

## 碳纳米管 Y 形分子结的热导率与热整流现象\*

李威 冯妍卉<sup>†</sup> 唐晶晶 张欣欣

(北京科技大学机械工程学院, 北京 100086)

(2012 年 8 月 13 日收到; 2012 年 12 月 6 日收到修改稿)

基于碳纳米管 Y 形分子结的结构重构, 通过非平衡分子动力学方法和量子修正, 模拟分析了 Y 形分子结的热导率和热整流现象. 研究表明: 相对单根完整碳管, Y 形分子结在不同温度下导致热导率大约 12%—85% 的下降; Y 结主干向分支方向的导热能力强于分支向主干方向的导热能力; Y 结降低热导率的作用随着温度的升高逐渐减小; Y 结的热整流效果随着温度的上升先减弱后增强.

**关键词:** 碳纳米管, 热导率, 热整流

**PACS:** 61.48.De, 65.40.-b, 65.80.-g

**DOI:** 10.7498/aps.62.076107

## 1 引言

近年来, 碳纳米管以其极高的热导率、独特的一维输运结构, 为微纳电子器件的散热提供了一个重要途径, 因此受到研究界的广泛关注. 但是碳管实际生成过程中常常伴随着各式缺陷, 影响碳管的各种输运性质, 显著降低碳管的热导率.

不过, 事物的存在往往具有两面性. 若善加利用碳管的某些缺陷, 可能会带来意想不到的收获. 比如, 在 CVD 方法生成碳纳米管的过程中往往不可避免地产生碳纳米管 Y 形分子结, 如图 1<sup>[1]</sup>. 研究者们已经从实验、理论上证实 Y 结存在着显著的电整流现象<sup>[2-5]</sup>. 鉴于导电与导热存在千丝万缕的联系, Y 结的热整流现象也开始引起研究者的注意<sup>[6]</sup>. Y 结的热整流具有广阔的实际应用前景, 例如设计热二极管 (thermal diodes)、热晶体管 (thermal transistors) 以及热逻辑回路 (thermal logic circuits), 可应用于纳米尺度的量热计、微尺度的制冷机以及保温材料等<sup>[7]</sup>.

热整流现象指的是材料内沿着不同方向的热输运能力不同, 1936 年 Starr 通过实验在铜和氧化亚铜的界面处偶然发现该现象<sup>[8]</sup>. 对于碳管而言, 掺杂不同元素<sup>[9]</sup>, 存在不同材料的界面结构<sup>[10]</sup>, 不

同手性的碳管相接<sup>[11,12]</sup>等, 都可能引起热整流现象. 研究碳纳米管 Y 形分子结的热整流, 即是研究 Y 结由两个分支向主干导热与由主干向分支导热能力的差异, 而热整流能力取决于两个方向热导率的差异. 因此, 可定义热整流系数  $\eta$  为<sup>[13]</sup>

$$\eta = \frac{k_{L-R} - k_{R-L}}{k_{L-R} + k_{R-L}}, \quad (1)$$

式中  $k_{L-R}$  是从左向右方向的热导率,  $k_{R-L}$  是从右向左方向的热导率.

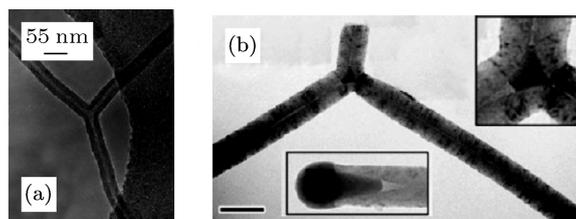


图 1 CVD 方法生成的 Y 形碳纳米管分子结<sup>[1]</sup>

本文拟通过分子动力学方法研究碳纳米管 Y 形分子结的热整流现象, 并分析温度影响因素. 尝试揭示 Y 形碳纳米管分子结热整流的本质, 为可能的实际应用提供理论依据.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50876010, 51176011) 和国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (批准号: 2012CB720404) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn

## 2 模型与方法

### 2.1 Y 结的结构重构

Y 形碳纳米管分子结可以看作是由三根独立的碳管相接而成. 本文针对的 Y 结, 由一根 (10, 10) 碳管主干 (stem) 与两根 (10, 0) 碳管分支 (branches) 连接得到, 如图 2 所示. 图中深色部分为连接处, 由 8 个五元环, 4 个七元环, 5 个八元环组成.

