

## 碳纳米管和碳化硅纳米管热导率的分子动力学研究

秦成龙 罗祥燕 谢泉 吴乔丹

## Molecular dynamics study of thermal conductivity of carbon nanotubes and silicon carbide nanotubes

Qin Cheng-Long Luo Xiang-Yan Xie Quan Wu Qiao-Dan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 030202 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20210969

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210969>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 多壁碳纳米管与金属表面间接接触行为的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of contact behaviors between multiwall carbon nanotube and metal surface

物理学报. 2021, 70(10): 106101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202194>

#### 碳纳米管的可控长度拾取及导电性分析

Length-controllable picking method and conductivity analysis of carbon nanotubes

物理学报. 2020, 69(6): 068801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191298>

#### 含缺陷碳纳米管及碳纳米豆荚静动力特性模拟研究

Simulation of static and dynamic mechanical characteristics of carbon nanotubes and carbon nano-peapods with defects

物理学报. 2019, 68(16): 166101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190594>

#### 基于扫描电子显微镜的碳纳米管拾取操作方法研究

Method of picking up carbon nanotubes inside scanning electron microscope

物理学报. 2018, 67(13): 136801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180347>

#### 径向压缩碳纳米管的电子输运性质

Electron transport properties of carbon nanotubes with radial compression deformation

物理学报. 2022, 71(2): 027301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211370>

#### 石墨烯碳纳米管复合结构渗透特性的分子动力学研究

Molecular dynamics study on permeability of water in graphene-carbon nanotube hybrid structure

物理学报. 2018, 67(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172424>

## 碳纳米管和碳化硅纳米管热导率的分子动力学研究\*

秦成龙 罗祥燕 谢泉† 吴乔丹

(贵州大学大数据与信息工程学院, 新型光电子材料与技术研究所, 贵阳 550025)

(2021 年 5 月 21 日收到; 2021 年 11 月 1 日收到修改稿)

采用 Tersoff 势测试和研究了反向非平衡分子动力学中的 Müller-Plathe 法和 Jund 法在一维纳米管热传导中的应用. 在相同的模拟步数中, Müller-Plathe 法可以得到很好的结果, 热导率在交换频率大于 50 时对参数的选择并不敏感. 然而, Jund 法并不能得到良好的线性温度梯度, 其热导率在一定程度上依赖于选择的热流大小. 在此基础上, 运用 Müller-Plathe 法进一步研究了碳纳米管和碳化硅纳米管的长度、直径和温度对热导率的影响. 结果表明, 无论是碳纳米管还是碳化硅纳米管, 其长度、直径和温度对热导率的影响是一致的. 只要长度增加, 纳米管的热导率相应增大, 但增长速率不断降低. 直径对热导率的影响很大程度上还取决于温度, 在高温时, 直径对热导率几乎没有影响. 除此之外, 纳米管的热导率随着温度的增加总体上也是不断降低的, 但峰值现象的出现还受纳米管长度的影响.

**关键词:** 反向非平衡分子动力学, 热传导, 碳纳米管, 碳化硅纳米管**PACS:** 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc**DOI:** 10.7498/aps.71.20210969

## 1 引言

在过去的二十年中, 纳米材料的合成和加工的快速的发展, 为理解低维纳米材料的热传输创造了有利的条件. 与三维块体材料相比, 由于纳米尺度的尺寸效应, 低维纳米材料表现出不同的量子约束、电子、光子和声子的表面和界面散射特性<sup>[1,2]</sup>. 碳纳米管有着完美的蜂窝状晶体结构, 因而表现出了超高导热性. 与纳米管不同, 纳米线有一个外表面, 可以提供额外的声子边界散射. 因此, 对于声子在纳米线中的输运, 热导率会受到比在纳米管中更多因素的影响, 包括表面粗糙度、晶界等. 二维材料因其独特的性质而引起了广泛的研究兴趣, 包括石墨烯、硅烯、硼烯、氮化硼和二硫化钼等, 它们的热导率在很大程度上取决于边界的宽度和边界散射. 最近, 在受到双层石墨烯在旋转一定角度后产生了超导现象的启发后, Ren 等<sup>[3]</sup>探究了不同旋转角度

对嵌套二维材料热导率的影响. 许多研究表明, 通过原子结构调控, 纳米带作为热电材料具有巨大的潜力. 纳米带的尺寸、缺陷、掺杂、形状、应力/应变、基底、层间相互作用、手性、拓扑结构、边缘折叠等因素对其热导率的影响已被广泛研究<sup>[4]</sup>.

碳纳米管的发现使人们对准一维纳米材料的研究产生了巨大的兴趣, 由于硅原子与碳原子具有相似的电子结构, 硅纳米管和碳化硅纳米管作为新一代纳米管的候选材料受到了广泛的关注. C 原子采用  $sp^2$  杂化促进了碳纳米管的形成, 而 Si 原子倾向于采用金刚石型的  $sp^3$  杂化. 硅纳米管的原子间距离较大, 导致  $\pi-\pi$  键重叠减少, 相应地降低了硅纳米管的稳定性<sup>[5-7]</sup>. 然而, C—C 和 Si—C 都比 Si—Si 强, 因此 C 原子和 Si 原子 1:1 的混合便形成了更加稳定的碳化硅纳米管<sup>[8]</sup>.

纳米管的热传导主要来自于声子的贡献, 即使是金属性的碳纳米管, 其电子的热导贡献也是很低的<sup>[9]</sup>. 碳纳米管完美的蜂窝状结构以及很强的共价

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61264004) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qxie@gzu.edu.cn

C—C 导致声子的散射较少, 声子平均自由程很大, 使得碳纳米管表现出了极其优异的导热能力<sup>[9,10]</sup>. 当声子的平均自由程远大于碳纳米管的管长时, 热导率在很大程度上随长度的增加而增加. 大量的分子动力学以及玻尔兹曼输运方程的计算结果已经表明了碳纳米管的热导率与管长的关系<sup>[11–23]</sup>. 除此之外, 影响碳纳米管热导率的还有温度<sup>[9,10,13,15,24–26]</sup>. 而且大量的研究已经表明碳纳米管的导热对手性并不敏感, 并且在很大程度上是取决于其直径的大小<sup>[15,18,19,24–26]</sup>. 早期的掺杂研究已经表明, 杂质会增加纳米管的散射, 从而极大地减少热导率<sup>[11,15,27]</sup>. 人们对碳纳米管热导的研究已经有近二十年了, 然而对于碳化硅纳米管的热导率的研究十分不足. 现有研究表明, 碳化硅纳米管的热导性质与碳纳米管十分类似, 很大程度上受长度、直径以及温度的影响<sup>[28–30]</sup>.

