

单根单壁碳纳米管导热系数随长度 变化尺度效应的实验和理论^{*}

王照亮¹⁾ 梁金国¹⁾ 唐大伟^{2)†} Y. T. Zhu³⁾

1) 中国石油大学(华东)储运学院, 东营 257061)

2) 中国科学院工程热物理研究所, 北京 100080)

3) Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico 87545, USA)

(2007 年 9 月 10 日收到, 2007 年 11 月 20 日收到修改稿)

考虑纳米碳管与基体之间的热损失, 采用四焊盘- 3ω 法测量了室温下基体表面不同长度单根单壁碳纳米管 (SWNT) 的导热系数. SWNT 的导热系数在测试长度范围 (0.5—7 μm) 内随长度的增大而增大, 增加的幅度逐渐减小. 考虑二阶 3-声子过程的影响, 采用改进的 WV 模型预测了 SWNT 导热系数随长度的变化规律. 理论预测的声子平均自由程 ~ 175 nm. 导热系数的测量结果与室温下不同长度 SWNT 的实验结果相吻合. 理论预测结果与实验结果均说明 SWNT 导热系数随长度变化具有尺度效应.

关键词: 3ω 法, 单壁碳纳米管, 导热系数, 二阶 3-声子过程

PACC: 0720, 4450, 6500, 6670

1. 引言

与纳米线不同, 碳纳米管 (CNT) 由于其特有的晶格结构, 内部的边界散射作用比较微弱, 因此具有很高的导热系数和特殊的导电性能, 是研究量子导热现象的理想系统. 由于测试技术和超长单根 CNT 合成的困难, 目前只有采用热导法^[1]、微型纳米传感器^[2]和 3ω 技术^[3-5]研究了多壁碳纳米管 (MWNTs) 或 SWNTs 的热导率随温度和直径的变化特性, 还没有研究单根 SWNT 随长度变化的尺度效应. 最近的理论研究结果表明^[6], 由于长波长声子散射的影响, 在一定长度范围内, 室温下单根碳纳米管的导热系数随长度的增加而增大. 随着单壁碳纳米管合成技术的改进和发展, 已经在基体表面合成长度为 4 cm、直径为 1.9 nm 的超长单根单壁碳纳米管^[7]. 因此, 有必要研究不同长度单壁碳纳米管的热输运特性和测量热物性参数. 本文考虑纳米线与基体之间由于线接触引起的散热, 导出了三次谐波与电流、接触热阻等参数的关系. 采用四焊盘- 3ω 法测量了基体表面不同长度的单根 SWNT 的导热系数.

目前对 CNT 导热系数的理论预测主要有三种方法^[8]: MD 模拟, 求解 Boltzmann 输运方程 (BTE) 和分析模型^[9]. 由于势能函数的选取比较困难, MD 模拟的结果差别比较大, MD 模拟的 CNT 长度一般小于几十纳米^[10, 11]. 模拟的 CNT 导热系数随直径的变化规律一般能取得比较一致的结果, 但随长度变化尚没有取得满意的结果. Maruyama 的理论研究表明^[12], CNT 内沿轴向的声子平均自由程的可能范围为 100 nm—1 μm , 长度小于几 μm 的 CNT 的导热系数可能会表现出弹性热输运的特性, 因此 CNT 的导热系数可能与长度有关系. 由于模拟区域的尺度限制了低频晶格振动模式, Yao 等^[13]采用 MD 模拟的 CNT 导热系数随长度无限增大. Mingo 等^[6]通过求解 BP 传输方程并考虑二阶 3-声子过程的影响, 理论分析了 SWNT 导热系数随温度和长度以及直径的变化规律. 分析模型尽管也做了很多类似的假设, 但是只要选取合适的声子扩散弛豫时间计算模型, 可以比较好的模拟 CNT 导热系数随长度的变化规律. 本文将二阶 3-声子过程引入 WV 分析模型, 从理论上预测了 SWNT 晶格导热系数的长度效应, 与室温下的实验结果进行了比较.