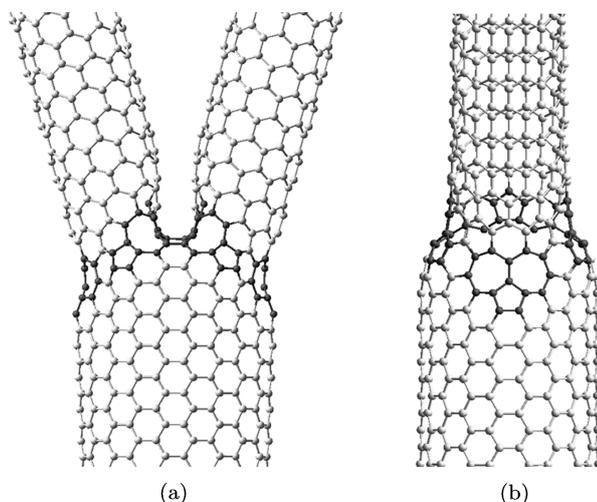


图 2 碳纳米管 Y 形分子结的结构重构和局部表征 (a) 主视图; (b) 侧视图

### 2.2 非平衡分子动力学方法

碳纳米管热输运中声子的主导地位已受到科学界的一致认可<sup>[15-17]</sup>, 其导热主要来自于晶格振动的贡献, 因而使用分子动力学研究碳纳米管热导率可以得到较为可靠的结果. 而采用定热流非平衡方法模拟 Y 形碳纳米管分子结的导热, 最为直观, 贴近实际传热过程.

本文采用经典非平衡分子动力学 (NEMD) 模型, 势能则选用目前广为应用的反应经验键序 (reactive empirical bond-order, REBO) 势, 其表达式详见文献 [18].

在非平衡分子动力学模拟碳纳米管热导率过程中, 将碳纳米管分为“固壁”、“热浴”、“自由段”三个部分, 如图 3 所示. 将两端黑色段设为固壁, 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. 在临近固壁的深灰色段实施冷/热浴, 持续对系统施加或吸取热流. 碳管中碳-碳原子间键长取 0.142 nm, 碳纳米管的截

面部分管壁厚度为 0.34 nm. 对于模拟过程中运动方程的求解则采用预测-校正积分方法, 积分步长  $\Delta t = 0.5$  fs. 模拟系统达到稳定状态后, 统计平均求得系统的温度分布.

$$N(7) + 2N(8) - N(5) = 6(N - 2), \quad (2)$$

其中  $N(5)$ ,  $N(7)$ ,  $N(8)$  分别为 Y 结中五边形, 六边形, 七边形的个数,  $N$  为分支个数, 对于 Y 结,  $N = 3$ .

面部分管壁厚度为 0.34 nm. 对于模拟过程中运动方程的求解则采用预测-校正积分方法, 积分步长  $\Delta t = 0.5$  fs. 模拟系统达到稳定状态后, 统计平均求得系统的温度分布.

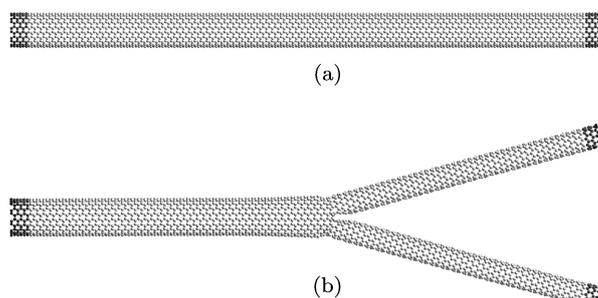


图 3 非平衡分子动力学计算的结构模型 (a) 完整无缺陷碳纳米管; (b) 碳纳米管 Y 形分子结

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

$$q = \frac{1}{A} \frac{\sum_{j=1}^n \Delta E(j)}{t_s}, \quad (3)$$

式中,  $A$  是垂直热流方向的横截面积 ( $\text{m}^2$ ),  $n$  为控制区域的总原子数 (冷浴和热浴的段的总原子数均为 80),  $t_s$  为模拟总时间 (fs),  $\Delta E$  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:

$$T_k = \frac{1}{3n_k k_B} \sum_{i=1}^{n_k} m_i v_i^2, \quad (4)$$

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

$$\lambda = -\frac{q}{\nabla T}, \quad (5)$$

式中,  $\lambda$  为热导率 ( $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ),  $\nabla T$  为碳管的温度梯度.

