qin, Z.; Qin, G.; Zuo, X.; Xiong, Z.; Hu, M. *Nanoscale* **2017**, *9*, 4295.
- [94] Gao, Y.; Liu, Q.; Xu, B. *ACS Nano* **2016**, *10*, 5431.
- [95] Zou, J.; Lange, X.; Richardson, C. J. *Appl. Phys.* **2006**, *100*, 104309.
- [96] Liang, T.; Zhang, P.; Yuan, P.; Zhai, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 21151.
- [97] Jing, Y.; Hu, M.; Guo, L. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 153518.
- [98] Mortazavi, B.; Podryabinkin, E. V.; Roche, S.; Rabczuk, T.; Zhuang, X.; Shapeev, A. V. *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 2359.
- [99] Kim, K.; He, J.; Ganeshan, B.; Liu, J. *J. Appl. Phys.* **2018**, *124*, 055104.
- [100] Pei, Q. X.; Zhang, X.; Ding, Z.; Zhang, Y. Y.; Zhang, Y. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 17180.
- [101] Ren, K.; Liu, X.; Chen, S.; Cheng, Y.; Tang, W.; Zhang, G. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2004003.
- [102] Vaziri, S.; Yalon, E.; Munoz Rojo, M.; Suryavanshi, S. V.; Zhang, H.; McClellan, C. J.; Bailey, C. S.; Smithe, K. K. H.; Gabourie, A. J.; Chen, V.; Deshmukh, S.; Bendersky, L.; Davydov, A. V.; Pop, E. *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaax1325.
- [103] Kim, S. E.; Mujid, F.; Rai, A.; Eriksson, F.; Suh, J.; Poddar, P.; Ray, A.; Park, C.; Fransson, E.; Zhong, Y.; Muller, D. A.; Erhart, P.; Cahill, D. G.; Park, J. *Nature* **2021**, *597*, 660.
- [104] Chen, Y.; Zhang, Y.; Cai, K.; Jiang, J.; Zheng, J.-C.; Zhao, J.; Wei, N. *Carbon* **2017**, *117*, 399.
- [105] Qian, X.; Gu, X.; Dresselhaus, M. S.; Yang, R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4744.
- [106] Wei, Z.; Yang, F.; Bi, K.; Yang, J.; Chen, Y. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 1447.
- [107] Kang, J. S.; Ke, M.; Hu, Y. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 1431.
- [108] Feng, T.; O'Hara, A.; Pantelides, S. T. *Nano Energy* **2020**, *75*, 104916.
- [109] Feng, T.; Lindsay, L.; Ruan, X. *Phys. Rev. B* **2017**, *96*, 161201.
- [110] Zhu, G.; Liu, J.; Zheng, Q.; Zhang, R.; Li, D.; Banerjee, D.; Cahill, D. G. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13211.
- [111] Wan, C.; Gu, X.; Dang, F.; Itoh, T.; Wang, Y.; Sasaki, H.; Kondo, M.; Koga, K.; Yabuki, K.; Snyder, G. J.; Yang, R.; Koumoto, K. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 622.
- [112] Xiong, F.; Wang, H.; Liu, X.; Sun, J.; Brongersma, M.; Pop, E.; Cui, Y. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 6777.
- [113] Seol, J. H.; Jo, I.; Moore, A. L.; Lindsay, L.; Aitken, Z. H.; Pettes, M. T.; Li, X.; Yao, Z.; Huang, R.; Broido, D. *Science* **2010**, *328*, 213.
- [114] Yang, J.; Ziade, E.; Maragliano, C.; Crowder, R.; Wang, X.; Stefanich, M.; Chiesa, M.; Swan, A. K.; Schmidt, A. J. *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, 023515.
- [115] Taube, A.; Judek, J.; Łapińska, A.; Zdrojek, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 5061.
- [116] Wei, Z.; Yang, J.; Bi, K.; Chen, Y. *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, 153503.
- [117] Ong, Z.-Y.; Pop, E. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 075471.
- [118] Chen, J.; Zhang, G.; Li, B. *Nanoscale* **2013**, *5*, 532.

(Cheng, F.)