^{*} 中国科学院“百人计划”和国家自然科学基金项目(批准号: 50376066)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: dwtang@mail.etp.ac.cn

2. 实验研究

2.1. 测量原理

对于在真空中悬空的碳纳米管,由于交流加热作用产生的三次谐波幅值与交流电流的三次方之间满足直线关系,进而可以确定碳纳米管的导热系数.对于附着在基体表面的单根碳纳米纤维,纳米线与基体之间的作用力是由二者之间的 Van der Waals 相互作用能引起的^[14],与悬空状态相比,纳米管的边界条件发生了变化,需要新的边界条件下重新求解描述沿轴向的导热方程.因此,在理论分析的基础上,有可能利用 3ω 方法测量附着在基体表面上的单根碳纳米管的导热系数.

目前有关单根 SWNT 热输运特性的研究很少.在最近利用热导技术测量单根悬空的 SWNT 导热系数的过程中^[15,16],利用测量的电压和电流之间的关系并结合沿长度方向描述焦耳热扩散的导热方程得到了导热系数,测量结果与理论分析结果比较接近.这也说明了,沿单根 SWNT 管长方向的热迁移过程可以近似用导热方程描述.对于在真空中与基体进行线接触的单根 SWNT,两端施加交流电流加热时,沿管长方向的热扩散方程为

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{I_1^2 \sin^2(\omega t)}{LS} (R_0 + R'\theta) - \frac{\theta}{LSR_c} \quad (1)$$

其中, ρ , c 和 λ 分别为纳米管密度、比热和导热系数; θ 为局部温升; t 为时间; y 为沿纳米管轴向坐标; I_1 和 ω 分别为交流电流的有效值和角频率; L , S , R_0 , R' 和 R_c 分别为 SWNT 的长度、截面积、冷态电阻、电阻温度系数和与基体的线接触热阻.

与真空中处于悬空状态的线材料类似,由于两端 Au 焊盘的尺度远大于 SWNT 的直径,上述方程仍满足两端等温的边界条件.由于上述方程的封闭解比较复杂,同时考虑到沿长度为微米量级 SWNT 管长方向的热扩散特征时间很小,测量频率 ω 比较低时,与求解悬空状态导热方程的方法^[5]类似,可采用动量定理和 Fourier 变换得到该方程的温度波动级数解.考虑到 3ω 谐波与温度波动的关系,得到谐波 $U_{3\omega}$ 与 SWNT 导热系数 λ 等参数之间的关系:

$$U_{3\omega} = \frac{4I_1^3 R R' L}{\pi^4 \lambda S + L/\pi^2 R_c} \quad (2)$$

其中, $R = R_0(1 + \alpha_{CR}\theta)$ 为 SWNT 的热态电阻.显然,

与真空中悬空状态的 3ω 测试原理类似,附着在基体表面的 SWNT 两端的 3ω 谐波与电流之间仍然满足三次方关系,但是由于存在对于基体的热损失而使平均温升和 3ω 谐波的幅值变小.

2.2. SWNT 试样制备与微电极加工

为了有利于 SWNT 的生长、防止漏电和降低与基体表面之间的接触热阻,首先在厚度为 $500 \mu\text{m}$ 的 Si 基体上采用高温氧化法沉积厚度为 50 nm 的 SiO_2 , 然后在其上采用文献 [7] 中描述的工艺制备长度为 5 mm 的单根超长 SWNT. 图 1 为所制备的 SWNT 的扫描电子显微镜 (SEM) 图片.



图 1 SWNT 的 SEM 图像

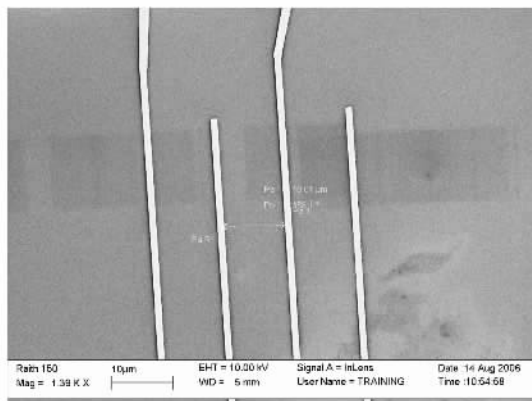


图 2 四电极结构 SEM 图像

由于电极处的接触电阻过大或接触状态不好可能会在 3ω 谐波信号中引入虚假信号,因此采用离子束聚焦工艺首先沉积一层厚度 $2\text{—}3 \text{ nm}$ 的 Ni 覆盖 SWNT,然后在其上再沉积宽度为 $1 \mu\text{m}$,厚度为 200 nm ,长度约为 1 mm 的 Au 焊盘,以尽可能消除焊盘与 SWNT 接触处的空隙,降低接触电阻.沿长度为 5 mm 的 SWNT 管长方向,按照间距由小到大的顺序制备若干组四电极结构.采用 SET 测量三个 SWNT 试

样的长度分别为 509.8 nm、4.919 μm 和 6.941 μm ，对应的 SEM 图片见图 2。采用原子力显微镜测量的 SWNT 直径为 1.9 nm。

2.3. 实验系统和实验条件

图 3 为四焊盘-3 ω 实验系统图。由于实验中最大长度 SWNT 的电阻可达几百 k Ω ，外界比较强的静电场作用或瞬间比较大的电流就可以击穿 SWNT，因此应把 SWNT 试样放置在一个具有比较好静电屏蔽功能的真空腔中测量，真空度保持在 0.15 Pa，同时要求电流小于几 μA 。为了比较准确测量 SWNT 两端的 1 ω 交流电压和电流，在电路中串联一个电阻温度系数可以忽略、阻值为几 k Ω 的定值电阻，通过测量该电阻两端的 1 ω 电压就可以确定电路中的电流和 SWNT 两端的电压和电阻。在保证同轴电缆和测试电路同时物理供地的前提下，并尽可能减小电路其他模块的信号干扰，可以直接在低频下测量 SWNT 两端的三次谐波。

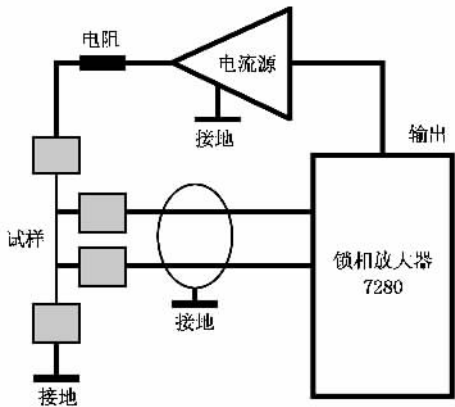


图 3 用于 SWNT 测量的 3 ω 实验系统

理论计算表明，对于 SWNT，沿管长的导热系数比较大， L 比较小，采用交流加热时沿管长的特征热迁移时间很小（ $\sim 10^{-9}\text{s}$ ），为了尽可能降低测试系统和试样结构本身可能产生的寄生电感和电容的影响，有必要采用尽可能低的测试频率，同时也可以满足 (1) 和 (2) 式的假设条件。图 4 为在长度为 4.919 μm SWNT 的试样上测试的 $U_{3\omega}$ 与频率的关系曲线。在 28.5—31.5 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内测量不同长度 SWNT 的电阻，得到该温度范围内的平均相对电阻温度系数为 $-2.53 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。

2.4. 实验结果和分析

在交流电流信号频率为 400 Hz 时，图 5 给出了

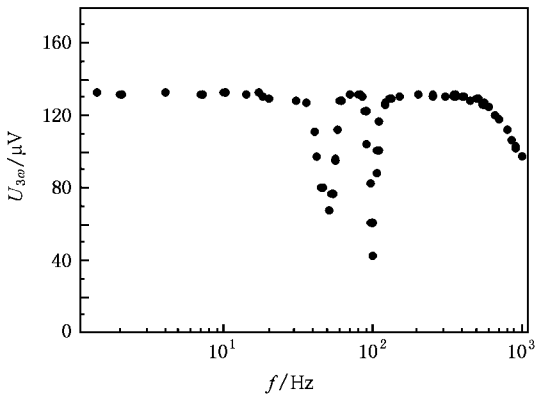


图 4 SWNT 三次谐波随频率变化的测量结果

对三个不同长度的 SWNT 测量所得到的三次谐波 $U_{3\omega}$ 和电流 I_1 的关系，可以发现，对于附着在基体表面的单根 SWNT，考虑其与基体的线接触热阻，在双对数坐标中，测量得到的 $U_{3\omega}$ 的对数与 I_1 的对数之间近似满足线性关系，其斜率分别为 2.908（6.941 μm ）、2.89（4.919 μm ）和 2.723（0.509 μm ），同时得到对应的三个不同长度的 SWNT 的导热系数如图 6 所示。本文的测量结果比文献 [15] 的测量结果偏小，与文献 [16] 的结果接近，这些差别主要是 SWNT 的结构造成的。根据弹性变形理论和纳米线与固体接触面之间接触热阻的计算方法 [14]，可以近似计算单根 SWNT 与 SiO_2 表面之间长度为 1 μm 的接触热阻为 $3.63 \times 10^6 \text{ K} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{W}^{-1}$ 。根据平均温升，不同长度 SWNT 通过线接触面的散热量约占总输入加热量的 30%—40%。因此在新的边界条件下利用理论公式拟合导热系数必须要考虑通过基体表面的热损失。目前还很难对电极和 SWNT 之间的接触热阻进行定量描述，与两焊盘-3 ω 法相比，四焊盘-3 ω 法可以有效降低电极与 SWNT 之间的接触电阻和接触热阻 [41]。此外，由于加热功率很小，实验中 SWNT 的温升只有 1 K 左右，通过电极处的散热可以忽略。SWNT 导热系数测量的不确定度主要与 SWNT 直径、长度、电阻温度系数、三次谐波电压以及线接触热阻的估算等因素有关，估算对应的不确定度分别为 7%、3%、3.5%、2% 和 10%，总的 uncertainty 约为 $\pm 13.2\%$ 。

3. 理论预测

根据目前理论研究的初步结果 [6—13]，SWNT 的

力、电、磁和热学特性出现反常现象的主要原因有表面效应、量子尺度效应和宏观量子隧道效应. 固体中晶格振动的能量量子称为声子, 晶格热传导可以看作声子扩散的结果. SWNT 的长径比很大, 声子平均自由程远大于 SWNT 的直径, 因此沿长度方向的能量输运强度远大于沿径向的过程. 本实验合成的 SWNT 为半导体型, 能量输运以声子扩散为主, 忽略电子对能量输运的贡献, 下面仅研究 SWNT 导热系数随长度变化的量子尺度效应.

3.1. 声子导热理论模型

根据 WV 模型, SWNT 总的导热系数是所有波矢和所有振动模声子对应的晶格导热系数的总和^[9]:

$$\lambda = \sum_k \sum_p \lambda(k, p) \\ = \sum_k \sum_p \alpha(k, p) v^2(k, p) \tau_{\text{wv}}(k, p), \quad (3)$$

其中, k 为声子振动波矢; p 表示对应于不同声学模式的参数(剪波模式, 纵波模式和扭波模式); C 为比热; v 为声子群速度; τ_{wv} 为 WV 模型的声子弛豫时间.

由于单位体积的声子内能是其中声子数与单个声子能量的乘积, 由此可得到声子体积比热为

$$\alpha(k, p) = \frac{k_B x^2 \exp(x)}{V [\exp(x) - 1]^2}, \quad (4)$$

每个声学模式的声子群速度可由声子频率的微分得到

$$v(k, p) = d\omega(k, p)/dk, \quad (5)$$

其中, V 为 CNT 体积; x 为无量纲声子能量; 声子频率 $\omega(k, p)$ 由声子色散关系曲线得到. 忽略 SWNT 内点缺陷引起的散射和光学声子模式的影响, 声子弛豫时间可表示为

$$\tau_{\text{wv}}^{-1} = \tau_{1,U}^{-1} + \tau_{\text{BC}}^{-1}. \quad (6)$$

3.2. 改进的 WV 模型

上述 WV 模型的声子弛豫时间仅仅考虑了一阶 3-声子过程, 预测的 SWNT 的导热系数随长度增大而发散, 结果是不合理的. 此外没有考虑声子简谐振动过程(N 过程)在能量输运过程中的作用. 所谓二阶 3-声子过程就是两个不同频率的声子碰撞形成一个中间频率的声子, 然后该声子又分裂为两个不同频率的声子. 二阶 3-声子过程是典型的声子非简谐振动过程, 过程特性受长度变化的制约. 为此, 把声子弛豫时间表示为

$$\tau = \tau_c(1 + \beta/\tau_N), \quad (7)$$

$$\tau_c^{-1} = \tau_{1,U}^{-1} + \tau_{2,U}^{-1} + \tau_{\text{BC}}^{-1} + \tau_N^{-1}. \quad (8)$$