表 1 两个方向的冷热端分布

方向	热端	冷端
L-R(正)	Stem	Branches
R-L(反)	Branches	Stem

### 2.3 量子修正

需要指出的是当模拟温度低于德拜温度时, 引入适当的量子修正是有必要的. 图 4(a) 和 (b) 分别展示了 (10,10) 与 (10,0) 碳纳米管的德拜温度随着模拟温度的变化. 当温度低于德拜温度时, 量子效应在固体的导热中起到非常重要的作用. 本文使用 Lukes 和 Zhong<sup>[19]</sup> 的量子修正方法, 即假设系统的总能量为 MD 模拟温度下平均动能的两倍, 热导率前乘以一个修正系数  $dT_{\text{MD}}/dT_q$ :

$$\lambda_q = \left( \frac{dT_{\text{MD}}}{dT_q} \right) \lambda, \quad (6)$$

式中,  $\lambda_q$  为量子修正后的热导率 ( $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ),  $T_{\text{MD}}$  和  $T_q$  分别表示模拟设定的环境温度和量子温度 (quantum temperature). 文中分析与结论部分所提到的热导率均为量子修正后的热导率.

## 3 结果与分析

### 3.1 热导率结果分析

表 2 分别给出了不同温度下 Y 形碳纳米管分子结从左向右 (正方向), 及从右向左 (反方向)

两个导热方向的热导率和热整流系数, 并与手性为 (10, 10), 长度相近的完整无缺陷碳管进行了对比.

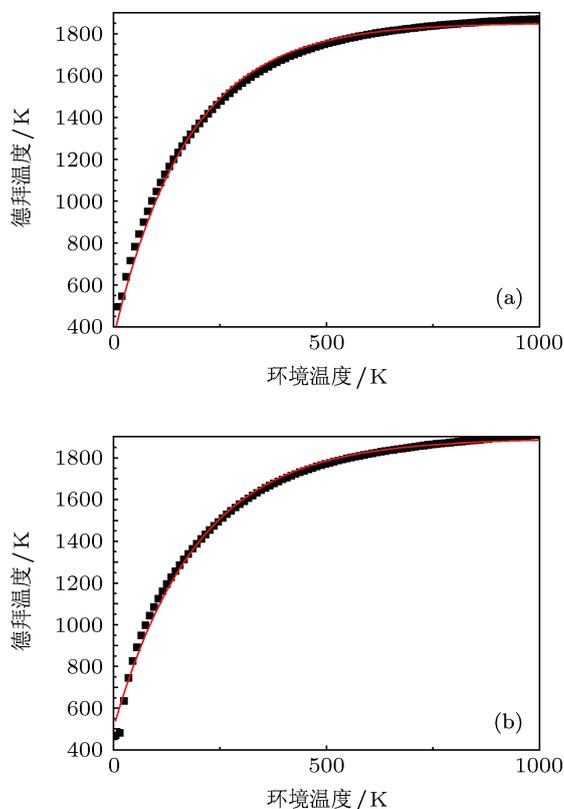


图 4 碳纳米管的德拜温度随着模拟温度的变化 (a) (10,10) 碳纳米管的德拜温度随着模拟温度的变化; (b) (10,0) 碳纳米管的德拜温度随着模拟温度的变化

图 5 进一步展示了 Y 结两个方向上的热导率随着温度的变化, 并与文献值<sup>[20]</sup> 进行比较, 两者变化趋势一致. 不论温度高低, 完整碳管的热导率始终高于 Y 形碳纳米管分子结. Y 结这种非对称的结构导致了声子的界面散射, 限制了声子平均自由程, 降低了碳管的导热能力. 本文的模拟值低于文献值, 这可能是由于物理模型边界条件的设定以及量子修正的差异所导致的. 文献值的物理模型中相比本文在热浴段与固定段中间增加了缓冲段, 同时对于计算结果没有采用量子修正.

图 6 展示的是 300 K 环境温度下 Y 结正反两个导热方向的温度分布, Y 结处出现了明显的温度阶跃. 类似的温度阶跃还出现在晶粒界面处<sup>[21]</sup>, 不同管径碳管的连接处<sup>[11]</sup> 以及单根碳管的中点缺陷处<sup>[22,23]</sup>.

表2 算例与计算结果

温度/K	完整碳管的热导率 /(W/(m·K))	L-R 方向热导率 /(W/(m·K))	R-L 方向热导率 /(W/(m·K))	热整流系数 /%
100	1773	419	255	24.44
150	2678	1203	736	24.08
200	3508	2196	1776	10.58
250	4220	2976	2405	10.62
300	5104	3724	3084	9.42
350	5650	4496	3671	10.09
400	6426	5442	4260	12.18
450	6999	6059	4480	14.98
500	7438	6541	4944	13.91

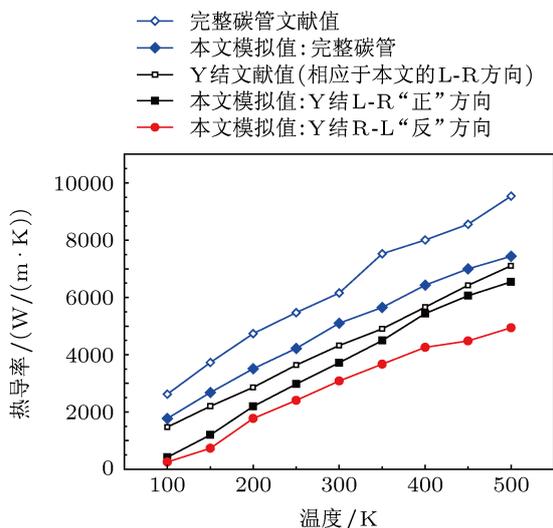


图5 Y 结热导率随着温度的变化

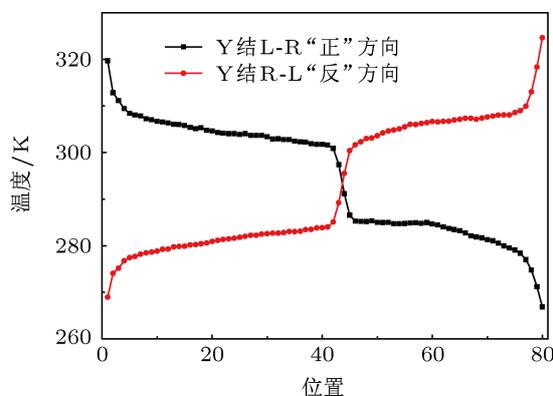


图6 300 K 环境温度下 Y 结两个相反导热方向上的温度分布

对热导率下降的影响随着温度的升高逐渐减弱. 声子的平均自由程受到以下两个因素的影响: 静态散射与反转散射. Y 结这种非对称结构引起的声子界面散射, 属于静态散射. 在低温段, 只产生低能量的声子, 限制了反转散射, Y 结缺陷造成的静态散射主导了声子平均自由程. 然而, 随着温度的升高, 高频高能量声子增多造成的声子间散射 (属于反转散射), 逐渐成为主导, Y 结缺陷的影响逐渐降低.

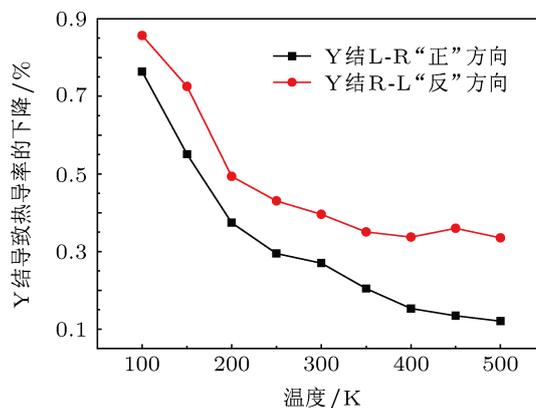


图7 Y 结热导率的下降幅度随着温度的变化

图7展示的是 Y 结导致热导率的下降幅度 (相对完整碳管) 随着温度的变化情况. 结果表明, Y 结

### 3.2 热整流现象分析

Wu 和 Li<sup>[11]</sup> 的研究认为, 在有限长度的纳米管中具有较小波矢的光学支对于导热的贡献最大, 相应声子频率在 400—1000 cm<sup>-1</sup> 之间. 此频率范围内的声子有着相对较高的声子群速, 并表现出强烈的方向依赖性; 频率高于该范围的声子的群速非常小, 对于热运输的贡献相对较小; 而频率低于该范

围的声子则不具备方向依赖性.

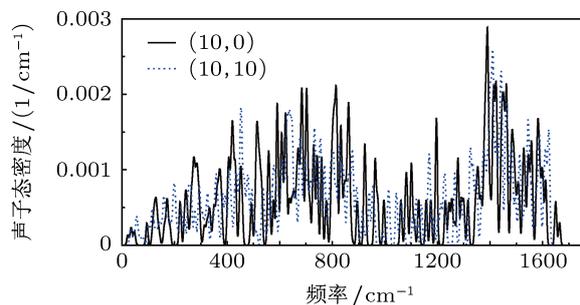


图8 (10,10)与(10,0)碳纳米管的声子态密度谱

从我们计算得到的如图8所示的(10,10)与(10,0)碳纳米管的声子态密度谱可以看出,处于400—1000  $\text{cm}^{-1}$ 该频段的(10,10)碳管组成的Stem与(10,0)碳管组成的Branches的声子态密度谱存在明显差异,其中Stem允许存在的高频声子频率相对较小,而Branches允许存在的高频声子频率相对较多.当热流沿着正方向通过Y结,即从Stem向Branches导热时,Y结的存在形成许多声子的非弹性散射,直观表现为形成局部热阻,降低热导率;而当热流沿着反方向通过Y结,即从Branches向Stem导热时,Stem相比较Branches允许存在的高频声子较少,这些被允许存在的高频声子,在通过Y结时被散射成低频声子,产生了更多的非弹性散射.因此造成Y结正方向形成的热阻小于反方向,正方向的热导率高于反方向,产生特殊的热整流现象.

图9展示了Y结热整流系数随着温度的变化规律.在低温段( $< 200\text{ K}$ ),热整流系数较高,因为低温时热导率更容易受到Y结构内的声子界面散射的影响,因此热整流效果显著;中温段(200—350 K),随着温度的升高,声子界面散射的影响变弱,因此热整流效果显著随之变弱;而高温段时( $> 350\text{ K}$ ),热整流系数再次上升,原因是高温激发

了更多的高频声子,此时Y结形成的复杂结构对于声子间散射的影响较大,更多的高频声子在通过Y结时被散射成低频声子,因此热整流效果随温度升高而增强.

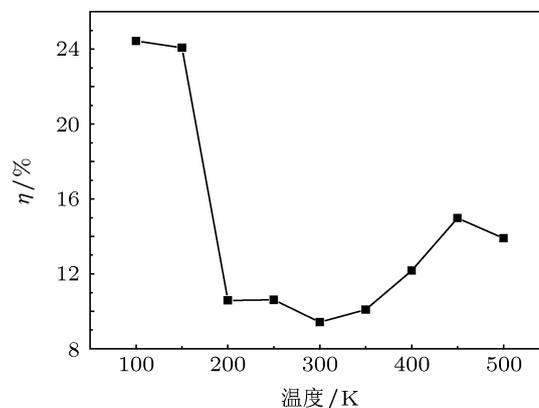


图9 Y结热整流系数随着温度的变化

## 4 结论

本文对碳纳米管Y形分子结进行了结构重构,并通过非平衡分子动力学方法,结合量子修正,研究了Y形分子结的热导率和热整流现象,分析了温度因素的影响.得出以下主要结论:

- (10,10)主干与两根(10,0)分支构成的碳管Y结在100—500 K温度下,热导率相对完整碳管下降大约12%—85%;
- Y结对热导率的影响受到声子界面散射与声子间散射共同作用,随着温度的升高而减弱;
- Y结主干向分支正方向导热能力强于分支向主干反方向的导热能力,形成了热整流现象;
- Y结主干和分支所允许存在的不同频率的声子(声子态密度谱的差异)是形成热整流现象的重要原因;
- Y结的热整流系数随着温度的上升先减小后增大.

[1] Biro L P, Horváth Z E, Márk G I, Osváth Z, Koós A A, Benito A M, Maser W, Lambin P 2004 *Diamond and related materials* **13** 2  
 [2] Li J, Papadopoulos C, Xu J 1999 *Nature* **402** 6759  
 [3] Satishkumar B C, Thomas P J, Govindaraj A, Rao C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 16  
 [4] Andriotis A N, Menon M, Srivastava D, Chernozatonskii L 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 6  
 [5] Andriotis A N, Menon M, Srivastava D, Chernozatonskii L 2002 *Phys.*

*Rev. B* **65** 16  
 [6] Noya E G, Srivastava D, Menon M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 11  
 [7] Wang L, Li B 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 17  
 [8] Starr C 1936 *Physics* **7** 1  
 [9] Chien S K, Yang Y T, Chen C K 2010 *Phys. Lett. A* **374** 48  
 [10] Vallabhaneni A K, Hu J, Chen Y P, Ruan X 2011 *Proceedings of the ASME/JSM E 2011 8th Thermal Engineering Joint Conference Hawaii, USA, March 13-17, 2011*

- [11] Wu G, Li B 2007 *Phys. Rev. B* **76** 8  
 [12] Bui K, Nguyen H, Cousin C, Striolo A, Papavassiliou D V 2012 *The Journal of Physical Chemistry C* **116** 7  
 [13] Roberts N A, Walker D G 2011 *International Journal of Thermal Sciences* **133**  
 [14] Crespi V H 1998 *Phys. Rev. B* **58** 12  
 [15] Hone J, Whitney M, Piskoti C, Zettl A 1999 *Phys. Rev. B* **59** 4  
 [16] Berber S, Kwon Y K, Tománek D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 20  
 [17] Che J, Cagin T, William Iii A G 2000 *Nanotechnology* **11** 65  
 [18] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 15  
 [19] Lukes J R, Zhong H 2007 *Journal of heat transfer* **129** 705  
 [20] Ren C, Xu Z, Zhang W, Li Y, Zhu Z, Huai P 2010 *Phys. Lett. A* **374** 17  
 [21] Yang H S, Bai G R, Thompson L J, Eastman J A 2002 *Acta Materialia* **50** 9  
 [22] Kondo N, Yamamoto T, Watanabe K 2006 *E-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **4**  
 [23] Li W, Feng Y H, Zhang X X, Chen Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 136102 (in Chinese) [李威, 冯妍卉, 张欣欣, 陈阳 2012 物理学报 **54** 136102]

# Thermal conductivity and thermal rectification of carbon nanotube Y junctions\*

Li Wei Feng Yan-Hui<sup>†</sup> Tang Jin-Jin Zhang Xin-Xin

(School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100084, China)

(Received 13 August 2012; revised manuscript received 6 December 2012)

## Abstract

The thermal conductivity of carbon nanotube (CNT) Y junctions and the thermal rectification behavior in the Y junctions have been investigated by means of classical non-equilibrium molecular dynamics simulation with quantum effects considered. The results indicate that the thermal conductivity of a CNT Y junction is about 12%—85% lower than a (10,10) pristine CNT. The thermal conductivity of the Y junction in the positive direction, when the heat flux is directed from the stem to branches, is always higher than that of the reverse direction, i.e. from branches to the stem. The decline of the thermal conductivity due to the existence of Y junctions decreases with increasing temperature. The thermal rectification coefficient of the Y junction first decreases and then increases with the increase of temperature.

**Keywords:** carbon nanotube, thermal conductivity, rectification

**PACS:** 61.48.De, 65.40.-b, 65.80.-g

**DOI:** 10.7498/aps.62.076107

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50876010, 51176011), and the National Basic Research Program of China (973 Program) (Grant No. 2012CB720404).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn