

碳纳米管的热导率 :从弹道到扩散输运^{*}

侯泉文 曹炳阳[†] 过增元

(清华大学航天航空学院,热科学与动力工程教育部重点实验室,北京 100084)

(2008 年 10 月 27 日收到,2008 年 11 月 27 日收到修改稿)

采用非平衡分子动力学方法研究了 300 K 和 1000 K 时(5,5)碳纳米管热导率随长度的变化.在室温下,碳纳米管长度小于 40 nm 时热导率与长度呈线性关系,此时导热处于弹道输运阶段,单位面积弹道热导为 $5.88 \times 10^9 \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-1}$.随着碳纳米管长度的增加,其热导率逐渐增加,但增加速度随长度逐渐减小,此时导热处于弹道—扩散输运阶段,并随长度的增加从以弹道输运为主向以扩散输运为主转变.长度大于 10 μm 时由于弹道输运可以忽略,导热近似达到完全扩散输运.模拟发现碳纳米管热导率随长度变化的幂指数随着碳纳米管长度的增加而成衰减指数的规律减小,与理想一维材料不同,在热力学极限下碳纳米管导热会出现完全扩散输运,其热导率将收敛到有限值.

关键词:碳纳米管,热导率,弹道输运,低维导热

PACC:6670,6185,6148

1. 引 言

碳纳米管是目前可人工制备的一种低维材料,由于其特殊的低维结构而表现出许多独特的力学、电学、光学和热学性质,在信息、生物、电子、航空等多个领域有重要的应用前景^[1],已成为纳米科学和技术的国际研究热点.由于碳纳米管具有高热导率和单向导热的热学性质,它可以作为复合材料的添加剂来提高材料的热学和力学性能^[2,3],制备纳米流体来提高流体的导热性能^[4],对材料进行表面修饰以强化相变和对流换热等^[5].在这些应用中,迫切需要深入了解碳纳米管的导热性质和规律.

近几年来,不同的学者已采用实验测量^[6-9]、晶格动力学理论^[10-12]和分子动力学(MD)模拟^[13-21]等方法对碳纳米管的导热性质进行了研究. Kim 等^[6]和 Fujii 等^[7]测量了单根多壁碳纳米管的热导率, Yu 等^[8]和 Pop 等^[9]测量了单根单壁碳纳米管的热导率,发现室温下碳纳米管的热导率高达几千 $\text{Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$.由于实验测量技术的实际困难和纳米尺度下难以避免的误差,目前还缺少系统、确定的研究结果.文献 10—12 利用 Boltzmann 输运方程计算了碳纳米管热导率,主要侧重于定性研究和对物理机理

的探讨,研究中碳原子振动参数有赖于选取石墨的参数值.文献 13—21 通过分子动力学模拟研究了各种因素对碳纳米管热导率的影响,由于分子动力学模拟既能得到碳纳米管的微观导热信息,又能得到其宏观导热性质,人们对碳纳米管的导热性质的研究得以不断深入.但总的看来,理论和实验研究给出的碳纳米管的热导率在定量上具有很大的差别,不同研究者往往给出不同的结果,目前对于碳纳米管导热性质和规律的定量研究仍很缺乏.

最受关注的关键问题之一是碳纳米管导热性质的长度依赖性.碳纳米管的声子平均自由程很长(为 0.5 μm 左右^[9]),当声子平均自由程与碳纳米管长度相近时,碳纳米管的热导率会表现出明显的尺寸效应.而低维导热理论指出,在热力学极限下一维原子链的热导率与长度成指数关系,即

$$\lambda = \lambda_0 L^\alpha, \quad (1)$$

通常指数 α 为 2/5 或 1/3^[22].对于碳纳米管, Mingo 等^[11]和 Wang 等^[23]分别基于 Boltzmann 方程和 Landau 输运理论研究了热导率的尺寸效应,发现碳纳米管长度增加,其热导率增大. Shiomi 等^[24]和 Maruyama^[25]通过对不同长度碳纳米管的导热进行分子动力学模拟,发现碳纳米管的热导率随长度成指数规律变化. Wang 等^[26,27]在对不同长度的碳纳米

^{*} 国家自然科学基金(批准号:50606018)与清华信息科学与技术国家实验室学科交叉基金资助的课题.

[†] E-mail: caobyl@tsinghua.edu.cn

管热导率的测量中,观测到了碳纳米管热导率随长度增加的尺寸效应. Chang 等^[28]则通过改变碳纳米管的有效长度,实验研究了碳纳米管中的非傅里叶导热,也发现热导率随长度成指数关系. 大多数研究者的研究表明碳纳米管结构因与一维原子链相近,其热导率随长度呈指数规律发散^[17],也有研究者认为碳纳米管导热可达到完全扩散运输,热导率将收敛到有限值^[11].

本文采用分子动力学模拟研究了 300 K 和 1000 K 时不同长度的 (5, 5) 碳纳米管的导热,旨在研究碳纳米管热导率随长度的变化规律及其运输机理. 研究发现:室温下,当碳纳米管长度很短时,热导率与长度成正比,体现了弹道运输的特点. 随着碳纳米管长度的增加,碳纳米管的导热从弹道运输向扩散运输转变,热导率对长度的依赖性逐渐减小. 在热力学极限下,碳纳米管存在有限的热导率.

2. 分子动力学模拟

本文采取非平衡分子动力学方法模拟计算碳纳米管的热导率. 模拟系统如图 1 所示. 沿轴向将碳纳米管分成 N 份, 分别在第 1 段和第 $1 + N/2$ 段采用 Nose-Hoover 热浴使其分别处于固定温度 $T_L = T_0 - \delta T$ 和 $T_H = T_0 + \delta T$, 其中 T_0 为系统平均温度, δT 为热浴温度与平均温度的差值. 根据不同的模拟条

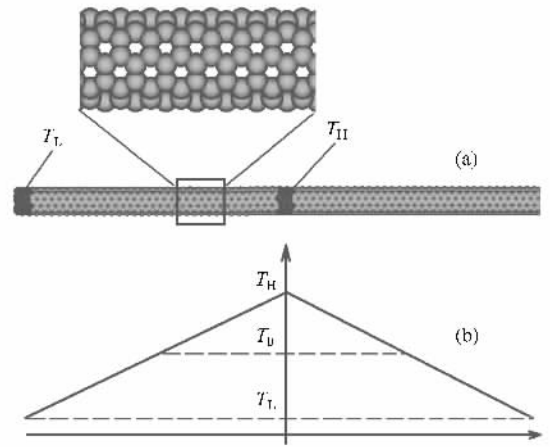


图 1 模拟系统结构(a)及温度分布(b)示意图

件 δT 取值为 15 K 到 50 K. 碳纳米管轴向方向采用周期性边界条件.

碳碳原子间采用 Brenner 势能函数^[29], 即

$$E_b = \sum_i \sum_{j>i} f_{ij}(r_{ij}) [V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij})] \quad (2)$$

其中, E_b 为系统的总势能, V_R 和 V_A 分别为排斥势和吸引势, 它们都具有两体势的形式,

$$V_R(r) = A_1 e^{-\eta_1 r}, \quad (3)$$

$$V_A(r) = A_2 e^{-\eta_2 r}. \quad (4)$$

其中, A_1, A_2, η_1 和 η_2 为势能参数. f_{ij} 为势能截断函数, 将共价键作用限制在两个截断半径之间,

$$f_{ij}(r) = \begin{cases} 1, & r < R^{(1)}, \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\frac{\pi(r - R^{(1)})}{R^{(2)} - R^{(1)}} \right) \right], & R^{(1)} < r < R^{(2)}, \\ 0, & r > R^{(2)}, \end{cases} \quad (5)$$

\bar{B}_{ij} 表示多体作用系数, 其与原子间的键角有关.