一阶 3-声子过程声子弛豫时间:

$$\tau_{1,U}^{-1} = A\omega^2 T/T_0, \quad (9)$$

二阶 3-声子过程声子弛豫时间:

$$\tau_{2,U}^{-1} = \frac{32}{27} \gamma^4 (T/T_0)^2 \omega_b, \quad (10)$$

其中, 对于 3-声子过程, $A = 4\pi a \gamma^2/v$; $T_0 = Mv^2/k_B$ 是 SWNT 的特征温度; a^3 是原子体积; M 是原子量; γ 是 Grüneisen 数. ω_b 为区域边界声子频率, 由于二阶 3-声子过程在低频下起明显作用, 引入该过程就避免了导热系数随长度变化的奇性.

由于系统边界的影响比较复杂, 目前已经提出了几个不同的计算边界散射的公式. 本文采用以下公式计算边界散射弛豫时间:

$$\tau_{\text{BC}}^{-1} = v(k, p) (1 - s) L(k), \quad (11)$$

其中, s 表示在边界上发生散射的声子份额, 一般作为一个重要的可调参数; $L(k)$ 表示声子在两个边界之间能够迁移的最大距离.

4. 实验和理论结果对比

图 6 所示为室温下 SWNT 导热系数随长度变化的实验和理论预测结果对比. 可见, 虽然测量结果和理论预测结果在导热系数的大小上有差别, 采用四焊盘- 3ω 法的测量结果与考虑二阶 3-声子过程的 WV 模型的预测结果在 SWNT 导热系数随长度变化的趋势上是一致的. 此外, 理论预测结果的大小与边界散射的声子份额 s 和 Grüneisen 数 γ 有很大关系. 通过拟合, $s = 0.98$ 和 $\gamma = 1.7$ 时修正的 WV 模型的预测结果与本文的实验结果吻合较好, 但都大于 MD 方法的预测结果. 利用(3)式可以计算 SWNT 声子平均自由程为 175 nm. 与文献[15]中给出的室温下单根 SWNT 的声子平均自由程 $l \sim 0.375 \mu\text{m}$ 和文献[16]中 $l \sim 0.5 \mu\text{m}$ 接近. 由图 5 中三个不同长度 SWNT 对应曲线的斜率发现, 长度越长, 测量的三次谐波与电流之间的关系与(2)式预测的三次方关系越接近. 同时也说明, SWNT 的长度比声子平均自由程越大, 沿长度方向的热输运机理与热扩散方程吻合越好, SWNT 的长度与声子平均自由程越接近或比其越小, 沿长度方向声子所受的约束作用越强, 热输运机理与热扩散作用偏离越大. 因此, 对于本研究采用的 SWNT 试样, 在测试的长度范围内, 导热系数随长度的变化表现出一定的微尺度效应.

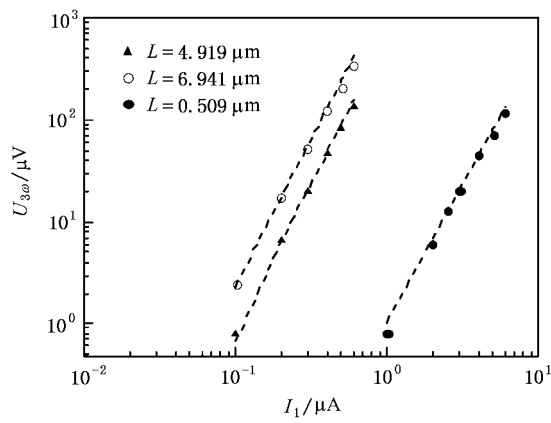


图 5 三次谐波与电流关系的测量结果图

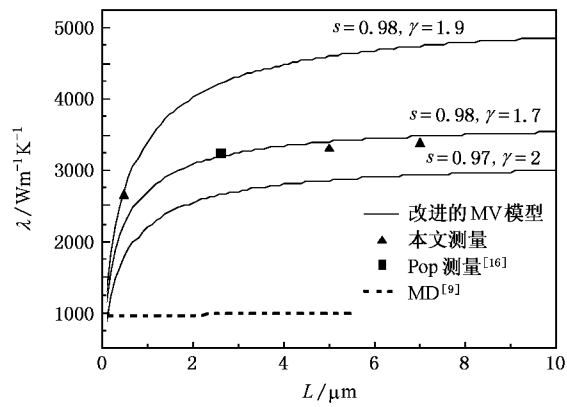


图 6 室温下 SWNT 导热系数随长度变化的实验和理论预测结果对比

5. 结 论

利用四焊盘- 3ω 法测量了不同长度单根 SWNT 的导热系数,在长度为 $0.5\text{--}7\text{ }\mu\text{m}$ 内,观察到室温下导热系数随长度的增加而增大,长度比声子平均自由程越大,导热系数增加的幅度越小,说明 SWNT 导

热系数随长度变化具有尺度效应.长度大于声子平均自由程轴向的热输运具有热扩散特性,可用一维热扩散方程描述轴向热输运过程.采用 WV 模型并考虑二阶 3-声子过程的影响,理论预测了 SWNT 导热系数随长度的变化.理论预测结果与实验结果均说明 SWNT 导热系数随长度变化具有尺度效应.

[1] Kim P , Shi L , Majumdar A , McEuen P 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 215502

[2] Fujii M , Zhang X , Xie H , Ago H , Takahashi K , Ikuta T , Abe H , Shimizu T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 065502

[3] Choi T Y , Poulidakos D 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 013108

[4] Choi T Y , Poulidakos D , Tharian J , Sennhauser 2006 *Nanoletters* **6** 1589

[5] Yi W , Lu L , Dian Z , Pan Z , Xie S 1999 *Phys. Rev. B* **59** R9015

[6] Mingo N , Broido D A 2005 *Nano Letters* **5** 1221

[7] Zheng L X , O 'Connell M J , Doorn 2004 *Nature Mater.* **3** 673

[8] Cahill D G , Ford W K , Goodson K E , Mahan G D , Majumdar A 2003 *Appl. Phys. Rev.* **93** 793

[9] Chantrenne P , Barrat J L 2004 *Superlattice and Microstructures* **35** 173

[10] Rafii-Tabar H 2004 *Physics Reports* **390** 235

[11] Bao W X , Zhu C C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3552 (in Chinese)
[保文星、朱长纯 2006 物理学报 **55** 3552]

[12] Maruyama S 2002 *Physica B* **323** 193

[13] Yao Z , Wang J S , Li B W 2005 *Phys. Rev. B* **71** 085417

[14] Yu C , Saha S , Zhou J , Shi L 2006 *J. Heat. Transfer* **128** 234

[15] Yu C , Shi L , Yao Z , Li D , Majumdar A 2005 *Nano Letters* **5** 1842

[16] Pop E , Mann D , Wang Q , Goodson K , Dai H 2006 *Nano Letters* **6** 96

Experimental and theoretical study of the length-dependent thermal conductivity of individual single-walled carbon nanotubes^{*}

Wang Zhao-Liang¹⁾ Liang Jin-Guo¹⁾ Tang Da-Wei^{2)†} Y. T. Zhu³⁾

¹⁾ *Institute of Storage and Transportation, Petroleum University of China (Huadong), Dongying 257061, China*

²⁾ *Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

³⁾ *Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico 87545, USA*

(Received 10 September 2007; revised manuscript received 20 November 2007)

Abstract

We report measurements on the length-dependent thermal conductivity of individual single-walled carbon nanotubes (SWNTs) on a substrate using a four-pad 3ω method with the consideration of heat loss between the sample and substrate. An increase in thermal conductivity with length (0.5—7 μm) was observed at room temperature. The length-dependence of thermal conductivity was theoretically predicted by the modified WV model with consideration of second order -3-phonon process. The predicted phonon mean free path is about 175 nm. Both the measurement and the prediction show the scale effect of the length on the thermal conductivity of SWNTs.

Keywords: 3ω method, single-walled carbon nanotube, thermal conductivity, second order-3-phonon process

PACC: 0720, 4450, 6500, 6670

^{*} Project supported by One Hundred Person Project of the Chinese Academy of Sciences and the National Natural Science of Foundation of China (Grant No. 50376066).

[†] Corresponding author. E-mail: dwtang@mail.etp.ac.cn