目前研究纳米管的方法主要有玻尔兹曼输运方程<sup>[12,17,19,31]</sup>和分子动力学<sup>[10,11,13,14,16,18,20–24,26–30]</sup>方法. 在分子动力学方法中, 非平衡分子动力学因具有快速收敛的特点而广泛应用于一维材料热传导的研究中. 非平衡分子动力学需要在材料两端施加热浴来保持恒定的温差, 因此不同的热浴对温度梯度以及热导率有着不同的影响. Chen 等<sup>[32]</sup>对不同热浴对热导率的影响做了全面的研究. 然而反向非平衡分子动力学对纳米管的研究至今还十分稀少, 因为其对参数的选取有一定的要求, 不合适的参数选取往往会导致错误的结果, 因此对于反向非平衡分子动力学在纳米管热传导的研究中需要一个全面的描述.

本文通过反向非平衡分子动力学研究了一维纳米管的热传导, 研究了其参数选取对热流以及热导率的影响, 给出了比较好的参数选择. 在此基础上, 进一步研究了长度、温度以及直径对碳纳米管和碳化硅纳米管热导率的影响.

## 2 模拟方法

### 2.1 理论方法

非平衡分子动力学求解热导率是基于傅里叶定律的, 其形式如下:

$$J = -\kappa \nabla T, \quad (1)$$

其中  $J$  是热流密度,  $\kappa$  是热导率,  $\nabla T$  是温度梯度. 本文研究的是一维纳米材料, 因此只需关注沿管轴  $z$  方向的热导率, 因此可以进一步写为

$$J_z = -\kappa \frac{dT}{dz}. \quad (2)$$

为了施加热流和计算温度梯度, 首先将纳米管沿  $z$  方向均匀分为  $N$  块区域, 如图 1 所示. 本文采用周期性边界条件, 因此  $N$  必须为偶数. 将区域 1 设置为冷区, 第  $(N/2 + 1)$  块区域设置为热区. 热流密度根据不同的实现方法有不同的算法, 而温度梯度可以通过拟合冷区和热区中间区域的温度而得到. 每块区域的温度可以通过能量均分定理得到:

$$T_k = \frac{1}{3n_k k_b} \sum_i^{n_k} m_i v_i^2, \quad (3)$$

其中  $n_k$  为区域  $k$  中的原子数量,  $k_b$  为玻尔兹曼常数,  $v_i$  和  $m_i$  分别为第  $i$  个原子的速率和质量.

非平衡分子动力学方法模拟主要有两种方法: 一种是在材料两端施加恒定的温差, 进而造成温度梯度, 这就是传统的非平衡分子动力学法; 另外一种是通过在热区和冷区施加不同的扰动, 从而在两端造成温差, 进而造成温度梯度, 这种方法就是反向非平衡分子动力学法. 反向非平衡法又有两种主要的实现办法: 一种是 Müller-Plathe 法<sup>[33]</sup>; 另一种是 Jund 法<sup>[34]</sup>.

#### 1) Müller-Plathe 法

Müller-Plathe 法最初施加热流的扰动是通过在热区和冷区交换一个原子的速率实现的. 因为系统中的原子速率分布是十分广阔的, 以至于冷区中

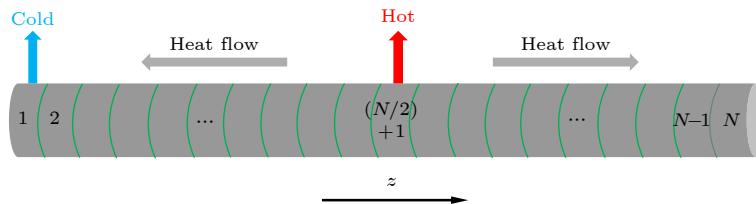


图 1 模拟结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of simulated structure.

原子的最大速率总是大于热区中原子的最小速率. 因而这种交换使得热区的总动能高于冷区, 从而在两端形成温度差. 速率的交换公式为

$$v'_c = v_h, \quad (4)$$

$$v'_h = v_c, \quad (5)$$

其中  $v$  和  $v'$  分别代表动量交换前后的速率, 下标  $h$ ,  $c$  分别代表热区和冷区. 不难看出, 动量交换前后, 系统的总动量和总能是守恒的.

然而最初的方法只适合于相同质量的原子之间的交换, 因此无法应用在本文研究的碳化硅纳米管. Nieto-Draghi 和 Avalos<sup>[35]</sup> 之后提出了一种新的算法, 分别选择热区和冷区中动能最小和最大的原子, 并假设两个原子之间发生了弹性碰撞, 从而碰撞后的速率可以写为

$$v'_c = -v_c + 2 \frac{m_c v_c + m_h v_h}{m_c + m_h}, \quad (6)$$

$$v'_h = -v_h + 2 \frac{m_c v_c + m_h v_h}{m_c + m_h}, \quad (7)$$

其中  $m$  为交换原子的质量. 同样可以证明系统的能量和动量是守恒的, 当  $m_c = m_h$  时, (6) 式和 (7) 式又回到了 (4) 式和 (5) 式. 除此之外, 该方法还可以进一步用于分子之间的交换<sup>[36]</sup>.

热区和冷区的动能交换量是一样的, 因此只需要求得其中一个区域的动能交换量就可以进一步得到热流密度

$$J = \frac{1}{2tA} \sum_{\text{transfers}} \frac{m}{2} ((v')^2 - v^2), \quad (8)$$

其中  $t$  为动能交换中模拟的时间,  $A$  为计算模型垂直于热流方向的横截面积. 因为本文选取周期性边界条件, 热流流向两个方向, 因此需要除以 2.

