

碳纳米管中点缺陷对热导率影响的 正交试验模拟分析*

李威 冯妍卉[†] 陈阳 张欣欣

(北京科技大学热能与动力工程系, 北京 100083)

(2011年11月10日收到; 2011年12月5日收到修改稿)

在碳纳米管的制备过程中, 各种点缺陷不可避免地存在于其晶格结构中, 对于碳管的热输运性质造成不可忽视的影响. 使用非平衡分子动力学方法, 选用反应经验键序势能, 模拟计算含有缺陷的碳纳米管的热导率. 尝试采用正交试验方法设计算例, 不但减少了计算量, 并且利于分析缺陷类型、管长和管径三种结构因素对缺陷造成的热导率下降影响的主次和趋势. 重点研究了掺杂、吸附和空位三类点缺陷的影响, 与无缺陷完整碳纳米管进行比较, 开展缺陷效应分析, 并进一步考察了环境温度等因素的影响. 模拟结果表明, 相对完整无缺陷碳管, 含有点缺陷的碳管热导率显著下降; 在有缺陷存在的情况下, 缺陷的类型对碳管热导率的影响最大, 管径次之, 管长影响相对最小; 缺陷类型对热导率影响力从大到小依次为: 空位 > 掺杂 > 吸附; 不同环境温度下, 点缺陷对碳管热导率的影响不尽相同.

关键词: 碳纳米管, 热导率, 缺陷, 正交试验方法

PACS: 61.46.Fg, 65.40.-b, 61.72.J-, 31.15.at

1 引言

近年来, 微电子组件的应用越来越广泛, 伴随尺寸的迅速减小, 微电子组件中的能量密度也急剧增加, 散热问题成为限制微电子组件发展的主要瓶颈. 碳纳米管具备极高的热导率、独特的一维输运结构以及完美的机械性能, 为微纳电子器件的散热提供了一个重要途径. 当前针对理想、完整的单根碳纳米管开展了一系列广泛深入的工作, 基本现象认识、基础理论探索和技术应用研究已相当成熟. 然而, 实验也已证明, 现实中存在的碳管结构往往并不完美, 碳管在制备以及利用扫描隧道、原子力显微镜对其进行扫描分析的过程中, 都难免地会对碳管的结构产生实质性影响, 形成结构缺陷.

虽然研究者们已开始关注碳管中的缺陷及其对于碳管输运性质的影响, 但多是针对导电性质, 对导热性能的研究相对较少. Che 等^[1] 比较了空

位缺陷和 Stone-Wales 缺陷对碳管导热性能的影响, 结果表明两种缺陷的存在均会导致碳管热导率的下降, 其中空位缺陷的影响更为显著. Kondo 等^[2] 得到了 1% 的空位缺陷将导致热导率下降 25%, 从结构稳定性入手分析他们还发现空位经过退火处理会转变为 5-6 缺陷, 热导率的下降将减少到 4%—7%. Yao 等^[3] 的研究表明 40%—50% ¹⁴C 同位素掺杂会导致碳管热导率高达 40% 的降低. Bi 等^[4] 预测 1% 的 ¹³C 同位素掺杂将导致热导率下降 30%, 而 0.25% 的空位缺陷导致热导率下降 60%. Cummings 等^[5] 研究认为 2 个空位缺陷的效果接近 1 个 Y 形结, 而 1 个 Stone-Wales 缺陷带来的影响相对较弱. Padgett 等^[6] 发现 1.0% 的苯基化学吸附会导致热导率接近 1/3 的下降. 孟凡研等^[7] 使用一维模型研究了含有 X 形结的碳管, 发现对应不同温度, 结的存在使热导率将下降 20%—80%. 国内外对于碳纳米管导热性能的实验研究已经有很多^[8-15], 但是关于缺陷对碳管导热性能影响的实

* 国家自然科学基金 (批准号: 50876010, 51176011)、教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-08-0721) 资助的课题.

[†] E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn

验研究至今还没有开展. 主要是由于碳管本身以及碳管中缺陷尺度的微小, 实验中难以甄别和测量.

可以看出, 关于缺陷碳管热导率研究的结论不尽统一, 差异较大, 热输运机理探索远远不够. 本文针对含有不同类型点缺陷 (空位, 掺杂, 吸附) 的碳纳米管, 使用非平衡分子动力学方法模拟计算其热导率, 拟采用正交试验方法设计模拟算例, 以有效分析缺陷类型、管长、管径等结构因素的影响和影响力的相对大小, 并进一步考察环境温度的影响. 论文工作以期对碳管的制备、缺陷的控制和应用提供一定的理论依据和指导.

2 点缺陷的结构重构

本文研究碳管中常见的三类点缺陷: 空位, 掺杂, 吸附 (化学吸附).

1) 置换碳纳米管点阵结构中的碳原子称之为掺杂, 单壁碳纳米管和多壁碳纳米管中都存在掺杂缺陷. 本文研究的是硼 (B)、氮 (N) 元素的掺杂.

2) 根据外来吸附原子或分子与纳米碳管中碳原子相互作用的大小及其成键状态, 吸附可分为物理吸附和化学吸附. 为了与掺杂相比较, 本文研究的化学吸附也是硼 (B)、氮 (N) 元素的原子. 化学吸附会破坏了原有的 C—C 键, 吸附原子和碳原子之间会发生电荷转移, 使得碳原子重新杂化, 形成新的化学键. 因而碳管的输运性能也会随之变化.

3) 实验观察到碳纳米管在电子或离子的辐照下, 其中的碳原子会释放出来, 而产生空位. 空位周围的三个悬键中的两个可以相互结合, 形成一个五边形.