模拟中碳碳原子间键长为 $a_{cc} = 1.44 \text{ \AA}$. 碳纳米管横截面为环形, 壁厚为 $\delta = 3.4 \text{ \AA}$, 故横截面积为 $S = 2\pi R\delta$, 其中 $R = 0.34 \text{ nm}$ 为碳纳米管半径. 运动方程采用 Leap-Frog 格式进行积分, 积分步长 $dt = 0.5 \text{ fs}$. 初始 50000 步使整个系统平衡到平均温度, 然后对高温段和低温段施加 450000 步热浴, 使系统达到稳态导热. 其后约 3000000 步对系统进行统计平均, 得到系统的温度分布和热流密度, 并用 Fourier 导热定律计算热导率, 即

$$\lambda = -\frac{q}{\nabla T}, \quad (6)$$

其中, λ 为热导率, q 为热流密度, ∇T 为温度梯度.

3. 结果与讨论

3.1. 热导率

平均温度为 300 K 和 1000 K 时, 长度为 125 nm 的 (5, 5) 碳纳米管的温度分布如图 2 所示. 在热浴区域附近, 由于热浴声子与系统内部声子的不匹配, 系统温度分布存在温度的跳跃, 而系统中间段温度近似成线性分布. 模拟中取中间线性温度分布段拟合计算温度梯度. 比较 300 K 和 1000 K 的温度分布可

以看出,高温时边界处温度跳跃减小,这主要是因为高温时,声子平均自由程减小,使得系统可以在更小的尺度内达到温度平衡,从而减小温度跳跃。

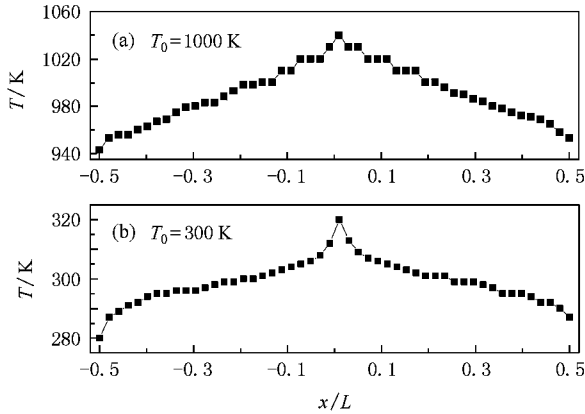


图2 平均温度 1000 K (a) 和 300 K (b) 时碳纳米管的温度分布 ($L = 125 \text{ nm}$)

计算得到 (5,5) 碳纳米管热导率随长度的变化如图 3 所示。300 K 时,长度为 6 nm 的碳纳米管热导率为 $34 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$,随着长度的增加,热导率增加,长度为 100 nm 时,碳纳米管热导率增加到 $360 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。1000 K 时,碳纳米管长度从 6 nm 增加到 100 nm 时,其热导率从 $28 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 增加为 $118 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。高温时,声子间散射的增强导致了热导率的降低。图 3 同时给出了 300 K 时 Shiomi 等^[24]的分子动力学模拟结果和 316 K 时 Mingo 等^[11]对 (10,0) 碳纳米管的声子 Boltzmann 输运方程 (BTE) 计算结果。为了能够直接比较,文献中的数据已转化为将碳纳米管横截面定义为厚度为 3.4 \AA 的环形的结果。尽管 Mingo 计算的 (10,0) 碳纳米管与本文模拟的 (5,5) 碳纳米管具有不同手性角,但是两者的管径比较接近: $R_{(5,5)} = 0.34 \text{ nm}$, $R_{(10,0)} = 0.39 \text{ nm}$ 。考虑到相同直径时,手性角对碳纳米管热导率的影响不大^[15],这种比较是合适的。从图 3 中可以看出,本文的模拟结果和文献^[11, 24]的结果都符合得比较好。

从图 3 中可以看到,随着碳纳米管长度的增加,其热导率逐渐增大,但增大速度逐渐减小,表现为热导率的长度依赖指数逐渐减小。室温下,碳纳米管长度小于 40 nm 时,热导率的长度依赖指数为 1 (即热导率和长度成线性),长度为 40—200 nm 时,热导率的长度依赖指数减小为 0.62,而长度为 200—3000 nm 时,指数仅为 0.26。碳纳米管热导率随长度的幂指数的变化表明了弹道运输和扩散运输相对强度的变化,是系统尺寸与声子平均自由程相近时

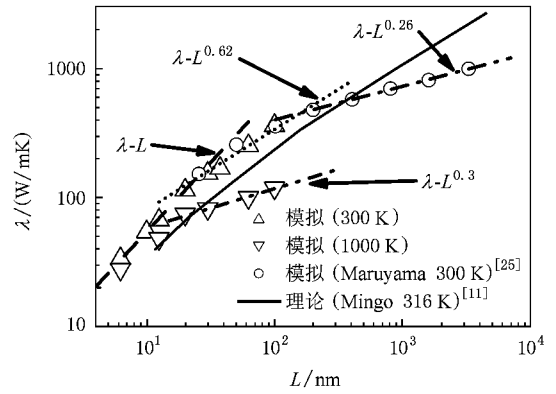


图3 (5,5) 碳纳米管的热导率随长度的变化

的表现,表明了声子 U 散射过程和界面散射过程的相对强弱。碳纳米管长度小于 40 nm 时,导热处于弹道运输阶段,随着长度的增加,扩散运输相对逐渐增强。

声子的平均自由程是理解碳纳米管热导率尺寸效应的重要信息。根据声子动力学理论,有

$$\lambda = Cvl, \quad (7)$$

其中, C 是单位体积的比热, v 是声子速度, l 为声子的平均自由程。根据 Matthiessen 法则,在只有声子间散射和边界散射时,声子的平均自由程可以写成如下形式:

$$l^{-1} = l_{p-p}^{-1} + 2L^{-1}, \quad (8)$$

其中 l_{p-p} 是声子 U 散射平均自由程, L 为系统尺度。图 4 给出了 300 K 时,根据 (7) 和 (8) 式预测的碳纳米管热导率随长度的变化。从图中可以看出,当平均自由程 l_{p-p} 为 60—100 nm 时,理论预测结果与分子动力学模拟结果在数值上比较接近。可以估计模拟中碳纳米管声子的平均自由程约为 80 nm。当碳纳米管长度很短、与声子的平均自由程相当时,声子以弹道运输为主导。碳纳米管长度逐渐增加时,声子的平均自由程小于碳纳米管长度,导热逐渐变为以扩散运输为主导。

3.2. 弹道运输

在 $T = 300 \text{ K}$, $L < 40 \text{ nm}$ 时,碳纳米管热导率与其长度成线性关系,表明此时声子处于弹道运输阶段。由模拟结果可以计算得到单位面积的弹道热导为 $\sigma = \lambda/L = 5.88 \times 10^9 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ 。根据 Landau 输运理论,弹道热导可以写成如下形式:

$$\sigma = \frac{1}{S} \sum_{n, v_n > 0} \int_0^\infty \frac{dk}{2\pi} \hbar \omega_n(k) \cdot v_n(k) \cdot \frac{\partial f}{\partial T}, \quad (9)$$

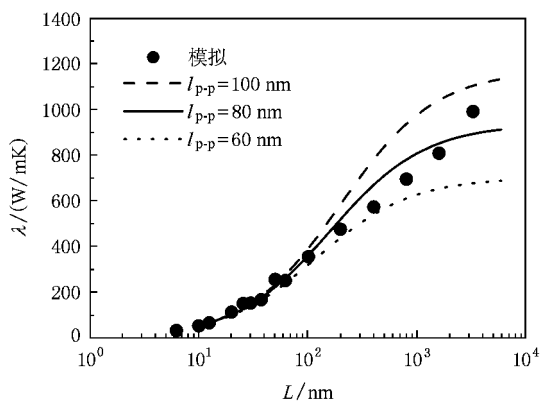


图4 热导率模拟结果与动力学模型预测结果比较

其中 k 为波矢, ω 为声子角频率, v 为群速度, f 为声子个数, T 为温度, n 表示不同的声子支. 如果只考虑碳纳米管中的 4 个声学声子支的贡献, 并注意 (9) 式中的求和只涉及群速度大于 0 的声子, 则上式可以简化为

$$\sigma = \frac{1}{2} \sum_{n=TA, LA, TW} \tilde{C}_n v_n, \quad (10)$$

其中, \tilde{C}_n 表示第 n 声子支对单位体积比热的总贡献, TA, LA, TW 分别表示声学横波、声学纵波和卷曲模式. 在分子动力学模拟中, 由于原子间满足经典牛顿力学规律, 每个振动模式的比热为 $3k_B$ (k_B 为 Boltzmann 常数). 在本文的模拟中, 单位体积的比热为 $C = 4.53 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$, 考虑到 (5.5) 碳纳米管总共有 20 个声子支, 在经典统计下, 每个声子支对比热的贡献相同, 因此 TA, LA 和 TW 模式对比热的贡献分别占总比热的 $1/10$, $1/20$ 和 $1/20$, 其中 TA 模式为两重简并的. 忽略管径对声速的影响, 取 3 种声学支的群速度分别为 $v_{TA} = 9.43 \text{ km/s}$, $v_{LA} = 20.35 \text{ km/s}$ 和 $v_{TW} = 15 \text{ km/s}$ ^[30], 将上述数据代入 (10) 式可以得到 $\sigma = 6.13 \times 10^9 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$, 这与本文分子动力学模拟得到的弹道热导非常接近 (相差 4.5%), 表明在 (5.5) 碳纳米管中声学声子对弹道运输有主要贡献, 而光学声子对弹道运输贡献很小.

3.3. 弹道—扩散运输

低维导热理论认为, 热力学极限下理想一维材料热导率与长度成幂指数关系, 即随着长度的增加, 热导率发散. 从声子动力学角度出发, 热导率对长度的幂指数大小意味着弹道运输和扩散运输的相对强弱. 对于完全的弹道运输, 幂指数为 1; 对于完全的扩散运输, 幂指数为 0. 图 3 也给出了不同温度不同

长度碳纳米管的热导率对长度的幂指数不同. 对于长度约为 100 nm 长的碳纳米管, 300 K 时幂指数 α 为 0.62, 而温度增加到 1000 K 时, α 减小为 0.3, 可见在高温下幂指数随长度增加而减小的速度加快. 这是因为高温时声子的平均自由程更短, 从而在相同的管长时声子的扩散运输占更大比重.

300 K 时, 幂指数随长度的变化如图 5 所示, 其中每个长度对应的幂指数是通过图 3 中相邻长度的 5 个模拟结果拟合得到的. 随着长度的增加, 幂指数 α 逐渐减小, 表明热导率随长度增加, 增加趋势减缓. 图中的实线是对幂指数 α 的拟合, 可以看出 α 近似与长度成衰减指数关系. 室温下, 当碳纳米管长度达到微米量级时, 幂指数 α 约为 0.2. 此时幂指数小于低维导热理论给出的预测值 $1/3$ 或 $2/5$. 当碳纳米管长度进一步增加时, 幂指数 α 会进一步减小. 碳纳米管热导率的长度依赖幂指数随长度增加而逐渐减小的现象是扩散运输相对弹道运输逐渐增强的结果.

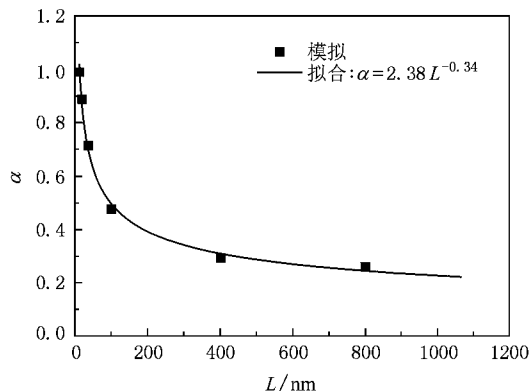


图5 热导率变化幂指数随长度的变化

3.4. 扩散运输

无论是增加温度还是增加长度, 碳纳米管的热导率随长度的变化幂指数都会持续减小, 直至趋近 0, 达到完全的扩散运输, 同时碳纳米管的热导率也将趋于有限值. 这与理想一维材料的热导率随长度的变化规律不同, 其原因是碳纳米管具有三维空间结构, 其原子可在三维空间运动, 尽管碳纳米管具有准一维结构, 但是其导热性质不能完全用一维导热理论来描述. 需要指出的是, 在以往的研究中, 部分研究者得到碳纳米管的热导率会像理想一维材料一样, 随长度成幂指数规律变化, 这主要是因为在这些研究中, 碳纳米管长度变化范围十分有限, 导致弹道

输运和扩散输运相对强弱变化不够明显,从而导致幂指数近似为定常值.

根据图 5 中幂指数的拟合曲线可知,在长度为无限长时碳纳米管才表现为完全的扩散输运,即此时热导率与长度无关.对(1)式求变分,得到

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \alpha \frac{\delta L}{L}. \quad (11)$$

可见,幂指数 α 表示长度加倍时碳纳米管的热导率与原热导率相比的相对增量.根据幂指数 α 的拟合公式 $\alpha = 2.38L^{-0.34}$ (L 单位为 nm),常温时(5,5)碳纳米管长度从 $1 \mu\text{m}$ 变到 $2 \mu\text{m}$ 时热导率变化约为 22.7%, $10 \mu\text{m}$ 长的碳纳米管长度加倍时热导率增加 10%, $100 \mu\text{m}$ 时变化仅为 4.7%.在实际应用和实验测量中,碳纳米管长度多为微米至厘米量级,由于长度大于 $10 \mu\text{m}$ 的碳纳米管的热导率受长度的影响已经很小,可以忽略弹道输运的影响,近似认为导热为完全扩散输运.

4. 结 论

本文利用分子动力学模拟研究了碳纳米管的热导率随长度的变化.室温下(5,5)碳纳米管长度小于 40 nm 时,热导率与长度成线性关系,导热体现出弹道输运的特点,声学声子对弹道输运起主要作用,单位面积弹道热导为 $5.88 \times 10^9 \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-1}$.随着碳纳米管长度的增加,导热体现为弹道-扩散输运的特征,其热导率逐渐增加,但增加速度随长度逐渐减小,表明声子从以弹道输运为主向以扩散输运为主的转变.模拟发现碳纳米管热导率随长度变化的幂指数随着碳纳米管长度的增加而成衰减指数的规律减小,与理想一维材料不同,在热力学极限下,碳纳米管导热会出现完全扩散输运,其热导率将收敛到有限值.室温下,长度大于 $10 \mu\text{m}$ 的(5,5)碳纳米管由于弹道输运可以忽略而近似达到完全扩散输运.

- [1] Baughman R H , Zakhidov A A , de Heer W A 2002 *Science* **297** 787
- [2] Nan C W , Shi Z , Lin Y 2003 *Chem. Phys. Lett.* **375** 666
- [3] Deng F , Zheng Q S , Wang L F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 021914
- [4] Eastman J A , Phillpot S R , Choi S U S , Koblinski P 2004 *Annu. Rev. Mater. Res.* **34** 219
- [5] Ujereh S , Fisher T , Mudawar I 2007 *Int. J. Heat Mass Transfer* **50** 4023
- [6] Kim P , Shi L , Majumdar A , McEuen P 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 215502
- [7] Fujii M , Zhang X , Xie H Q , Ago H , Takahashi K , Ikuta T , Abe H , Shimizu T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 065502
- [8] Yu C H , Shi L , Yao Z , Li D Y , Majumdar A 2005 *Nano Lett.* **5** 1842
- [9] Pop E , Mann D , Wang Q , Goodson K , Dai H J 2006 *Nano Lett.* **6** 96
- [10] Cao J X , Yan X , Xiao Y , Ding J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 73407
- [11] Mingo N , Broido D A 2005 *Nano Lett.* **5** 1221
- [12] Gu Y f , Chen Y F 2007 *Phys. Rev. B* **76** 134110
- [13] Berber S , Kwon Y K , Tomanek D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4613
- [14] Osman M A , Srivastava D 2001 *Nanotechnology* **12** 21
- [15] Grujicic M , Cao G , Gersten B 2004 *Mat. Sci. Eng. B-Solid* **107** 204
- [16] Moreland J F , Freund J B , Chen G 2004 *Microscale Therm. Eng.* **8** 61
- [17] Li B W , Wang J , Wang L , Zhang G 2005 *Chaos* **15** 15121
- [18] Zhang G , Li B W 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 114714
- [19] 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]
- [20] Pan R Q , Xu Z J , Zhu Z Y 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 1321
- [21] Lukes J , Hongliang Z 2007 *J. Heat Transf.* **129** 705
- [22] Lepri S , Livi R , Politi A 2003 *Physics Reports* **377** 1
- [23] Wang J , Wang J S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 111909
- [24] Shiomi J , Maruyama S 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 2005
- [25] Maruyama S 2002 *Physica B* **323** 193
- [26] Wang Z L , Guo L J , Tang D W , Zhu Y T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3391 (in Chinese) [王照亮、梁金国、唐大伟、Zhu Y T 2008 物理学报 **57** 3391]
- [27] Wang Z L , Tang D W , Li X B , Zheng X H , Zhang W G , Zheng L X , Zhu Y T , Jin A Z , Yang H F , Gu C Z 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 123119
- [28] Chang C W , Okawa D , Garcia H , Majumdar A , Zettl A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 075903
- [29] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458
- [30] Dresselhaus M S , Eklund P C 2000 *Adv. Phys.* **49** 705

Thermal conductivity of carbon nanotube : From ballistic to diffusive transport *

Hou Quan-Wen Cao Bing-Yang[†] Guo Zeng-Yuan

(Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education , School of Aerospace , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Received 27 October 2008 ; revised manuscript received 27 November 2008)

Abstract

Length dependence of the thermal conductivity of (5 , 5) carbon nanotube at 300 K and 1000 K is studied by nonequilibrium molecular dynamics simulations. At room temperature the thermal conductivity shows linear length dependence for the tube length less than 40 nm , which shows completely ballistic transport. The calculated ballistic thermal conductance per unit area is $5.88 \times 10^9 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$. The thermal conductivity increases with the increase of the nanotube length , but the increase rate decreases as the length increases. It shows that the phonon transport is in the ballistic-diffusive regime , and transits from ballistic to diffusive with increase of the tube length. The thermal conduction is close to completely diffusive transport and the ballistic transport can be ignored when the nanotube is longer than 10 μm . In the simulations , the power exponent of the thermal conductivity of carbon nanotube to the tube length decreases by decaying exponential function as the tube length increases. Different from one-dimensional material , in the thermodynamic limit , a completely diffusive transport will dominate the thermal transport in carbon nanotubes , and the thermal conductivity will converge to a finite value.

Keywords : carbon nanotube , thermal conductivity , ballistic transport , low-dimensional heat conduction

PACC : 6670 , 6185 , 6148

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50606018) and Tsinghua National Laboratory for Information Science and Technology.

[†] E-mail : caoby@tsinghua.edu.cn