## 2) Jund 法

该方法通过在热区增加和冷区减少一样的能量 (总能不变), 在两端造成了温度差, 从而形成温度梯度. 能量的修改是通过缩放冷区和热区中原子的速率实现的. 对于热区和冷区中的任一原子  $i$ , 其速率可以通过下面的式子修改 (可以证明交换前后系统总动量不变):

$$v'_i = v_{c-m} + \alpha(v_i - v_{c-m}), \quad (9)$$

式中  $v_{c-m}$  为质心速率, 定义为

$$v_{c-m} = \frac{\sum_i m_i v_i}{\sum_i m_i}; \quad (10)$$

$\alpha$  为速率的缩放系数,

$$\alpha = \sqrt{1 \pm \Delta\varepsilon/E_k^R}, \quad (11)$$

其中的正负号分别代表了热区和冷区的缩放系数,  $\Delta\varepsilon$  为在热区和冷区中加入和抽出的能量, 为常数, 并且是人为给定的. (11) 式中的  $E_k^R$  为区块中所有粒子相对于质心的动能总和, 定义为

$$E_k^R = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 - \frac{1}{2} \sum_i m_i v_{c-m}^2. \quad (12)$$

一旦给定了  $\Delta\varepsilon$ , 其热流密度也是给定的:

$$J = \Delta\varepsilon/(2At). \quad (13)$$

## 2.2 计算细节

在管轴  $z$  方向采用周期性边界条件, 并在其他方向采用自由边界条件. 本文所有的计算都是基于 lammps 软件包<sup>[37]</sup>, 并且采用了 Tersoff 势<sup>[38]</sup>, 采用的时间步长为 0.5 fs. 首先, 采用正则系综 (NVT) 模拟 20 万步, 使系统达到稳态; 然后将纳米管均匀分为 20 等份, 并在冷区和热区施加扰动, 并在微正则系综 (NVE) 驰豫 50 万步得到稳定的热流; 最后 200 万步对系统进行统计平均, 得到系统的温度分布和热流密度, 并通过傅里叶定律求出热导率. 本文选取的 C—C 为 1.44 Å, Si—C 为 1.79 Å. 碳化硅纳米管选取的热流截面积是一个厚度为 3.8 Å 的圆环, 这是碳原子范德瓦耳斯直径 (3.4 Å) 和硅原子范德瓦耳斯直径 (4.2 Å) 的平均值<sup>[28]</sup>. 纳米管的横截面积近似为  $A = \pi d\delta$ , 其中  $d$  为纳米管的直径,  $\delta$  为范德瓦耳斯直径. 从图 2 可以看到模拟

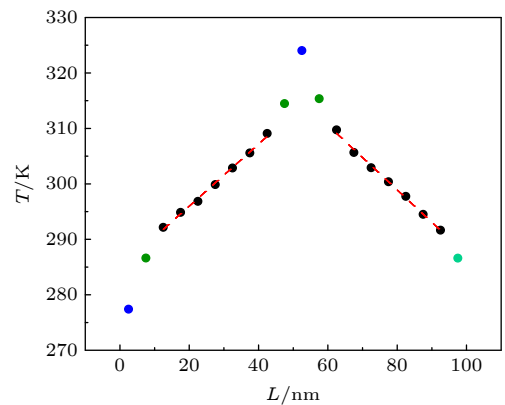


图 2 纳米管轴向温度分布图 (蓝点为热区和冷区; 绿点为温度跳变点; 黑点为线性反应区)

Fig. 2. Axial temperature distribution of nanotubes. The blue points are the hot and cold areas; the green point is the temperature jump point; the black dots are linear reaction zones.



后的温度梯度, 因为在热区和冷区的临近区域发生了温度的跳变, 因此放弃了该部分的数据.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Müller-Plath 法

非平衡分子动力学成功的关键在于得到一个很好的线性温度梯度. 在 Müller-Plathe 法中不仅可以调节冷区和热区交换的频率, 还可以进一步改变交换的原子对数. 交换频率和交换原子的对数都是为了调节热区和冷区的温度差, 需要相互配合地调节从而得到良好的线性结果. 一般来讲, 一次交换更多的原子数或者更频繁的交换都将会使得热区和冷区产生更大的温差从而造成更大的热流和温度梯度. 既然这两个参数都是为了控制热流的大小, 那么在实际计算中完全可以固定一个参数只通过一个参数的调节来控制热流. 对于一些原子数较少的模型, 在热区和冷区的原子速率分布较少. 随着交换原子对数的增加, 并不能保证热区中交换原子的最小动能总是小于冷区中交换原子的最大动能, 因此增大交换的原子对数并不一定能够增加热流. 然而增加交换的频率很大概率是可以减少热流的, 因此通过交换频率来进一步控制热流会更加合适, 交换的原子对数为 1 是个很好的选择. 从表 1 可以看到, 无论是碳纳米管还是碳化硅纳米管, 随着交换频率的不断增大, 热流不断下降, 这与前面的表述是一致的. 当频率为 1 时, 纳米管的热流明显大于其他频率时的情况, 而这种热流的跳变很有

可能会得到错误的热导率.

从表 1 可以看到, 热导率在频率大于 50 时就已经收敛趋于平稳, 因此对于纳米管的研究, 交换频率大于 50 就能得到比较可靠的结果. 并且因为较大的热流, 长度为 20 nm 的碳纳米管在频率为 1 时无法得到线性的温度梯度. 对于其他碳纳米管和碳化硅纳米管, 当频率为 1 时尽管得到了线性的温度梯度, 但热导率是明显大于其他频率的. 通常在其他条件不变的情况下, 一个材料的传热性能是一定的, 因此即使在两端施加巨大的温差, 从热区传递到冷区的热流是一定的. 因此, 表 1 中频率为 1 时得到的热流并非是从热区传递到冷区的热流, 而只是交换的总能量. 由于能量守恒, 可以推测当频率为 1 时, 频繁交换会使得冷区和热区的温差突变, 从而远大于其他频率的温差. 从图 3 可以看到, 频率为 1 时的温差随着时间的变化总是远大于其他频率的, 而其他频率的温差在一定程度上是基本一致的, 这和我们的推测完全一致. 因此可以得出: 较小的交换频率往往会得到错误的热导率, 甚至是非线性的温度梯度.

除此之外, 从表 1 可以发现, 随着交换频率的增加, 更加容易造成非线性的温度梯度. 即使有着线性的温度梯度, 其线性程度也是低于较小频率的. 温度梯度的线性程度决定了热导率的准确性, 因此更加容易造成热导率的偏差, 比如 20 和 50 nm 的碳纳米管, 热导率在更高频率时明显降低了. 因此综合对比, 对于纳米管的研究, 交换频率为 100 是个不错的选择.

表 1 Müller-Plath 法得到的热流和热导率 (\*代表温度梯度线性程度十分糟糕; 6, 20, 50 是纳米管的长度 (单位: nm))  
Table 1. Heat flux and thermal conductivity obtained by Muller-Plath method. \* represents a very poor linearity of the temperature gradient. 6, 20, 50 is the length of the nanotube (unit: nm).

频率	碳纳米管						碳化硅纳米管					
	热流/(eV·ps <sup>-1</sup> )			热导率/(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )			热流/(eV·ps <sup>-1</sup> )			热导率/(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )		
	6	20	50	6	20	50	6	20	50	6	20	50
1	24.0	*	36.4	74.3	*	417.1	8.8	8.7	17.2	15.8	29.6	113.7
50	4.2	5.40	5.4	33.7	83.5	162.0	3.2	3.7	3.8	8.4	20.6	36.1
100	2.2	2.90	3.0	32.8	81.4	159.0	1.8	2.2	2.3	7.6	19.6	34.1
150	1.5	1.99	2.1	33.0	79.2	158.0	1.3	1.5	1.7	7.3	18.7	33.1
200	1.1	1.50	1.6	29.4	76.4	145.1	1.0	1.2	1.3	7.3	18.3	33.6
300	0.8	1.00	1.0	31.4	84.5	159.3	0.7	0.8	1.0	7.7	18.2	32.6
400	*	0.80	0.9	*	74.0	160.5	0.5	0.7	0.7	7.1	16.8	32.7
500	*	0.60	*	*	68.9	*	0.4	0.5	0.6	7.1	16.8	31.2
700	*	0.40	0.5	*	63.5	97.2	0.3	0.4	0.4	6.5	16.1	32.4
1000	*	0.30	*	*	67.3	*	*	0.3	0.3	*	17.2	34.2

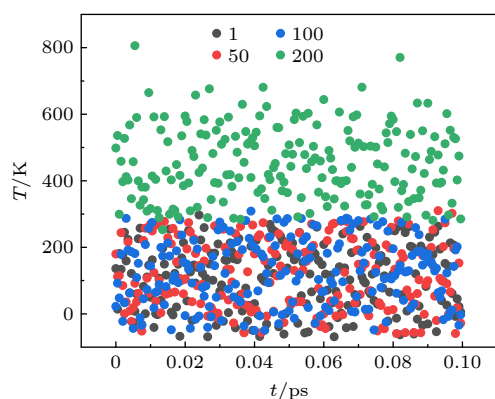


图 3 6 nm 碳纳米管在不同交换频率下温差随时间的变化图

Fig. 3. Temperature difference of 6 nm carbon nanotubes at different exchange frequencies changes with time.

### 3.2 Jund 法

相比于前一种方法, Jund 法能够主动选择热流的大小, 因此只需要得到温度梯度便可求解热导率, 但热流的选择往往需要不断地测试. 从表 2 可以看到, 很大一部分的体系崩溃了, 这是因为当选择的热流过大时会导致冷区中的动能为负, 这显然是不符合物理的. 并且相比于前一种方法, 此方法很容易得到非线性的温度梯度, 特别是在热流较大时. 从表 2 也可以看到, 过大的热流往往会导致较大的热导率, 因此过大的热流对于 Jund 法来说也是不可取的. 从表 2 可以看到 Jund 法得到的热导率在数量级上与 Müller-Plath 法大部分是一致的. 对于长度为 6 nm 的碳纳米管, Jund 法得到的是 31.5 W/mK, Müller-Plath 法得到的热导率是 32.75 W/mK, 这与侯泉文等 [22] 通过非平衡分子动力学计算的 34 W/mK 基本一致. 然而, 进一步观察可知, 小热流即使得到了线性的温度梯度, 其结果根据不同的热流选择也不同, 即使是相近的热

流也往往得到不一致的结果. 结果的正确性依赖于选择的热流, 这显然是不合适的. 因此, 对于一维纳米管体系的热导率研究, Jund 法并不能给出很好的结果. 后面的研究完全基于 Müller-Plath 法, 交换频率选为 100, 交换原子对数选为 1.

### 3.3 长度依赖性

以前的研究表明 [16,26] 碳纳米管的热导率与长度呈指数关系, 可以写成

$$\kappa = \kappa_0 L^\alpha, \quad (14)$$

其中  $L$  为管长,  $\alpha$  为长度依赖指数. 图 4 给出了室温下 ( $T = 300$  K) (5, 5) 纳米管热导率随长度的变化图, 可以看到, 随着碳纳米管长度的增加, 其热导率不断增加, 但增加的速度不断降低. 同样, 长度依赖指数随着碳纳米管长度的增加不断降低, 热导率对长度的依赖性也不断降低. 因此, 当碳纳米管达到一定长度时其热导率将会收敛, 不再随长度的变化而变化, 这与以前的研究结果 [11–13,18,22] 完全一致. 碳纳米管长度小于 40 nm 时, 长度依赖指数为 0.76; 长度为 40–110 nm 时, 长度依赖指数减少到 0.59; 而长度为 110–1000 nm 时, 幂指数仅为 0.35 了.

目前对纳米管热导率的研究总是有一定的差异, 造成这种差异的原因是多种多样的. Lukes 和 Zhong [14] 认为主要的原因选取纳米管的结构参数、计算的温度和方法以及势函数的选取有所不同. 除此之外, Lukes 和 Zhong [14] 的研究表明压力对热导率的计算也有着一定的影响, 在模拟研究中具体表现为自由和周期性边界条件的选取. 本文得到的碳纳米管热导率随长度的变化趋势基本和以前的文献一致, 但长度依赖指数有着一定的差异.

表 2 Jund 法得到的热导率. \*代表温度梯度线性程度十分糟糕; —代表体系崩溃. 1—9 代表了在冷区和热区抽取和注入的热流 (单位: eV/ps)

Table 2. Thermal conductivity obtained by Jund method. \* represents a very poor linearity of temperature gradient; — represents the system collapse. 1–9 represents the heat flow (unit: eV/ps) extracted and injected in cold and hot regions.

模型	长度/nm	热流/(eV·ps <sup>-1</sup> )								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
碳纳米管	60	31.40	31.66	*	—	—	—	—	—	—
	200	77.07	32.80	*	46.26	*	*	*	*	*
	500	184.46	181.25	*	*	*	*	270.25	*	*
碳化硅纳米管	60	6.90	5.41	6.87	7.98	8.52	—	—	—	—
	200	16.96	10.98	*	22.03	23.53	24.21	25.02	—	—
	500	30.23	33.22	34.19	31.27	35.79	37.89	39.62	44.21	44.21

Zhang 和 Li<sup>[15]</sup> 的计算表明 (5, 5) 碳纳米管在 4—100 nm 的长度依赖指数为 0.4, 低于本文的结果. 尽管与本文选取的势函数一致, 但 Zhang 和 Li<sup>[15]</sup> 采用的是自由边界条件, 因此造成了一定的差异. Maruyama 分别采用 Brenner<sup>[26]</sup> 和 Tersoff-Brenner<sup>[16]</sup> 势得到的结果表明 (5, 5) 碳纳米管在 10—300 nm 左右的长度依赖指数分别是 0.27 和 0.32, 小于本文 Tersoff 的结果, 他们采用的也是自由边界条件. 侯泉文等<sup>[22]</sup> 采用周期性边界条件计算的结果与本文的大体一致, 但他们选用的势函数是 Tersoff-Brenner 势, 所以得到的幂指数略有不同.

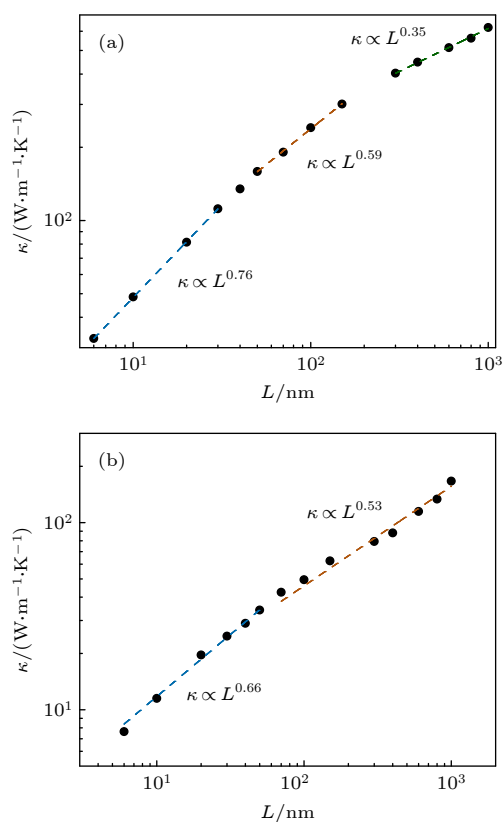


图 4 (5, 5) 纳米管热导率随长度的幂指数变化关系 ( $T = 300$  K, 图中用的是 log-log 坐标轴) (a) 碳纳米管; (b) 碳化硅纳米管

Fig. 4. Exponent variation of thermal conductivity of (5, 5) nanotubes with length ( $T = 300$  K): (a) Carbon nanotubes; (b) silicon carbide nanotubes. The log-log axis are used.

Bai<sup>[28]</sup> 通过平衡分子动力学模拟研究了碳化硅纳米管的热导率, 结果表明, 随着碳化硅纳米管长度的增加, 其热导率不断增加, 有着与碳纳米管一样的尺寸效应. 从图 4(b) 同样可以看到, 随着碳化硅纳米管长度的增加, 其长度依赖指数也在降低, 当达到一定长度后最终也会收敛. 相比于碳纳

米管, 碳化硅纳米管热导率的收敛速率明显降低了. 当长度小于 70 nm 时, 碳化硅纳米管的长度依赖指数为 0.66; 而长度为 70—1000 nm 时, 长度依赖指数仅减少到 0.53.

通过在弛豫时间近似下求解玻尔兹曼输运方程并使用傅里叶定律得到热导率在  $z$  方向的表达式:

$$\kappa(L) = \sum_n \sum_q c v_g(n, \mathbf{q}) l(n, \mathbf{q}, L), \quad (15)$$

其中  $n, \mathbf{q}$  分别指声子振动模式和波矢;  $c$  是每个振动模式的单位体积比热;  $v_g(n, \mathbf{q})$  是在管轴  $z$  方向的群速度;  $l(n, \mathbf{q}, L)$  是声子的平均自由程. 根据 Matthiessen 法则, 并且只考虑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:

$$1/l = 1/l_\infty + 1/l_b, \quad (16)$$

其中  $l_\infty$  是尺寸无限长时 (不考虑边界散射) 的声子平均自由程,  $l_b$  是不考虑声子散射 (弹道输运) 仅考虑边界散射时的平均自由程. 声子边界散射的平均自由程为  $L/2$ , 因为周期性边界条件使得冷区和热区的距离只有管长的一半, 因此本文中的边界散射自由程为  $L/4$ , 声子的平均自由程可以写为

$$1/l = 1/l_\infty + 4/L. \quad (17)$$

如果认为每个振动模式的群速度、单位体积比热和平均自由程完全一样, 则 (15) 式可以简化为

$$\kappa = n q c v_g l, \quad (18)$$

这一表达式与气体的热流动方程一致. 将 (17) 式代入 (18) 式可得

$$\kappa = n q v_g c \frac{l_\infty L}{4l_\infty + L} = \kappa_\infty \frac{L}{4l_\infty + L}, \quad (19)$$

其中  $\kappa_\infty = n q v_g c l_\infty$  是纳米管无限长时的热导率.

(19) 式是一个粗糙的近似, 但可以用来估测声子的散射平均自由程, 因此可以通过数据拟合求得平均自由程. 从图 5 可以看到, 曲线与数据拟合得比较好. 室温下, 碳纳米管的声子平均自由程为 47 nm, 这与 Wang 等<sup>[19]</sup> 求得的结果基本一致. 然而侯泉文等<sup>[22]</sup> 求得的声子平均自由程为 80 nm, 这是因为他们在求平均自由程时未考虑到模型的周期性边界条件, 从而认为 (16) 式中边界散射的平均自由程为  $L/2$ , 因而高估了声子的散射平均自由程. 碳化硅纳米管的声子散射平均自由程为 85 nm, 是碳纳米管的 2 倍左右.

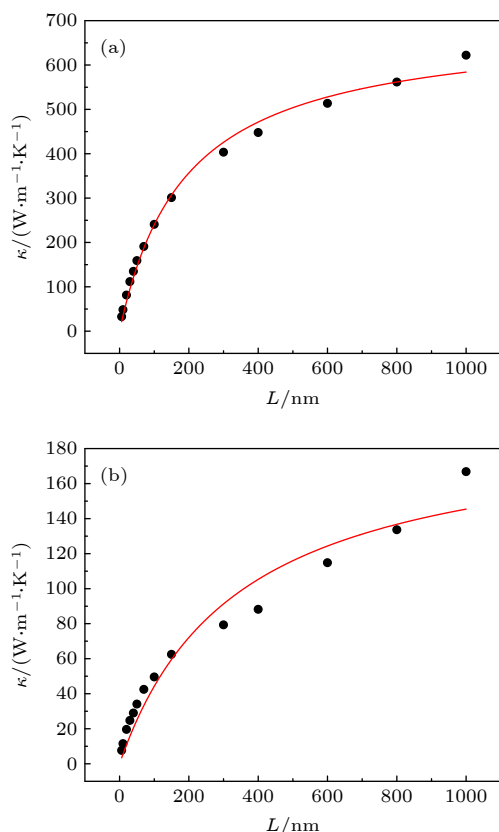


图5 (5, 5) 纳米管热导率随长度的变化关系 ( $T = 300$  K)  
(a) 碳纳米管; (b) 碳化硅纳米管

Fig. 5. Variation of thermal conductivity of (5, 5) nanotubes with length ( $T = 300$  K): (a) Carbon nanotubes; (b) SiC nanotubes.

尽管不能通过计算无限长的纳米管得到最终收敛的热导率, 但线性外推法<sup>[39,40]</sup>可以进一步估计收敛后的热导率. 将 (17) 式代入 (15) 式可得

$$\kappa(L) = \sum_n \sum_q c v_g(n, q) l_\infty(n, q) \left[ 1 + \frac{4l_\infty(n, q)}{L} \right]^{-1}. \quad (20)$$

从 (20) 式可以知道  $1/\kappa$  与  $1/L$  存在对应的函数关系, 则可以通过泰勒展开在  $1/L = 0$  展开:

$$\begin{aligned} 1/\kappa &= f(1/L) = f(0) + f'(0)[1/L] \\ &\quad + \frac{f''(1/L_0)}{2!}(1/L)^2 + \dots, \end{aligned} \quad (21)$$

进一步写为

$$\begin{aligned} 1/\kappa_\infty &= f(0) = 1/\kappa - f'(0)[1/L] \\ &\quad - \frac{f''(1/L_0)}{2!}(1/L)^2 - \dots, \end{aligned} \quad (22)$$

忽略二阶以及更高阶项, 进一步写为

$$\frac{1}{\kappa_\infty} = \frac{1}{\kappa} - f'(0) \left[ \frac{1}{L} \right]. \quad (23)$$

此时  $1/\kappa$  与  $1/L$  呈线性关系, 可以通过拟合数据中的线性反应区外推到  $L$  为无穷大时的热导率  $\kappa_\infty$ .

从图 6(a) 和图 6(b) 可以看到, 选择  $1/L$  为  $0.025\text{--}0.167\text{ nm}^{-1}$  的线性反应区, 然后外推得到碳纳米管和碳化硅纳米管的热导率分别为  $248.14$  和  $57.11\text{ W/mK}$ . 这显然是错误的, 当长度为  $1000\text{ nm}$  时, 我们计算的碳纳米管和碳化硅纳米管的热导率已经分别达到了  $620$  和  $166.8\text{ W/mK}$ . 进一步分析 (22) 式可知, 当  $1/L$  较大时, 二阶以及高阶项并不能直接忽略. 因此需要选择  $1/L$  比较接近  $0$  的时候进行外推. 从图 6(c) 和图 6(d) 可以看到, 选择  $1/L$  为  $0.00167\text{--}0.001\text{ nm}^{-1}$  进行线性拟合并外推得到的碳纳米管和碳化硅纳米管热导率分别为  $909.1$  和  $454.5\text{ W/mK}$ .

### 3.4 直径和温度依赖性

由图 7(a) 可知, 当碳纳米管长度为  $10\text{ nm}$  时, 温度和直径对热导率的影响毫无规律. Wang 等<sup>[19]</sup>的计算结果表明, 当温度较小 ( $< 50\text{ K}$ ) 时, 碳纳米管的热导与直径无关, 随着温度的增高, 在高温时, 热导与直径成正比. 热导定义为  $G = \kappa A/L$ , 而  $A = \pi d\delta$ , 则  $\kappa = GL/(\pi d\delta)$ . 热导与直径成正比, 也就是热导率与直径无关. 从图 7(b) 可以看到, 当温度较低时, 热导率在直径方向的曲线还凹凸不平, 然而随着温度不断升高, 曲线变得越来越平滑, 碳纳米管的热导率将与直径无关.

以前的研究表明碳纳米管的热导率随着温度的增加总体上是不断降低的, 但在低温区依旧有着略微不同的结果. 一些文献的研究结果在低温段表现出了峰值现象<sup>[10,15,24,25,41]</sup>, 但也有文献的研究并没有峰值现象<sup>[13,19]</sup>. 文献 [9] 中没有出现峰值现象的原因很大可能是取样过于稀疏, 从而错过了峰值点. 文献 [15] 的结果表明, 在较低的温度区域, 随着温度的增加, 热导不断增大. 尽管没有给出更高温度的结果, 但依旧可以推测, 当温度大到一定程度时, 热导率便会降低, 从而出现峰值现象. 值得一提的是, 尽管一些文献中均出现了峰值现象, 但他们出现峰值的温度却不尽相同. 从图 7(b) 可以看到, 随着温度的不断增加, 热导率不断降低, 但不同的是并未出现峰值现象. 尽管以前的研究并没有给出相应纳米管的长度, 但从热导率的数量级依旧可以判断碳纳米管的长度是足够长的, 以至于可以忽略尺寸的影响. 但本文选择的长度较小, 很大



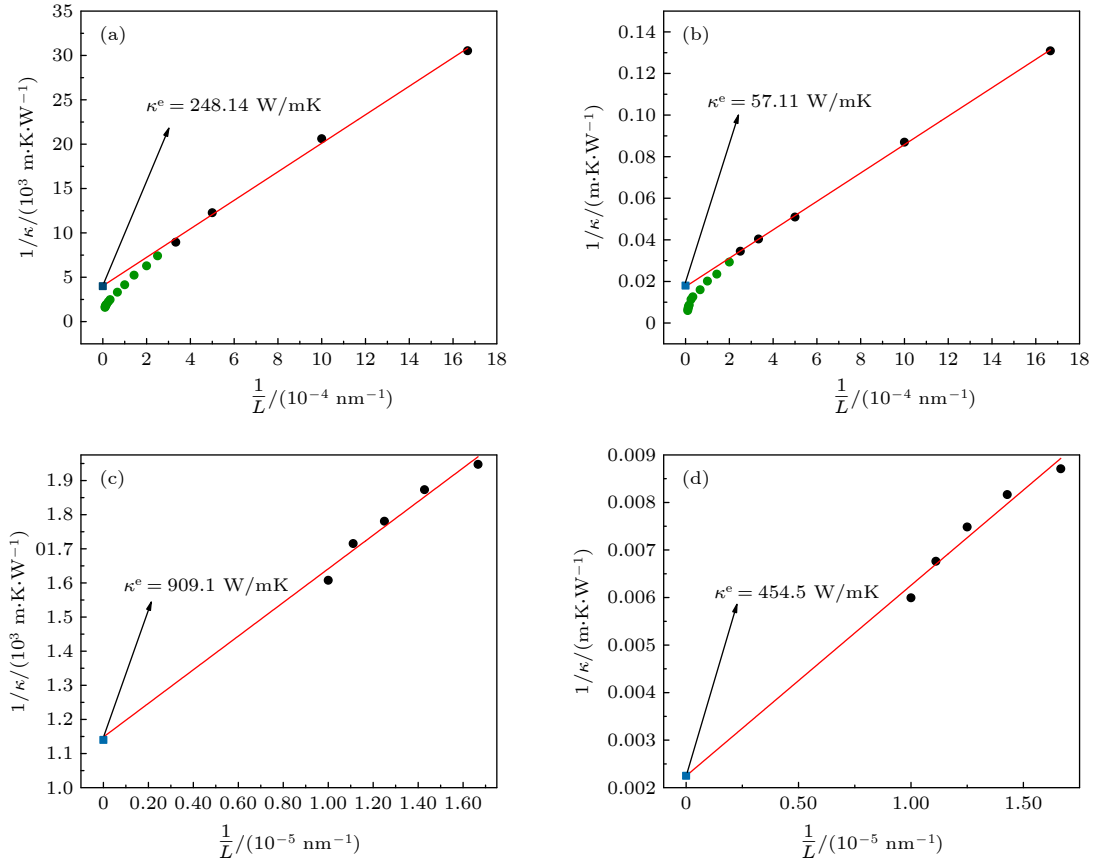


图 6 (5, 5) 纳米管  $1/\kappa$  随  $1/L$  的变化关系 ( $T = 300$  K) (a), (c) 碳纳米管; (b), (d) 碳化硅纳米管  
Fig. 6. Variation of  $1/\kappa$  with  $1/L$  of (5, 5) nanotubes ( $T = 300$  K): (a), (c) Carbon nanotubes; (b), (d) SiC nanotubes.

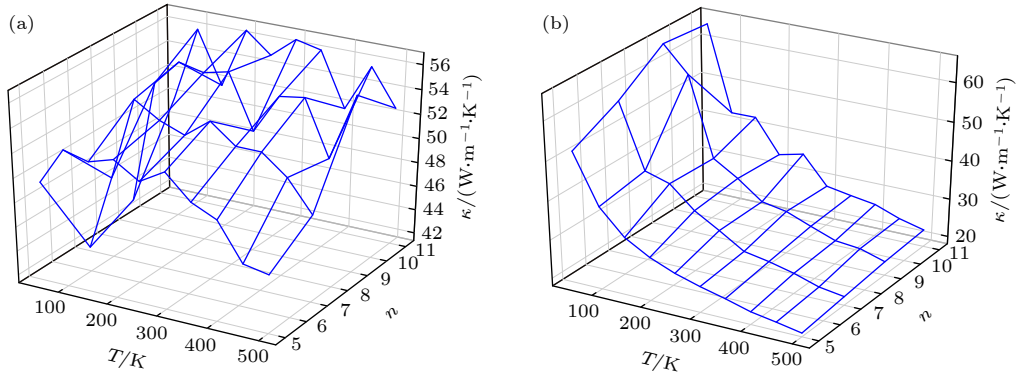


图 7 碳纳米管热导率的直径和温度的依赖关系 ( $n$  是纳米管的手性参数) (a)  $L = 10$  nm; (b)  $L = 100$  nm  
Fig. 7. Diameter and temperature dependence of the thermal conductivity of carbon nanotubes, where  $n$  is the chiral index of the nanotube: (a)  $L = 10$  nm; (b)  $L = 100$  nm.

程度上受尺寸的影响, 所以并没有出现峰值现象. 因此可以确定的是, 随着温度的增加, 碳纳米管的热导率总体将不断降低, 而是否出现峰值现象在很大程度上还取决于碳纳米管的长度.

从图 8(a) 可以看到, 当管长为 10 nm 时, 碳化硅纳米管在 100 K 左右出现了峰值现象. 100 K 以后随着温度的增加, 热导率不断地降低. 以前的

研究<sup>[28–30]</sup>也表明了碳化硅纳米管的热导率会随着温度的增加而不断降低, 这与本文的结果大体一致, 但却没有出现峰值现象. 然而, 当管长为 100 nm 时, 随着温度的增加碳化硅纳米管的热导率不断降低, 也没有出现峰值现象. 因此可以得到以下结论: 碳化硅纳米管的热导率总体上会随着温度的增加而不断降低, 但峰值现象的出现同样在很大程度上

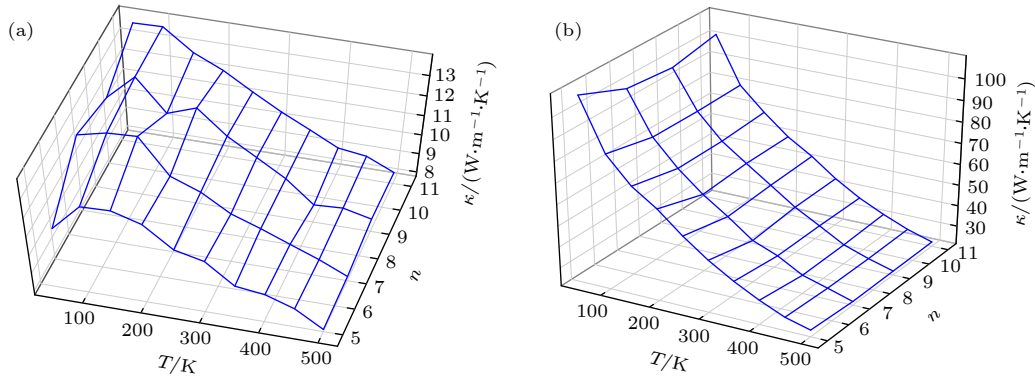


图 8 碳化硅纳米管热导率的直径和温度依赖关系 (a)  $L = 10$  nm; (b)  $L = 100$  nm

Fig. 8. Diameter and temperature dependence of the thermal conductivity of silicon carbide nanotubes: (a)  $L = 10$  nm; (b)  $L = 100$  nm.

取决于长度. 除此之外, 从图 8 可以看到, 当温度较低时, 热导率在直径方向的曲线并不平滑, 然而随着温度的增加, 曲线逐渐趋于平稳. 这一现象与碳纳米管一样, 随着温度的增加, 直径对热导率的影响不断降低.

## 4 结 论

本文首先测试和研究了反向非平衡分子动力学中的 Müller-Plathe 法和 Jund 法在一维纳米管热传导的应用, 结果表明 Jund 法并不能很好地应用于纳米管的热导率研究, 而 Müller-Plathe 法可以完美地应用. 对于 Müller-Plathe 法, 交换的原子对数为 1 以及交换频率为 100 是一个不错的选择. 在此基础上, 进一步研究了碳纳米管和碳化硅纳米管的长度、直径和温度对热导率的影响. 碳纳米管的热导率明显大于碳化硅纳米管的热导率, 并且长度、直径和温度对热导率的影响是一致的. 纳米管的热导率随着温度的增加不断增加, 但增加速率不断降低, 长度依赖性也不断降低. 当温度较低时, 直径对热导率有着一定的影响, 然而随着温度的增加, 在高温时, 直径对热导率几乎没有影响. 纳米管的热导率随着温度的增加总体上也是不断降低的, 但峰值现象的出现还受纳米管长度的影响.

## 参考文献

- [1] Ouyang Y L, Zhang Z W, Li D F, Chen J, Zhang G 2019 *Ann. Phys.* **531** 1800437
- [2] Zhang Z, Ouyang Y, Cheng Y, Chen J, Li N, Zhang G 2020 *Phys. Rep.* **860** 1
- [3] Ren W, Ouyang Y, Jiang P, Yu C, He J, Chen J 2021 *Nano Lett.* **21** 2634
- [4] Yang N, Xu X, Zhang G, Li B 2012 *AIP Adv.* **2** 041410
- [5] Zhang R, Lee S, Law C K, Li W K, Teo B K 2002 *Chem. Phys. Lett.* **364** 251
- [6] Durgun E, Tongay S, Ciraci S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 075420
- [7] He T, Zhao M, Li W, Lin X, Zhang X, Liu X, Xia Y, Mei L 2008 *Nanotechnology* **19** 205707
- [8] Menon M, Richter E, Mavrandonakis A, Froudakis G, Andriotis A N 2004 *Phys. Rev. B* **69** 115322
- [9] Balandin A A 2011 *Nat. Mater.* **10** 569
- [10] Berber S, Kwon Y K, Tomanek D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4613
- [11] Padgett C W, Brenner D W 2004 *Nano Lett.* **4** 1051
- [12] Donadio D, Galli G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 255502
- [13] Moreland J F 2004 *Microscale Thermophys. Eng.* **8** 61
- [14] Lukes J R, Zhong H 2007 *J. Heat Transfer* **129** 705
- [15] Zhang G, Li B 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 114714
- [16] Maruyama S 2002 *Phys. B* **323** 193
- [17] Mingo N, Broido D A 2005 *Nano Lett.* **5** 1221
- [18] Shiomi J, Maruyama S 2007 *Thermal Engineering Summer Heat Transfer Conference Vancouver, British Columbia, Canada, July 8–12, 2007* p381
- [19] Wang J, Wang J S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 111909
- [20] Yao Z, Wang J S, Li B, Liu G R 2005 *Phys. Rev. B* **71** 085417
- [21] 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]
- [22] 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]
- [23] 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]
- [24] Osman M A, Srivastava D 2001 *Nanotechnology* **12** 21
- [25] Cao J X, Yan X H, Xiao Y, Ding J W 2004 *Phys. Rev. B* **69** 073407
- [26] Maruyama S 2003 *Microscale Thermophys. Eng.* **7** 41
- [27] Che J, Cagin T, Goddard III W A 2000 *Nanotechnology* **11** 65
- [28] Bai D 2011 *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct* **19** 271
- [29] Lyver J W, Blaisten-Barojas E 2011 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **8** 529
- [30] Shen H 2009 *Comput. Mater. Sci.* **47** 220
- [31] Mingo N, Broido D A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 096105
- [32] Chen J, Zhang G, Li B W 2010 *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 074604
- [33] Müller-Plathe F 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 6082
- [34] Jund P, Jullien R 1999 *Phys. Rev. B* **59** 13707
- [35] Nieto-Draghi C, Avalos J B 2009 *Mol. Phys.* **101** 2303

- [36] Zhang M, Lussetti E, de Souza L E, Muller-Plathe F 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 15060
- [37] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [38] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [39] Schelling P K, Phillpot S R, Keblinski P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 144306
- [40] Sellan D P, Landry E S, Turney J E, McGaughey A J H, Amon C H 2010 *Phys. Rev. B* **81** 214305
- [41] Zhang W, Zhu Z, Wang F, Wang T, Sun L, Wang Z 2004 *Nanotechnology* **15** 936

# Molecular dynamics study of thermal conductivity of carbon nanotubes and silicon carbide nanotubes\*

Qin Cheng-Long   Luo Xiang-Yan   Xie Quan<sup>†</sup>   Wu Qiao-Dan

(*Institute of Advanced Optoelectronic Materials and Technology, College of Big Data and Information Engineering,  
Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

( Received 21 May 2021; revised manuscript received 1 November 2021 )

## Abstract

In this paper, the application of Muller-Plathe method and Jund method in reverse nonequilibrium molecular dynamics to the heat conduction of one-dimensional nanotubes are tested and studied. The results show that the Jund method cannot obtain a good linear temperature gradient and its thermal conductivity is also dependent on the choice of heat flux. When the exchange frequency is 50, the thermal conductivity obtained by the Muller-Plathe method converges to a stable value. This method can be well applied to the study of thermal conductivity of nanotubes. The Muller-Plathe method is a good option when the number of atoms exchanged is 1 and the exchange frequency is 100. On this basis, we further investigate the effect of length, diameter and temperature of carbon nanotubes and silicon carbide nanotubes on the thermal conductivity. The thermal conductivity of carbon nanotubes is obviously higher than that of silicon carbide nanotubes, and their effects of length, diameter and temperature on the thermal conductivity are consistent. The thermal conductivity of nanotubes increases with the rise of temperature, but the increase rate decreases and the length dependence also weakens. Therefore, when carbon nanotubes and silicon carbide nanotubes reach certain lengths, their values of thermal conductivity will converge and no longer change with length, which is completely consistent with the results of previous studies. Comparing with carbon nanotubes, the convergence rate of thermal conductivity of SiC nanotubes is significantly lower. When the temperature is low, the diameter has a certain effect on the thermal conductivity; however, with the increase of temperature, the diameter has almost no effect on the thermal conductivity at high temperature. The effect of temperature on the thermal conductivity of nanotubes shows that the thermal conductivity of nanotubes generally decreases with the rise of temperature, but the occurrence of the peak phenomenon is also affected by the length of nanotubes. When the length of carbon nanotubes is 10 nm, the influence of temperature and diameter on the thermal conductivity are irregular. However, when the length of carbon nanotubes is 100 nm, the thermal conductivity of carbon nanotubes decreases continuously with the rise of temperature, and there occurs no peak phenomenon. Besides, when the tube length is 10 nm, the peak of SiC nanotubes appears at about 100 K. However, when the tube length is 100 nm, the thermal conductivity of SiC nanotubes decreases with the rise of temperature, but no peak phenomenon occurs.

**Keywords:** reverse nonequilibrium molecular dynamics, heat conduction, carbon nanotubes, silicon carbide nanotubes

**PACS:** 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

**DOI:** 10.7498/aps.71.20210969

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61264004).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [qxie@gzu.edu.cn](mailto:qxie@gzu.edu.cn)