文中所有含缺陷算例的物理模型均认为在碳管自由段的中间位置存在一个点缺陷, 由于算例中碳管的长度都不大, 因此作者没有考察缺陷浓度对碳管热导率的影响. 图 1 中展示了含有空位和掺杂 B, N 的碳管的局部缺陷结构 (为了示意, 将多个缺陷集中展示在一张图中, 而算例中的缺陷结构并非如此). 图 2, 图 3 分别为吸附了 B, N 原子的碳管的局部结构.

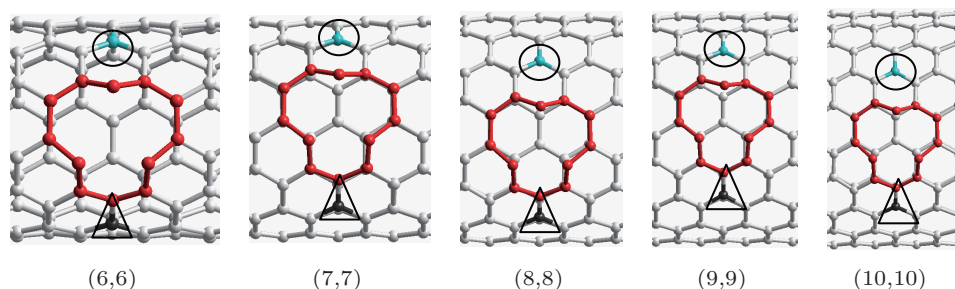


图 1 含空位、掺杂 B, N 的扶手椅型碳管 (深色原子区域为空位缺陷, 圆圈内的原子为 B 掺杂, 三角区域内的原子为 N 掺杂)

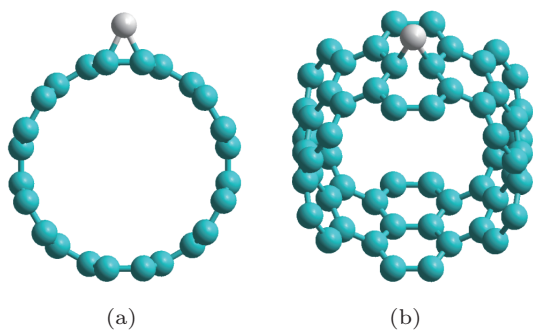


图 2 扶手椅型碳管 (6,6) 吸附 B

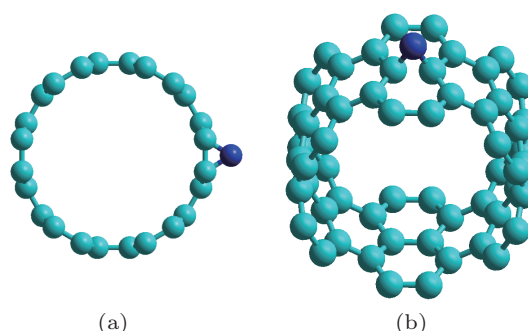


图 3 扶手椅型碳管 (6,6) 吸附 N

3 碳纳米管热导率的计算与算例的正交设计

3.1 碳纳米管热导率分子动力学模拟计算

由于碳纳米管中的导热主要来自于晶格振动的贡献^[1,8,16],因此分子动力学方法作为一种研究碳管热导率的有效途径为研究者广泛采用.分子动力学研究碳管热导率主要有两种方法,分别是基于线性响应理论的平衡分子动力学方法(EMD)和基于简单傅里叶导热模型的非平衡方法(NEMD),本文采用的是NEMD方法.

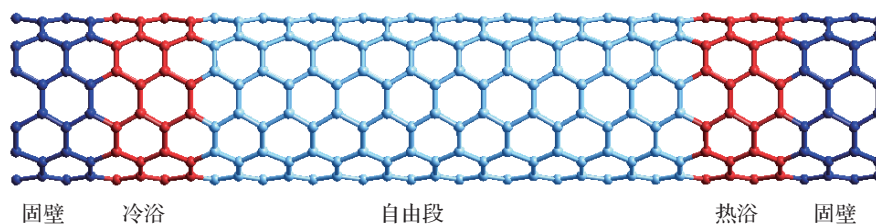


图4 单壁碳纳米管的结构模型

在NEMD模拟中,区域内是否达到了热力学平衡决定于在给定的模拟时间内是否有足够的声子碰撞发生.模拟总时间设为1 ns,其中前0.5 ns使系统达到平衡,后0.5 ns用来求取热流平均值和温度梯度,时间步长选取0.5 fs.根据Maiti^[18]的计算式,在模拟时间 t_{sim} 内声子之间碰撞的次数为:

$$N_{\text{scatt}} = 3N_s \frac{t_{\text{sim}}}{\tau_{\text{ph}}}, \quad (1)$$

式中, τ_{ph} 是声子散射的平均间隔时间,对单壁碳纳米管, τ_{ph} 可取为50 ps; N_{scatt} 是 t_{sim} 时间内,在包含 N_s 个原子的一个单胞(unit cell)内声子散射发生的总次数;当 $N_s = 40$ 时,取 $t_{\text{sim}} > 0.5$ ns,则 N_{scatt} 可达到 10^3 量级,模拟结果表明1000次以上的碰撞可以完成区域的热力学平衡^[19].另外,缺陷的存在使得声子碰撞更加频繁,让系统更加容易趋于热力学平衡.

本文模拟扶手椅型碳纳米管,其中碳-碳原子间键长取0.142 nm,横截面管壁厚度选取0.34 nm.对于模拟过程中运动方程的求解则采用预测-校正方法.

