物理学报 Acta Physica Sinica

异质结碳纳米管的热整流效率

温家乐 徐志成 古宇 郑冬琴 钟伟荣

Thermal rectification of heterojunction nanotubes

Wen Jia-Le Xu Zhi-Cheng Gu Yu Zheng Dong-Qin Zhong Wei-Rong

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 216501 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.216501 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216501 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

多约束纳米结构的声子热导率模型研究

A model for phonon thermal conductivity of multi-constrained nanostructures 物理学报.2015, 64(14): 146501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.146501

基于稳态电热拉曼技术的碳纳米管纤维导热系数测量及传热研究

Thermal characterization of carbon nanotube fibers based on steady-state electro-Raman-thermal technique

物理学报.2015, 64(12): 126501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.126501

考虑界面散射的金属纳米线热导率修正

Thermal conductivities of metallic nanowires with considering surface and grain boundary scattering 物理学报.2013, 62(18): 186501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.186501

非简谐振动对纳米金刚石表面性质的影响

The influence of anharmonicity on the surface effect in nanodiamond 物理学报.2012, 61(10): 106501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.106501

聚对苯撑/LiNi_{0.5}Fe₂O₄纳米复合热电材料的制备及其性能研究

Study on the preparation and properties of polyparaphenylene/LiNi $_{0.5}$ Fe $_2$ O $_4$ anocomposite thermoelectric materials

物理学报.2012, 61(7): 076502 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.076502

异质结碳纳米管的热整流效率<mark>*</mark>

温家乐 徐志成 古宇 郑冬琴 钟伟荣

(暨南大学物理系,思源实验室,广州 510632)

(2015年3月3日收到;2015年7月3日收到修改稿)

采用非平衡分子动力学方法,通过分别控制异质结碳纳米管管径、手性和平均温度的方式研究了异质结碳纳米管的热整流效应.研究表明,随着异质结碳纳米管两端几何不对称性的增强,其热整流效率会随之上升,而异质结碳纳米管两端的手性的改变和夹角的大小都会对热整流效率产生一定的影响.热整流效率会随着碳纳米管平均温度的上升而下降.研究异质结碳纳米管热整流效率对于热二极管、碳纳米散热元器件等潜在应用价值有理论指导作用.

关键词: 碳纳米管, 异质结, 热整流, 传热 PACS: 65.80.-g, 61.48.De, 65.40.-b

1引言

自20世纪90年代碳纳米管被发现以来,由于 其优秀且独特的机械、热力学、电学等性能,引起了 众多科技工作者的兴趣.至今已经有不少学者对碳 纳米管的传热性能进行了研究.

从现有研究来看,根据分子动力学模拟结果, 室温下单壁碳纳米管热导率可达6600 W/m·K^[1], 导热性能非常优秀.同时也有研究指出,碳纳米管 的热导率会受到其结构^[2,3]、平均温度^[4]、缺陷等^[5] 因素影响.2007年Hu和Li^[6]发现不同直径对称拼 接碳纳米管具有热整流效应,并通过研究声子谱 分析整流的原因.2009年,Noya等^[7]对碳纳米管 Y形结结构进行了研究,发现其对热脉冲具有热整 流效应(即热传导具有方向性).2012年,Yang等^[8] 用纳米锥模型模拟出在其结构两端存在热整流效 应.2013年,李威等^[9]通过非平衡分子动力学研 究了温度等因素对Y形结结构碳纳米管热导率及 热整流效应的影响.2014年,Zhang等^[10]研究了 碳纳米管石墨烯连接结构的热整流效果.2014年,

DOI: 10.7498/aps.64.216501

Ding 等^[11] 从理论上解释了热整流现象的弹道效 应.在目前的技术条件下,碳纳米管的制备过程中 仍然难免会引入扭曲、缠绕等结构^[12],同时伴随着 碳纳米管手性的变化,这些不足将会对碳纳米管的 实际应用产生影响.因此,针对手性改变的碳纳米 管的传热研究是有一定应用价值的.从对于碳纳米 管的传热性能研究的现状来看,多数研究选择了比 较理想化的模型进行研究,实际上应用的碳纳米管 在制备过程中会由于某种因素 (如温度)^[13] 使得其 并不能达到一个完美的单手性结构.

本文旨在通过构造不同手性相接的碳纳米管, 通过非平衡分子动力学的方法研究结构的改变对 于其传热性能的影响.模拟过程考虑了温度、管径 及手性等因素的影响.对异质结碳纳米管的研究可 以应用于热二极管^[14],控制微观结构的热流^[15]及 热逻辑器件等^[16].

2 模型与方法

取两根长为40Å的碳纳米管相接,连接方式

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 11004082, 11291240477)、广东省自然科学基金 (批准号: 2014 A030313367) 和中央高校基本科研业 务费专项资金 (批准号: 11614341) 资助的课题.

[†]通信作者. E-mail: tzhengdq@jnu.edu.cn

[‡]通信作者. E-mail: wrzhong@hotmail.com

参考文献 [17], 即以构造最少缺陷的方式连接两根 不同手性的碳纳米管为原则, 这样不论以哪两种 手性相连接, 结构中只会出现一个五边形七边形 缺陷对, 可以使得缺陷对于本研究的影响降至最 低. 模型中碳纳米管两端的单原子层被固定. 本文 中 C—C 键长 1.42 Å, 选用 Tersoff 势函数 ^[18] 描述 C—C 键的相互作用力.

本文采用非平衡分子动力学方法进行研究,取时间步长0.55 fs,采用Nose-Hoover热浴和Verlet积分方法描述被模拟分子的运动.为了保障结果准确,模拟步数为10⁹,热流大小取平均值.

定义碳纳米管平均温度为 T_0 ,左右两端温度分 别为 $T_L = T_0 - \Delta T$, $T_R = T_0 + \Delta T$,其中 ΔT 在热 流从右端指向左端时为正,在热流从左端指向右端 时为负.定义参数 η 为热整流效率,公式如下:

$$\eta = \frac{J_+ - J_-}{J_-} \times 100\%,\tag{1}$$

其中 J_+ 是热流从右端指向左端(此时 $T_R > T_L$), J_- 是热流从左端指向右端(此时 $T_R < T_L$). 3 计算与分析

我们分别通过改变碳纳米管一端的管径、改变 一端手性和改变平均温度的方法进行研究.

3.1 管径改变对碳纳米管传热性能的影响

在此过程中保持碳纳米管的平均温度 T_0 = 300 K,首先固定碳纳米管的左半段的手性为(3,3)、长度为40 Å,右半段取(4,4),(6,6),(8,8),(9,9)等4种手性进行模拟,其中(3,3)—(6,6)手性结构如图1(a)所示,同时构造一根长度相当于(3,3)—(4,4)管的(3,3)碳纳米管. 模拟结果如图1(b)所示,在热流从左指向右时,各个管之间热流大小是很接近的,在热流从右指向左时,不同管之间的热流值出现了较大的差异性,可以发现随着右半段管径的增加其热流随之增大;而如图1(b)中插图所示,热整流效率随着碳纳米管的右半段管径的增大而增大,同时热整流效率随着碳纳米管的右半段管径的增大而增大,同时热整流效率随着碳纳米管的右半段管径的



图 1 (网刊彩色) (a) 结构; (b) 不同管径下的热流随温差 ΔT 变化 (平均温度 T = 300 K) Fig. 1. (color online) (a)(3, 3)–(9, 9) structure; (b) Heat Flux of different diameter (with averagetemperature T = 300 K).

在碳纳米管右半段管径的变化中, (4, 4) 手性 的碳纳米管直径 d = 5.42 Å, 手性 (9, 9) 的碳纳米 管直径 d = 12.195 Å. 可以认为在 2 R(n, n) 型的 管组成的异质结碳纳米管中, 从小管到大管的热传 导主要是受到小管直径的约束, 而从大管向小管方 向的热传导则受到小管约束效应要小很多. (3, 3)碳纳米管由于结构的对称性, 并未发现其存在热整 流效应. 当 $|\Delta T| = 160$ K, (3, 3)—(9, 9) 异质结碳 纳米管η值可达到61.3%. 而取极端不对称的纳米 锥结构时,其热整流效应可达200%以上^[8].本文 与此模拟的模型结构及结果有着一定的可对比性.

为深入分析热整流现象的原因,我们选择(3, 3)—(4,4)以及(3,3)—(9,9)两种管在平均温度 $T_0 = 300 \text{ K}_{\text{v}}|\Delta T| = 100 \text{ K 模拟管内温度分布,为}$ 了更直观地分析,我们将负方向传热的温度 T_{N} 做 一变换, $T'_{\text{N}} = 2T_0 - T_{\text{N}}$,结果如图2.



图 2 (网刊彩色) 正反向温差下异质结碳纳米管温度分布 (a)(3, 3)—(4, 4); (b) (3, 3)—(9, 9) Fig. 2. (color online) Temperature profiles for different points along Heterojunction nanotube: (a) (3, 3)—(4, 4); (b) (3, 3)—(9, 9).

图 2 (a) 和 (b) 两种情形均在 40 Å(小管和异质 结连接处)附近有一个大的温度梯度,另外还有两 处大的温度梯度分别位于靠近左右热浴的位置, 是异质结碳纳米管的三处高热阻区.为了描述方 便,我们将这三个区域分别命名为B1区(靠近左边 界), B2区(靠近右边界)和C区(小管和异质结连 接处附近),其中B1和B2区是由边界效应引起的, C区是由于异质结的存在所导致的. 可以注意到 在负方向传热中, (3,3)—(9,9) 在 B1 区和 B2 区没 有出现类似图2(a)中一个大的温度跳跃,我们认 为这是由于负方向上C区的热阻远比B1, B2区热 阻大所致,这样也使得图2(b)中正方向温度曲线 并非像图2(a)中那样基本处于负方向温度曲线之 上. 在图2(b)中C区长度比图2(a)要长,这是由 于(3,3)—(9,9)异质结碳纳米管两边管径的差别更 大所引起的. 另外对比图中热流为正方向和负方向 两种情况,测量可得在负方向热流下C区长度比正 方向热流下长20%左右,而对于(3,3)--(4,4)结构 C区长度变化则并不明显.因此我们可以推断当热 流的流向不同时,异质结所引起的高热阻区(C区) 长度的变化是引起热整流效应的重要原因. 当热 流从小管流向大管时,异质结所引起的高热阻区变 长,导致负方向的热流小于正方向热流,从而引起 热整流效应.

固定碳纳米管左半段手性为(5,0)(直径与 (3,3)最为接近的,方便对比), $(d_{(3,3)} = 4.065$ Å, $d_{(5,0)} = 3.912$ Å),而右半段分别为(7,0), (8,0), (9,0), (12,0), (15,0),其中(5,0)—(8,0)手性结构 如图3(a)所示,热流及热整流效率变化如图3(b) 所示.与直径较为接近的管相比, (n, 0)手性的异 质结碳纳米管在负方向上的热流值与(n, 0)手性的 管非常接近,而正方向的热流有一定的降低. 这说 明(n, 0)手性碳纳米管在正方向上的传热能力不 如(n, n)手性碳纳米管,结果与Chen等^[19]的结果 相似.

从插图来看, η随着右半段管径的增大而不断 增大,依然符合之前对 (n, n) 手性对接的异质结碳 纳米管的分析; 另外有值得注意的是 (5, 0)—(7, 0) 和 (5, 0)—(8, 0) 两个管的 η 为负值.

为了分析这一现象,取(5,0)—(8,0)与(5, 0)—(15,0)异质结碳纳米管进行模拟,中心温度 $T_0 = 300$ K, $|\Delta T| = 100$ K,其温度分布如图4所 示.图4(a)中正方向传热的温度曲线存在两处比 较大的温度跳跃,分别位于Z = 40 Å和Z = 80 Å 附近.在边界出现较大温度跳跃这一现象与热传导 的负微分效应^[20]很相似,说明在这个方向上有较 强的热边界效应,导致(5,0)—(8,0)异质结碳纳米 管在正方向上传热能力的降低.另外需要指出的 是,在Hu等的研究中^[21],从三角形石墨烯的角向 其所对的直角边传热更容易出现负微分效应,而在 图4(a)中,类似负微分效应的温度分布则出现在 较大管径的(8,0)一端.在强烈的边界效应影响下, (5, 0)—(8, 0) 异质结碳纳米管正方向上的传热被 严重削弱, 这是其η为负值的原因. 在图4(b)中(5, 0)—(15, 0) 异质结碳纳米管温度分布与(3, 3)—(9, 9) 比较相似, η值为正也符合之前对(3, 3)—(9, 9) 的分析.



图 3 (网刊彩色) (a) 结构; (b) 不同管径下的热流随温差 ΔT 变化 (平均温度 $T_0 = 300$ K Fig. 3. (color online) (a) (5, 0)–(15,) structure; (b) Heat Flux of different diameter, with average-temperature $T_0 = 300$ K.



图 4 (网刊彩色) 正反向温差下异质结碳纳米管温度分布 (a) (5, 0)—(8, 0); (b) (5, 0)—(15, 0) Fig. 4. (color online) Temperature profiles for different points along Heterojunction nanotube: (a) (5, 0)–(8, 0); (b) (5, 0)–(15, 0).

3.2 手性改变对碳纳米管传热性能的影响

以上两种情况中,左右管段的方向是相同的, 而当不同手性类型的碳纳米管对接时,管会出现弯 曲且管径会发生变化. 首先固定左半段为手性(3,3),右半段取和(9,9)直径最为接近的几组管,分别为(11,7),(13,4)与(15,1),结构及模拟结果如图5所示.

结构图5(a)中,从上向下分别是(3,3)—(9, 9),(3,3)—(11,7),(3,3)—(13,4),(3,3)—(15, 1)(左右两端管中心轴方向夹角如图5(a)中标注), 可见从上向下两管的轴方向夹角不断减小.由于各 管的直径比较接近(根据计算,直径的变化在7%以 内),图5(b)及其插图中管与管之间的热流、热整流 效率差别不像图1(b)中那么明显,但仍可看出一 个趋势即随着左右两管之间夹角的减小,其正方向 的热流有着一定的增加,而η值也随之增加.这一 现象可以说明在小管为(n, n)型手性时,大管向小 管传热是受到两管之间夹角的一个作用的.类似于 Y形结构碳纳米管^[7],两管夹角越接近180°,声子 在异质结部分被散射、吸收得越少,从而促进这一 方向上的热传导,在负方向上的传热过程受此影响 则相对较小,使得其热整流效应愈加明显.

当固定左半段碳纳米管手性(5,0),而让右半 段手性从(9,9)变化到(15,1)时,其右半段管径变 化在2%以内,异质结管的结构图如图6(a)所示, 热流及热整流效应模拟结果如图6(b)所示.



图 5 (网刊彩色)(a) 不同碳纳米管结构; (b) 不同手性下的热流随温差 ΔT 变化 (平均温度 T = 300 K) Fig. 5. (color online) (a) Different hetero-junction nanotube structure; (b) Heat Flux of different chirality (with average-temperature T = 300 K).



图 6 (网刊彩色)(a) 不同碳纳米管结构; (b) 不同手性下的热流随温差 ΔT 变化 (平均温度 T = 300 K) Fig. 6. (color online) (a) Different hetero-junction nanotube structure; (b) Heat flux of different chirality (withaverage-temperature T = 300 K).

图 6 (a) 从上向下分别是(5,0)—(9,9),(5,0)—(11,7),(5,0)—(13,4),(5,0)—(15,1),从 图 6 (b) 可以看出正方向上各个管的热流是比较 接近(5,0)碳纳米管的,而在负方向上却与(5,0) 碳纳米管有着较大的偏离,从插图中可以看出,各 个管之间的热整流效应差别并不大,没有明显的规 律可循. 我们认为当(n, 0) 管作为小管时, 正方向的传热主要受到(n, 0)型小管制约, 而受到异质结以及管的手性多方面因素的影响, 其热流大小以及热整流效率变化较复杂, 并没有出现类似图3(b)的规律.

3.3 平均温度对热整流效应的影响

选取(3,3)—(9,9)异质结碳纳米管,平均温度 分别为*T*₀ = 200 K, 300 K, 400 K, 结果如图 7 所示.



图 7 (网刊彩色) 不同平均温度下的热流随 ΔT 变化 Fig. 7. (color online) Heat flux of different averagetemperature.

可见随着*T*₀的提高, 负方向热流明显增大, 从 插图也能发现同样 |Δ*T*|下热整流效应随着平均温 度的升高而降低. 我们认为平均温度对异质结碳纳 米管传热影响主要体现在从小管向大管的方向上, 较高的平均温度会导致较高的负方向热流, 从而降 低热整流效率.

4 结 论

本文通过非平衡分子动力学模拟异质结碳纳 米管的热整流现象,通过分别改变管径、手性及平 均温度的方法进行研究,得出以下结论:

1) 发现异质结碳纳米管两端管径相差越大时, 热整流效应越强;

2) 异质结碳纳米管所具有的热整流效应主要 是由异质结的存在所导致不同方向传热下温度场 分布的不同所引起的; 3) 在固定异质结碳纳米管一端为(5,0) 而另一 端为(n,0) 手性,在n为7,8 的时候会出现热整流 效应为负的情况,这是由大管径一端强烈的边界效 应引起的;

4)固定异质结碳纳米管一端的手性以及另一端的直径,当两者之间的夹角越小时,热整流效应越明显;

5)随着平均温度的升高,热整流效应随之 减弱.

感谢暨南大学高性能计算平台及思源实验室集群的 支持.

参考文献

- Berber S, Kwon Y K, Tomanek D 2000 *Phys. Rev. Lett.* 84 4613
- [2] Yang N, Xu X, Zhang G, Li B 2012 $AIP \ Adv.$ ${\bf 2} \ 041410$
- [3] Zhou Q, Meng F, Liu Z, Shi S 2013 J. Nanomater. 2013
 12
- [4] Balandin A A 2011 Nat. Mater. 10 569
- [5] Yamamoto T, Watanabe K 2006 Phys. Rev. Lett. 96 255503
- [6] Wu G, Li B 2007 Phys. Rev.B 76 085424
- [7] Noya E G, Srivastava D, Menon M 2009 Phys. Rev.B 79 115432
- $[8]\ {\rm Yang}\ {\rm N}, {\rm Zhang}\ {\rm G}, {\rm Li} \ {\rm B}\ 2009\ Phys.\ Rev.\ Lett.\ {\bf 95}\ 033107$
- [9] Li W, Feng Y H, Tang J J, Zhang X X 2013 Acta Phys. Sin. 62 076107 (in Chinese) [李威, 冯妍卉, 唐晶晶, 张欣 欣 2013 物理学报 62 076107]
- [10] Zhang X H, Li X F, Wang L L, Xu L, Luo K W 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 103107
- [11] Ding X, Ming Y 2014 Chin. Phys. Lett. 31 46601
- [12] Zhong W R, Zhang M P, Zheng D Q, Ai B Q 2011 J. Appl. Phys. 109 074317
- [13] Yao Y, Li Q, Zhang J, Liu R, Jiao L, Zhu Y T, Liu Z 2007 Nat. Mater. 6 283
- [14] Li B, Wang L, Casati G 2004 Phys. Rev. Lett. 93 184301
- [15] Terraneo M, Peyrard M, Casati G 2002 *Phys. Rev. Lett.* 88 094302
- [16] Wang L, Li B 2007 Phys. Rev. Lett. 99 177208
- [17] Melchor S, Dobado J A 2004 J. Chem. Inf. Comput. Sci. 44 1639
- $[18]\ Tersoff J 1989 Phys. Rev.B$ **39**5566
- [19] Chen H, Alan J H McGaughey 2011 ASME/JSME 2011 8th Thermal Engineering Joint Conference Honolulu, March 13–17, T30075
- [20] Ai B Q, An M, Zhong W R 2013 J. Chem. Phys. 138 034708
- [21] Hu J, Wang Y, Vallabhaneni A, Ruan X, Chen Y P 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 113101

Thermal rectification of heterojunction nanotubes^{*}

Wen Jia-Le Xu Zhi-Cheng Gu Yu Zheng Dong-Qin[†] Zhong Wei-Rong[‡]

(Department of Physics and Siyuan Laboratory, College of Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China) (Received 3 March 2015; revised manuscript received 3 July 2015)

Abstract

Using non-equilibrium molecular dynamics method, we have studied the thermal rectification of heterojunction nanotubes (HCNTs). All of these HCNTs, composed of two 4 nm long carbon nanotubes (CNTs), only have a pentagon-heptagon defects pair. Here the positive direction is defined as the direction where the heat flux flows from the large diameter CNTs to the small diameter CNTs. We have found that the thermal rectification depends on the diameter, the chirality and the temperature.

Diameter effect: We fix the diameter on one side and changed it on another side, i.e., the left side of the HCNTs is (3, 3) while the right side of the HCNTs is (n, n), in which n changes from 4 to 9. It is found that the thermal rectification efficiency of HCNTs increases with n (also with the diameter difference). If considering the temperature field of (3, 3)-(4, 4) HCNTs, one can find that there exists a region near the HCNT where the temperature changes sharply. This region when the flux is positive is similar to that when the flux is negative. However, if taking into consideration the (3, 3)-(9, 9) HCNTs, we find that the distribution of temperature field shows different behaviors when the directions of the heat flux are different, and the length of this region becomes longer than (3, 3)-(4, 4). It can be explained that the thermal rectification is caused by different temperature distributions in HCNTs.

Chirality effect: We keep the chirality unchanged on one side of HCNTs and change the chirality of the other side, namely, the chirality of the left side of HCNTs are (3, 3) and the right side are (9, 9), (11, 7), (13, 4) and (15, 1), all of their diameters are close to 4.1 Å. We can find that the intersection angle between two CNTs decreases when the right side of HCNTs changes from (9, 9) to (15, 1), and the thermal rectification efficiency will be enhanced. It can be explained that the phonon is scattered and absorbed more effectively at the hetero-junction as the intersection angle decreases.

Temperature effect: We have constructed a HCNT (3, 3)–(9, 9) and changed its average temperature from 200 to 400 K. Our results show that the thermal rectification efficiency will be weakened with the rise in average temperature because of increasing heat flux in the negative direction.

This research may be helpful to the research in nanoscale thermal diodes, thermal logical gates and controlling heat flux.

Keywords: nanotubes, heterojunction, thermal rectification, heat conduction

PACS: 65.80.–g, 61.48.De, 65.40.–b

DOI: 10.7498/aps.64.216501

^{*} Project supported in part by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11004082, 11291240477), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 2014 A030313367), and the Fundamental Research Funds for Central Universities, JNU, China (Grant No. 11614341).

[†] Corresponding author. E-mail: tzhengdq@jnu.edu.cn

 $[\]ddagger$ Corresponding author. E-mail: wrzhong@hotmail.com