非平衡分子动力学模拟碳纳米管热导率的物理模型中,碳纳米管沿轴向被分为“固壁”、“热浴”、“自由段”三个部分,如图4所示(以(5,5)碳管为例).将两端设为固壁,其中所有原子在整个模拟过程中保持不动,以防止在模拟过程中表面粒子的蒸发.临近两端固壁的分别是冷/热浴部分,采用Berendsen恒温槽法^[17],通过增加标度因子控制该部分原子的速度达到控温目的,其中冷浴温度为 $T_C = T - \nabla T/2$,热浴温度为 $T_H = T + \nabla T/2$, T 为系统初始温度,碳管两端形成温差 ∇T .中间部分的自由段中,分别统计每个碳管单元的局域温度,模拟流经系统的热流.

系统中热流密度 $q(\text{W}/\text{m}^2)$ 可以表示为:

$$q = \frac{1}{A} \frac{\sum_{j=1}^n \Delta E(j)}{t_s}, \quad (2)$$

式中, A 是垂直热流方向的横截面积(m^2), n 为控制区域的总原子数, t_s 为模拟总时间(fs), ΔE 为从冷/热浴处取出/施加的能量(J).

各区域的温度统计方法如下式:

$$T_k = \frac{1}{3n_k k_B} \sum_{i=1}^{n_k} m_i v_i^2, \quad (3)$$

式中, n_k 是统计区域的原子数, k_B 是玻尔兹曼常数, m_i 和 v_i 分别是原子的质量和速度.

最后,根据Fourier导热定律计算热导率:

$$\lambda = -\frac{q}{\nabla T}, \quad (4)$$

式中, λ 为热导率($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), ∇T 为碳管的温度梯度.

3.2 势能函数的选取

对于分子动力学模拟来说,势能函数的选取决定着模拟计算的准度和精度.本文选取的势能函数

为目前广泛采用的反应经验键序^[20] (reactive empirical bond-order, REBO) 势能函数描述原子间的化学键作用势, 采用 Lennard-Jones 经验势函数^[21] 描述原子间的长程相互作用.

Lennard-Jones 势能函数具体形式如下:

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5)$$

式中 r 为两原子间距离, ε 为势阱深, σ 为长度参数. 对于不同元素 ε, σ 采用不同的数值.

REBO 势能函数最初由 Tersoff^[22] 在 1988 年提出的, 适用于 C 等元素组成的体系的多体势能函数. 1990 年 Brenner 基于该势能函数增加了两项, 分别用于描述基键和共轭键, 形成 Tersoff-Brenner 势能函数, 又称为 REBO 势能. 该势能函数具有以下形式:

$$E_{\text{rb}} = \sum_i \sum_{j(>i)} [V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij})], \quad (6)$$

式中 r_{ij} 为原子 i 和原子 j 之间的距离; \bar{B}_{ij} 是依赖于键角和原子局部环境的多体势函数; $V_R(r_{ij})$ 为成键原子对的排斥势; $V_A(r_{ij})$ 为成键原子对的引力势.

$$V_R(r) = \frac{f_{ij}(r_{ij}) D_{ij}^{(e)}}{(S_{ij} - 1) e^{-\sqrt{2s_{ij}}\beta_{ij}(r - R_{ij}^{(e)})}}, \quad (7)$$

$$V_A(r_{ij}) = \frac{f_{ij}(r_{ij}) D_{ij}^{(e)} S_{ij}}{(S_{ij} - 1) e^{-\sqrt{2/s_{ij}}\beta_{ij}(r - R_{ij}^{(e)})}}, \quad (8)$$

其中 $D_{ij}^{(e)}, S_{ij}, R_{ij}^{(e)}$ 是确定参数, $D_{ij}^{(e)}$ 为势函数势阱的深度, $R_{ij}^{(e)}$ 是 i 原子和 j 原子平均或者平衡距离, S_{ij} 和 b_{ij} 均是拟合参数, 这些参数和所表示的原子类型相关, $f_c(r)$ 是截断函数, 用来限制共价键相互作用的距离, 其函数形式为:

$$f_{ij}(r) = \begin{cases} 1, & r < R_{ij}^{(\min)}, \\ \left\{ 1 + \cos \left[\frac{\pi(r - R_{ij}^{(1)})}{R_{ij}^{(2)} - R_{ij}^{(1)}} \right] \right\} / 2, & R_{ij}^{(\min)} < r < R_{ij}^{(\max)}, \\ 0, & r > R_{ij}^{(\max)}, \end{cases} \quad (9)$$

式中 $R_{ij}^{(\min)}$ 为最小截断半径, $R_{ij}^{(\max)}$ 为最大截断半径.

3.3 算例的正交试验方法设计

碳管的热导率的影响因素诸多, 包括环境温度, 管长, 手性, 有无缺陷, 缺陷类型以及缺陷浓度等.

对于如此多的影响因素, 研究者们普遍采用的研究方法是选取其中一种影响因素进行单因素试验模拟计算或者选取其中两种影响因素的组合进行全面试验模拟计算, 进而分析各因素对碳管热导率的影响. 已有的各影响因素及组合研究工作参见表 1. 鲜有研究者同时考虑两种以上影响因素, 作者认为这主要由两个原因导致: 首先, 考虑两种以上因素往往难以区分出哪个因素作为主导, 对于本身就不完善的碳管导热机理分析, 难度加大; 其次, 如果采用全面试验设计方法, 多考虑一个因素增加的计算量是巨大的, 以本文为例, 共考虑长度、管径和缺陷类型三种影响因素, 每个影响因素的水平数为 5, 那么考虑两种因素需要设计 $5 \times 5 = 25$ 个算例, 考虑三种影响因素则需要 $5 \times 5 \times 5 = 125$ 个算例.

表 1 已有研究方法

单因素试验	两种因素组合的全面试验
环境温度 [8,16,23]	手性与温度的组合 [24,25]
长度 [1,3,24,26-28]	缺陷类型与温度的组合 [5,7,29]
手性 [23,25]	手性与管长的组合 [24]
管径 [23,30]	有无缺陷与温度的组合 [29]
有无缺陷 [29]	缺陷类型与浓度的组合 [4]
缺陷类型 [5,6,31]	管长与温度的组合 [26]
缺陷浓度 [1,2]	缺陷类型与管长的组合 [4]

表 2 正交试验的因素和水平

水平	长度(周期数)	管径(手性)	缺陷类型
1	20	6, 6	掺杂 B
2	30	7, 7	掺杂 N
3	40	8, 8	空位
4	50	9, 9	吸附 B
5	60	10, 10	吸附 N

本文同时考虑了长度、管径和缺陷类型三种结构因素对于碳管的热导率的影响, 考虑以上两点原因, 采用了正交试验方法设计模拟工况, 尝试分析这三种结构因素对于含缺陷碳管的热导率的作用规律, 并区分主次. 正交试验的因素和水平如表 2 所示, 具体的模拟工况和结果详细列于表 3. 针对含点缺陷的扶手椅型碳管, 在 300 K 环境温度下, 选用 L25 (5^6) 正交表, 分别计算各因素水平组合下无缺陷和有缺陷碳管的热导率. 使用正交试验设计方法不但减少了计算量(用 50 个算例代替了全面试验的 250 个算例), 并且可有效分析三种结构因素对缺陷造成的热导率下降的幅度影响的主次和趋势.

表 3 正交试验具体工况与结果

编号	长度/周期数	管径(手性)	缺陷类型	热导率计算结果 (W/(m·K))		缺陷造成的热导率 下降幅度 (W/(m·K))
				含缺陷	完整无缺陷	
工况 1	20	6, 6	掺杂 B	52.79	67.16	14.37
工况 2	20	7, 7	掺杂 N	53.76	61.40	7.64
工况 3	20	8, 8	空位	54.28	61.08	6.80
工况 4	20	9, 9	吸附 B	62.44	63.70	1.26
工况 5	20	10, 10	吸附 N	59.45	61.65	2.20
工况 6	30	6, 6	掺杂 N	74.18	84.32	10.14
工况 7	30	7, 7	空位	73.42	81.96	8.54
工况 8	30	8, 8	吸附 B	79.16	79.42	0.27
工况 9	30	9, 9	吸附 N	79.70	79.86	0.16
工况 10	30	10, 10	掺杂 B	73.36	77.42	4.06
工况 11	40	6, 6	空位	84.57	102.16	17.58
工况 12	40	7, 7	吸附 B	96.29	100.79	4.50
工况 13	40	8, 8	吸附 N	95.64	96.33	0.69
工况 14	40	9, 9	掺杂 B	92.56	98.83	6.27
工况 15	40	10, 10	掺杂 N	89.80	95.78	5.99
工况 16	50	6, 6	吸附 B	114.49	115.11	0.61
工况 17	50	7, 7	吸附 N	112.50	113.17	0.67
工况 18	50	8, 8	掺杂 B	106.52	111.07	4.55
工况 19	50	9, 9	掺杂 N	107.92	116.10	8.18
工况 20	50	10, 10	空位	103.96	111.10	7.13
工况 21	60	6, 6	吸附 N	125.78	135.31	9.53
工况 22	60	7, 7	掺杂 B	120.79	132.72	11.93
工况 23	60	8, 8	掺杂 N	118.87	129.52	10.65
工况 24	60	9, 9	空位	123.11	136.75	13.63
工况 25	60	10, 10	吸附 B	123.79	124.30	0.51

4 结果与分析

4.1 长度、管径对无缺陷碳纳米管导热的影响

计算得到 300 K 时 (10, 10) 碳纳米管热导率随长度的变化如图 5 所示, 图中同时给出了毕可东^[4]、保文星^[27]、Che^[1] 和 Lukes^[26] 的分子动力学模拟结果. 本文的模拟结果和文献的结果在数值大小上存在差异, 但是变化趋势相近. 参考 Lukes 的分析, 各模拟结果产生差异的原因主要在于: 1) 首先, 计算热导率时选择的横截面积各不相同, Che 选取了 0.1 nm 作为碳管的截面壁厚, 而其他选取了 0.34 nm. 2) 其次, 描述碳管的势能函数经过多次改进, 研究者的选择各不相同. 目前有两种较为常见形势: Tersoff-Brenner bond order potential(TB 势)、reactive bond order potential(REBO 势), 其中毕可东与 Che 选用的是 TB

势, 而保文星、Lukes 和本文选择的是 REBO 势能. 3) 另外, 分子动力学的模拟方法也不相同, EMD(平衡分子动力学)、NEMD(非平衡分子动力学) 以及 HNEMD(各向同性非平衡分子动力学) 都有研究者尝试; 毕可东和本文使用了 NEMD 方法, 而保文星、Che 与 Lukes 则使用了 EMD 方法. 4) 最后, 计算模型中存在的应力大小也会影响热导率的结果^[32].

从图 5 中还可以看出, 热导率随着碳纳米管长度的增加逐渐增大, 这体现了碳纳米管的尺度效应. 但增大速度逐渐减小, 表明了随着管长的增加碳管导热由弹道输运向扩散输运的变化趋势^[28].

借助正交试验分析“管长”与“管径”两个因素对于无缺陷碳纳米管的热导率的影响. 因素和水平参见表 2 的第 2 和第 3 列; 实验结果列于表 3 的第 6 列. 通过对计算结果的极差分析, 得到如表 4 所示管长与管径各水平的水平均值和极差. 图 6 和

图 7 分别是当前管长与管径因素的趋势分析图, 横坐标为水平值, 纵坐标为该水平条件下所有计算结果的水平均值. 可见, 随着横坐标管长的增长 (20—60 周期), 碳管的热导率随之明显增大; 随着横坐标管径的增大 (手性 (6,6)—(10, 10)), 碳管的热导率的变化规律并不明显, 这与 Maruyama 等人 [23–25] 得出的管径对于碳管影响规律并不矛盾. 极差分析显示管长因素的极差远大于管径因素. 这也说明管长因素对于碳管热导率的影响非常巨大, 管径因素的作用则没有那么明显.

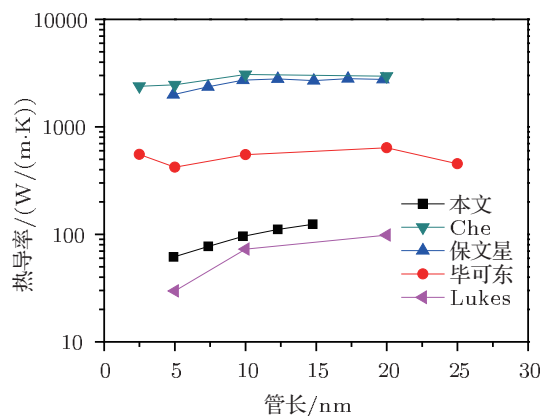


图 5 300 K 时 (10, 10) 碳纳米管的热导率随长度的变化

表 4 无缺陷碳管热导率正交计算极差分析

影响因素	长度	管径
水平 1	62.998	100.812
水平 2	80.596	98.008
水平 3	98.778	95.484
水平 4	113.31	99.048
水平 5	131.72	94.05
极差	68.722	6.762

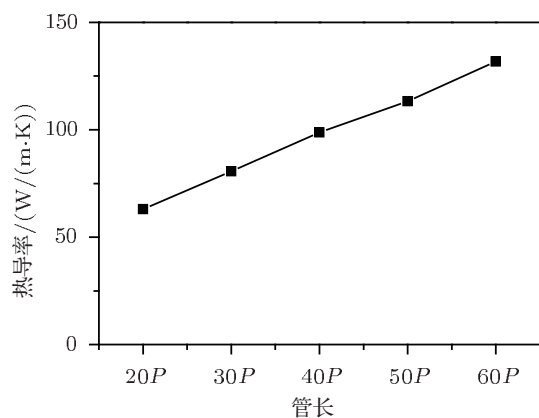


图 6 管长因素的水平均值

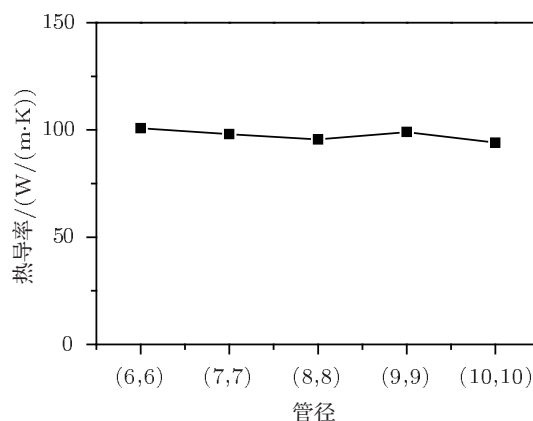


图 7 管径因素的水平均值

4.2 点缺陷类型、管长和管径对含缺陷碳管导热的影响

对含缺陷碳管, 正交试验 (因素水平如表 2 所示) 增加“缺陷类型”这一影响因素, 计算了含缺陷碳管的热导率, 与无缺陷碳管的热导率相减, 取差值作为正交试验的最终结果. 旨在研究缺陷存在对于碳管导热的影响, 并尝试分析管长、管径和缺陷类型这三种结构因素的作用规律.

表 5 含缺陷碳管热导率下降值的正交计算极差分析

影响因素	长度	管径	缺陷类型
水平 1	6.454	10.446	8.236
水平 2	4.634	6.656	8.52
水平 3	7.006	4.592	10.736
水平 4	4.228	5.9	1.43
水平 5	9.25	3.978	2.65
极差	5.022	6.468	9.306

如果直接把含缺陷碳管热导率作为正交试验的结果用于分析, 分析时会受到管长因素的干扰, 难以体现出缺陷类型及管径两个因素的作用. 采用含缺陷与完整碳管热导率的差值作为正交试验结果, 不但可以直观地体现出缺陷存在对于碳纳米管热导率的影响作用, 还可以得到在缺陷存在条件下, 管长、管径以及缺陷类型这三种因素对于缺陷对热导率影响的作用规律, 并区分主次.

表 5 展示了本节正交试验三个因素的水平均值和极差. 根据水平均值的意义, 该值越大代表该水平对于结果的影响力越大, 对于本节内容来说, 水平均值越大代表该因素该水平下缺陷对热导率

的影响效果越显着.

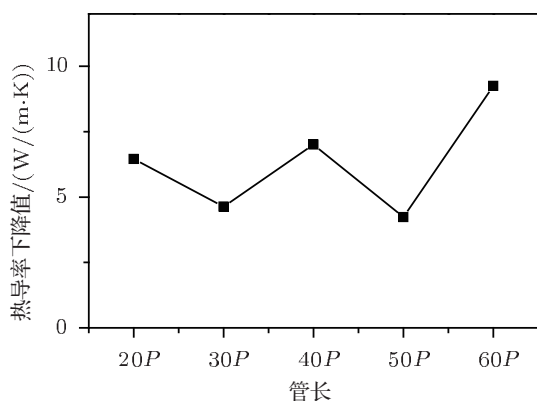


图8 管长因素的水平均值

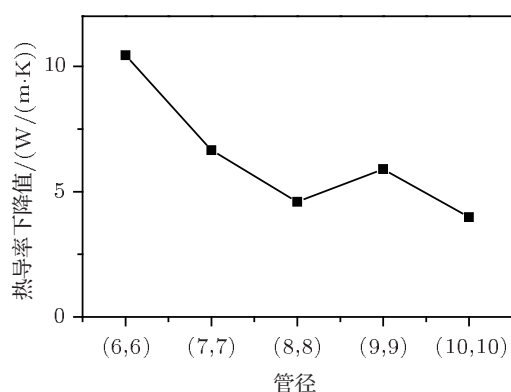


图9 管径因素的水平均值

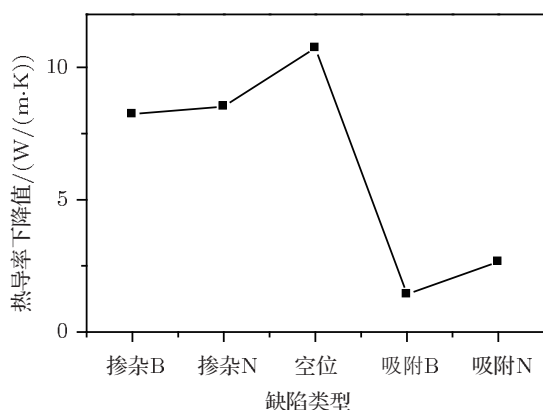


图10 缺陷类型的水平均值

缺陷存在通常会给碳管的导热率带来负面作用, 本文的计算结果也不例外. 研究者们认为, 缺陷的存在往往会减小声子平均自由程^[6,7], 改变碳管声子模, 减少碳管轴向和径向的声子模, 从而影响碳管内部导热机理^[5].

结合本节与上一节内容, 分析得到以下结论:

1) 同样是管长因素, 本节与上一节得到两种完全不同的结论, 如图8所示, 管长因素的各水平(20—60周期)对于热导率下降幅度的水平均值没有显示出很强的规律性. 有研究表明缺陷浓度越大(缺陷个数相同, 管长越短, 则缺陷浓度则越大), 热导率下降越多^[1,2]. 因为当碳管中存在多个缺陷时, 各缺陷作为声子的散射中心会发生相互作用; 缺陷浓度的增大将导致更多的U散射并减小声子传输的截面积, 从而造成热导率下降幅度增大. 对于同一手性的碳管, 缺陷数量固定, 管长越短则缺陷浓度越大. 因此, 在缺陷数量固定时, 碳管热导率受缺陷的影响程度应该随着管长的增加而减小. 然而, 在图8中这一规律却没有得到体现, 我们认为这是由于本文缺陷碳管都只含一个缺陷, 不存在缺陷间的相互作用, 因此缺陷浓度(或管长)的变化对热导率下降的影响不明显.

2) 对于管径因素来说, 图9所示的管径因素的各水平(手性(6,6)—(10,10))的水平均值表明, 除去管径为(9,9)处的点, 缺陷造成的热导率减小的幅度大致随着管径的增加而减小. 缺陷不存在时, 管径对于热导率的影响作用并不明显, 而当缺陷存在时, 管径的影响体现出来, 管径越小, 缺陷对于热导率的影响越强烈;

3) 根据图10所示的各缺陷类型的水平均值, 本文得到300 K环境温度下不同缺陷造成碳管热导率减小幅度从大到小的顺序, 依次为: 空位 > 掺杂N > 掺杂B > 吸附N > 吸附B;

4) 通过如表5所示的极差分析, 当缺陷存在对碳管导热造成负面作用时, 管长、管径和缺陷类型三种结构因素中影响力最大的是缺陷类型, 管径次之, 管长影响最小. 突显了缺陷研究对碳管传热应用的重要性.

4.3 温度对含缺陷碳管导热的影响

温度对声子导热机理的影响不可忽视, 首先选取了文献[26]中模拟工况与本文相近无缺陷碳管的热导率的模拟结果进行比较, 结果如图11所示. 本文热导率随着温度变化的趋势与文献值相近. 根据声子散射机理, 温度的升高给碳管热导率带来两种作用: 首先, 温度的升高会激发更多的高频声子导致热导率上升; 而同时, 温度升高也会激发更

多的声子间散射, 从而造成热阻的增加, 抑制热流的传输. 碳管的热导率主要受这两个作用效果相反的影响因素的共同制约. 对无缺陷的碳管, 在低温段, 高频声子随着温度的升高数量增多, 前一种效果主导, 因此热导率随着温度上升而上升. 而在高温段, 温度升高导致声子间散射, 后一种效果成为主导, 导致热导率随着温度上升而下降. 对于峰值位置, 在一些文献中大约在 100 K^[16,25], 而有些在 300—400 K^[4,23,26], 至今还没有定论, 而文献 [23] 的作者 Osman 认为峰值的位置与碳管的管径相关.

针对碳管的三类点缺陷(空位, 掺杂, 吸附) 采用全面试验设计方法, 分别计算了不同温度下不同缺陷的碳管的热导率, 并与完整无缺陷的碳管热导率进行对比, 具体工况如表 6 所示.

表 6 含不同点缺陷的碳管热导率随温度的变化表

	100 K	150 K	200 K	300 K	400 K
掺杂 B	13.21	38.70	69.42	89.80	90.60
掺杂 N	13.97	34.32	68.32	90.65	89.03
空位	17.40	43.70	75.49	87.27	88.66
吸附 B	18.14	39.80	70.13	92.56	91.43
吸附 N	18.25	42.56	74.84	95.91	93.84
完整无缺陷	18.68	44.18	79.75	95.78	92.56

热导率/W·m⁻¹·K⁻¹ (手性: (10, 10); 周期数: 40p)

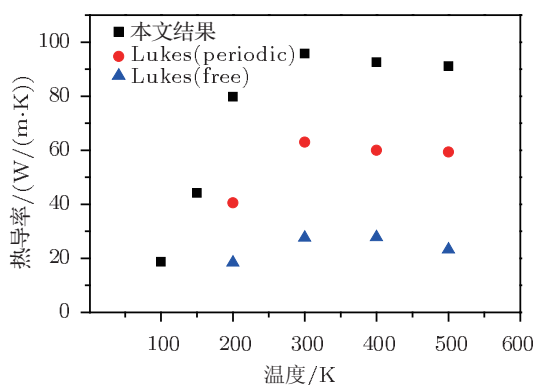


图 11 碳管热导率随温度的变化

如图 12 所示的含各种点缺陷的碳管在沿管长方向的温度分布可以看出, 温度在缺陷处均存在着不同程度的间断性阶跃. 分析认为, 对于碳管导热, 除了碳管边界散射、由于晶格结构本身的非连续性而产生的反转散射外, 晶格的缺陷也是引起声子静态散射从而产生热阻的原因^[14]. 由于碳管晶

格中同位素、空位以及掺杂等缺陷极有可能成为新增的静态散射中心, 引起声子的倒逆过程, 导致声子平均自由程减小, 影响到其温度分布以及能量传输, 从而使碳管整体热导率下降. 需要指出的是, REBO 势能函数用于描述异类元素与 C 元素间的相互作用并不完善, 这可能也是图中掺杂或吸附 N, B 的碳管在缺陷处温度跳跃异常的原因, 希望今后能对势能函数开展进一步的研究, 尝试修正.

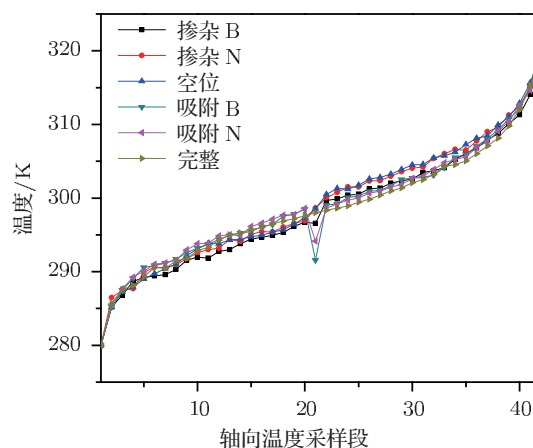


图 12 300 K 环境温度下沿管长方向的温度分布

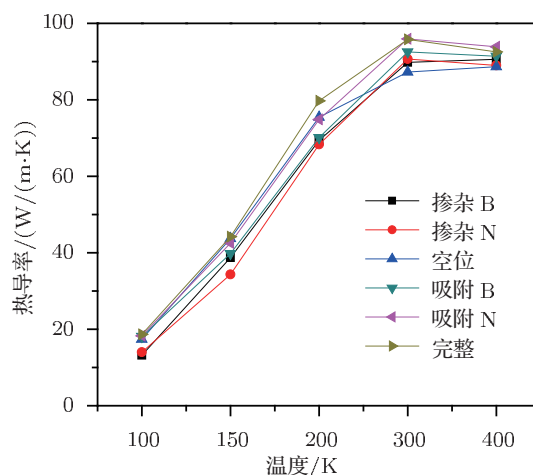


图 13 含不同缺陷的碳管热导率随温度的变化

对于含缺陷碳管, 如图 13 所示, 除了含空位缺陷的碳管热导率随温度一直上升外, 其他类型碳管热导率随着温度先上升后下降, 并在 300 K 左右达到峰值. 不同环境温度下, 缺陷对热导率影响显然是不同的. 在 100 K 的低温下, 几种缺陷表现出的差异性并不大; 随着温度的升高, 在 150 K、200 K 这样的环境温度下, 掺杂、吸附这两种缺陷的影响较突出; 当温度继续升高到 300 K、400 K 时, 空位

缺陷的影响则显著增加,而掺杂、吸附缺陷的影响却越来越小.分析原因如下:在低温段,前一种作用主导,相对空位缺陷,掺杂和吸附由于存在着其他元素的原子,难以激发更多的高能量声子,因此热导率下降较多;而随着温度的升高,激发高频声子的阈值降低,而空位引起的声子散射掺杂、吸附引起的声子散射效果要更加显著.空位点缺陷作为静态散射因素,会降低声子平均自由程,成为影响热导率的重要因素.

5 结论

本文以非平衡分子动力学模拟为手段,采用正交试验方法设计算例,重点研究了掺杂,吸附和空位三种点缺陷对碳纳米管导热的影响,与完整无缺陷碳纳米管进行比较分析,探讨了缺陷类型、管径、管长和手性等结构因素的影响及影响力的相对大小,最后考察了温度的影响.

全文主要结论如下:

1) 完整无缺陷碳管的热导率随着碳管长度的增长而增大,随着管径的变化无明显规律.缺陷存在会对碳管导热造成负面影响,管径越小,缺陷对于碳管热导率的影响越强烈.

2) 对于存在缺陷的碳管导热,缺陷类型、管长和管径三种结构因素中影响力最大的是缺陷类型,管径次之,管长影响最小,突显了缺陷研究对碳管传热应用的重要性.

3) 对于单根碳管热导率随温度变化的规律,除了含空位缺陷的碳管热导率随温度一直上升外,其他类型碳管热导率随着温度先上升后下降,并在 300 K 左右达到峰值.

4) 不同环境温度下,点缺陷对碳管热导率影响不相同;300 K 环境温度下,不同类型缺陷导致碳管热导率下降幅度从大到小依次为:空位 > 掺杂 N > 掺杂 B > 吸附 N > 吸附 B.

-
- [1] Che J W, Iii W A G 2000 *Nanotechnology* **11** 65
- [2] Kondo N, Yamamoto T, Watanabe K 2006 *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **4** 239
- [3] Yao Z, Wang J S, Li B, Liu G R 2005 *Phys. Rev. B* **71** 85417
- [4] Bi K, Chen Y, Yang J, Wang Y, Chen M 2006 *Phys. Lett. A* **350** 150
- [5] Cummings A, Osman M, Srivastava D, Menon M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 115405
- [6] Padgett C W, Brenner D W 2004 *Nano Lett.* **4** 1051
- [7] Meng F Y, Ogata S, Xu D S, Shibutani Y, Shi S Q 2007 *Phys. Rev. B* **75** 205403
- [8] Hone J, Whitney M, Piskoti C, Zettl A 1999 *Phys. Rev. B* **59** 2514
- [9] Zhang Q, Chen G, Yoon S F, Ahn J, Wang S G, Zhou Q, Wang Q, Li J Q 2002 *Phys. Rev. B* **66** 165440
- [10] Yu C, Shi L, Yao Z, Li D, Majumdar A 2005 *Nano Lett.* **5** 1842
- [11] Fujii M, Zhang X, Xie H, Ago H, Takahashi K, Ikuta T, Abe H, Shimizu T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 65502
- [12] Choi T Y, Poulidakos D, Tharian J, Sennhauser U 2006 *Nano Lett.* **6** 1589
- [13] Pop E, Mann D, Wang Q, Goodson K, Dai H 2006 *Nano Lett.* **6** 96
- [14] Kim P, Shi L, Majumdar A, Mceuen P L 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 215502
- [15] Wang Z L, Liang J G, Tang D W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3391 (in Chinese) [王照亮, 梁金国, 唐大伟 2008 物理学报 **57** 3391]
- [16] Berber S, Kwon Y K, Tománek D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4613
- [17] Berendsen H J C, Postma J P M, Van Gunsteren W F, Dinola A, Haak J R 1984 *The Journal of Chemical Physics* **81** 3684
- [18] Maiti A, Mahan G D, Pantelides S T 1997 *Solid State Commun.* **102** 517
- [19] Bi K D 2007 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Southeast University) (in Chinese) [毕可东 2007 博士学位论文(南京:东南大学)]
- [20] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458
- [21] Jones J E 1924 *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **106** 463
- [22] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2879
- [23] Osman M A, Srivastava D 2001 *Nanotechnology* **21**
- [24] Maruyama S 2003 *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering* **7** 41
- [25] Grujicic M, Cao G, Gersten B 2004 *Materials Science and Engineering B* **107** 204
- [26] Lukes J R, Zhong H 2007 *Journal of Heat Transfer* **129** 705
- [27] 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]
- [28] Hou Q W, Cao B Y, Guo Z Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7809 (in Chinese) [侯泉文, 曹炳阳, 过增元 2009 物理学报 **58** 7809]
- [29] Zhang G, Li B 2005 *The Journal of Chemical Physics* **123** 114714
- [30] Xiao Y, Yan X H, Cao J X, Ding J W, Mao Y L, Xiang J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 205415
- [31] Fan H, Zhang K, Yuen M M F 2006 *Electronic Materials and Packaging*, 2006. EMAP 2006 *International Conference on, Kowloon*, 2006-01-01 1
- [32] Ren C, Zhang W, Xu Z, Zhu Z, Huai P 2010 *The Journal of Physical Chemistry C* **114** 5786

Research on the influences of point defects on the thermal conductivity of carbon nanotube by simulation with orthogonal array testing strategy*

Li Wei Feng Yan-Hui[†] Chen Yang Zhang Xin-Xin

(Department of Thermal Science and Energy Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 10 November 2011; revised manuscript received 5 December 2011)

Abstract

In the preparation process of carbon nanotubes, various point defects inevitably come into being in the lattice structures. The defects strongly affect the thermal transport properties of carbon nanotubes. Thermal conduction in carbon nanotube is simulated by using nonequilibrium molecular dynamics method with reactive bond order (REBO) potential. Thermal conductivities of carbon nanotubes with and without defects are calculated for comparison. An orthogonal array testing strategy is employed. In the calculation it greatly saves the experimental effort and identifies the degrees of influence of such structural factors as defect type, tube length, tube radius, etc. on thermal conductivity of tube. The effects of three types of point defects: vacancy, doping and adsorption are primarily studied, and the ambient temperature factor is also analyzed. Simulation results show that the thermal conductivity of carbon nanotubes with defects decreases significantly due to point defects compared with that of perfect carbon nanotubes. The defect type has the first greatest influence on the decrease of thermal conductivity, and have the second third greatest influences respectively the radius and the length of carbon nanotubes. The degrees of influence of the above types of point defect are in the order of vacancy > doping > adsorption. Different types of point defects have different effects on tubes at different ambient temperatures.

Keywords: carbon nanotube, thermal conductivity, defect, orthogonal test

PACS: 61.46.Fg, 65.40.-b, 61.72.J-, 31.15.at

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50876010, 51176011) and the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-08-0721).

[†] E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn