

# 碳纳米管导热性能的分子动力学模拟

廖全文 刘志春\* 杨诺\* 刘伟

(华中科技大学能源与动力工程学院, 武汉, 430074)

(Email: zcliu@hust.edu.cn; nuo@hust.edu.cn)

**摘要:** 本文旨在研究准一维材料碳纳米管 (CNT) 的导热性能。使用非平衡分子动力学方法 (NEMD), 模拟了 300K 下 (10,10) 单壁碳纳米管导热系数与材料长度的关系。同时, 对比了不同经验势函数对计算热导率的影响。最后研究了在 NEMD 中由于使用外加热源对边界处的温度分布的影响。结果表明, 低尺寸下导热系数随长度增加而增大, 不同经验势函数对计算结果的影响很大, 温度梯度越小边界效应的越弱。

**关键词:** 碳纳米管 导热系数 尺寸效应 分子动力学

## 0 引言

传热在电子器件的性能中扮演了非常重要的角色, 俨然已经成为了微电子技术发展面临的巨大挑战。寻找新的散热方法的同时, 许多学者已开始寻找新材料来提升电子器件的传热。1991 年 Iijima 发现了碳纳米管<sup>[1]</sup>, 研究发现碳纳米管具有超常的物理和化学性能。碳纳米管被发现十年后, 其导热性能成为了研究的热点, 吸引了众多学者来研究这种准一维材料<sup>[2]</sup>。Kim 等发现室温下多壁碳纳米管的导热系数高达  $3000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ <sup>[3]</sup>, 其超高的热导率来自于自身的蜂窝状结构。

Zhang 和 Li 计算了 (5,5) 单壁碳纳米管热导率与温度的关系, 同时研究了 300K 和 800K 下热导率与长度的关系<sup>[4]</sup>。结果表明, 碳纳米管的热导率随着长度的增加并不收敛, 且其关系近似于  $\kappa \sim L^\beta$ , 在 300K 和 800K 下  $\beta$  分别为 0.40 和 0.26<sup>[4]</sup>。因为高温时的横向振动比低温时强得多, 所以高温时横模和纵模的相互作用更强, 导致  $\beta$  较小。在 (8,8) 单壁碳纳米管中, 也观察到了相似的热导率与长度的关系<sup>[5]</sup>。Chang 等通过实验证实了多壁碳纳米管热导率与长度的关系, 室温下  $\beta$  取值介于 0.6 到 0.9 之间<sup>[6]</sup>。这些结果证明碳纳米管的异常热传导。

在本文中, 我们使用非平衡分子动力学方法, 模拟了 (10,10) 单壁碳纳米管导热系数与长度的关系, 并考察了不同势函数对热导率计算结果的影响, 最后研究了外加热源对边界处温度分布的影响。

## 1 模型和方法

### 1.1 计算热导率的非平衡分子动力学方法

在宏观系统中, 由傅里叶导热定律, 导热系数大小是热流与温度梯度的比值。傅里叶导热定律中, 热流与温度梯度的关系如下式所示,

$$q = -\lambda \cdot \nabla T, \quad (1)$$

其中  $q$  是热流,  $\nabla T$  是温度梯度,  $\lambda$  是材料的导热系数, 负号表示热流方向与温度降低

方向一致。

本文使用分子动力学模拟软件 LAMMPS 来进行导热系数模拟<sup>[7-10]</sup>。在模拟的过程中，通过施加热源的方式建立温度梯度。当系统达到稳态，经过充分长的时间纪录并平均热流值和温度值，得到精确的热流值和光滑的温度梯度曲线。最后使用最小二乘法拟合温度梯度斜率，由式（1）计算得到材料的导热系数。

NEMD 方法计算热导率的模拟系统的示意图如图 1（b）所示，模拟系统被划分成许多层薄板（20 或者 50 层，取决于系统总长度），每层具有相同的厚度  $\delta$ 。为了保持材料保持最初的长度，将处于两端薄层中的原子（绿色）固定，同时两端原子也起到了隔热墙的作用<sup>[11]</sup>。考虑到碳纳米管热导率较高，由参考文献取 0.5fs 作为时间步长<sup>[12]</sup>。

模拟过程中，首先向整个系统施加 NVT 系综（粒子数、体积和温度为常数），这个过程中使用 Nose-Hoover 恒温器使系统温度达到 300K，同时消除系统的热应力。然后施加微正则系综 NVE 系综（粒子数、体积和总能为常数），在靠近两端固定原子的薄板上施加 Langevin 恒温器，使两端的温度分别维持在 310K（红色）和 290K（蓝色），运行 3.5ns 使系统达到稳态。最后运行 5ns，纪录并平均热流值和各薄板内原子温度值，对线性区域使用最小二乘拟合（红色直线），得到热流和温度梯度，沿材料长度方向的热导率即可由式（1）计算。

## 1.2 计算模型

单壁碳纳米管的模型如图 1（a）所示，每个原子都被视为一个单点，且具有相应的质量。碳纳米管的手性向量为（10,10），直径是 13.56Å。有效导热面积的取法有多种<sup>[13]</sup>，鉴于  $\pi R^2 = 144.414 \text{ \AA}^2$ 、 $2\pi R\delta = 144.84 \text{ \AA}^2$ （ $\delta = 3.4 \text{ \AA}$ ）二者相差甚小，本文取有效导热面积为直径 13.56Å 的圆形面积 144.414Å<sup>2</sup>。在建模的过程中，使用 Material Studio<sup>[14]</sup>来生成碳纳米管结构。分别选择了经验势函数 Morse<sup>[15]</sup>和 AIREBO<sup>[16]</sup>来描述碳原子之间的相互作用。

使用 Morse 势函数来描述碳纳米管中碳原子之间的相互作用，描述键能的形式如下

$$V(r) = D[1 - \exp(-\alpha(r - r_e))]^2, \quad (3)$$

描述键角势能的形式如下

$$V(\cos \theta) = E(\cos \theta - \cos \theta_0)^2, \quad (4)$$

其中势能参数  $D = 114.3776 \text{ kcal/mol}$ ， $\alpha = 2.1867 \text{ \AA}^{-1}$ ， $r_e = 1.418 \text{ \AA}$ ， $E = 67.1383 \text{ kcal/mol}$ ， $\cos \theta_0 = 0.5$ 。

自适应分子间反应经验键序(AIREBO)，这个势函数适用于由碳氢原子组成的系统，势函数形式为，

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} [E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j, l \neq i, j, k} E_{ijkl}^{TORSION}], \quad (5)$$

其中  $E_{REBO}$  项描述 C-C、H-H 和 C-H 之间的短程相互作用，其截断距离为 2Å； $E_{LJ}$  项描述原子之间的长程相互作用，作用范围为 2~8.5Å； $E_{TORSION}$  项为一种四体势，设置碳氢系统中的各种二面角参数。

为了研究碳纳米管的导热系数与材料长度的关系，本文分别计算了长度为 10nm、20nm、40nm、80nm、160nm、320nm 和 640nm 的碳纳米管，碳纳米管原子数从 2000 到 108400 个。模拟过程中 xyz 三个维度的边界条件均是固定边界条件。

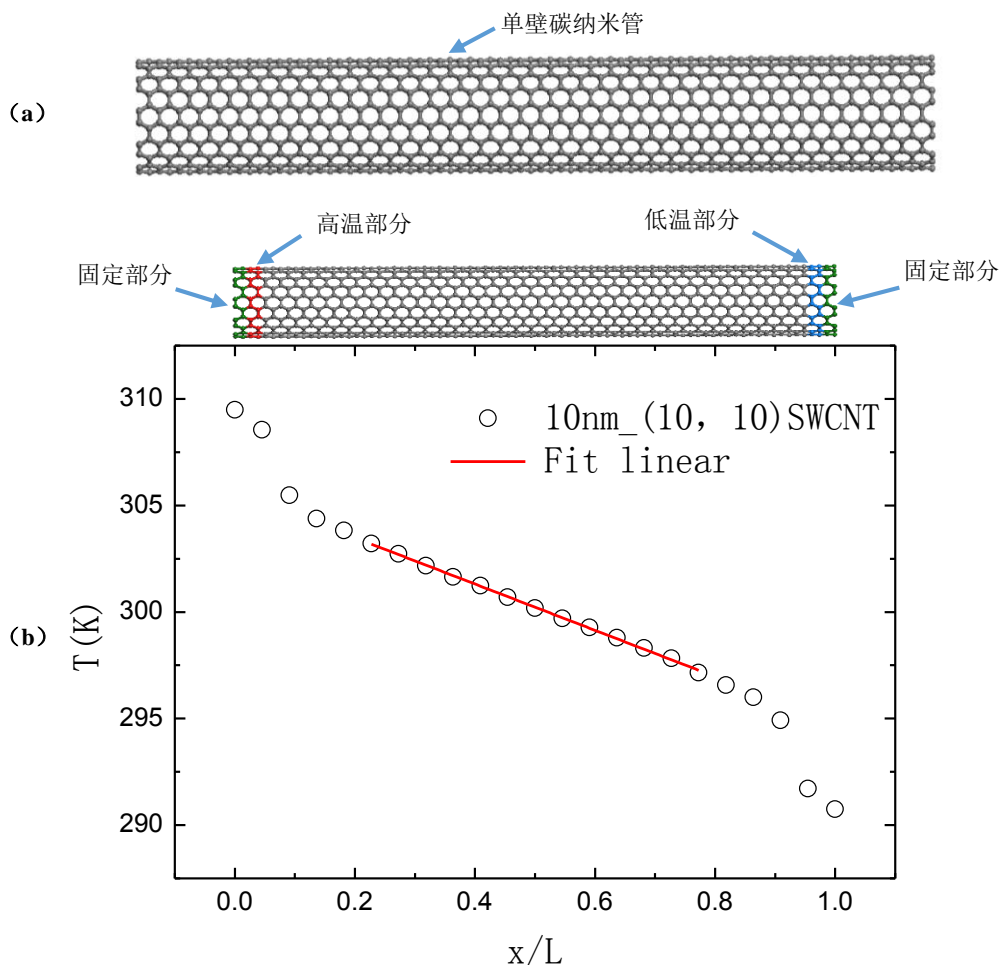


图1 (a) 单壁碳纳米管示意图; (b) NEMD 方法计算碳纳米管热导率的示意图

Figure1 (a) Schematic diagram of SWCNT; (b) Schematic diagram of NEMD algorithm for thermal conductivity of SWCNT

## 2 模拟结果与分析

### 2.1 碳纳米管导热系数

图 2 (a) 给出了 10nm、160nm 和 320nm 的碳纳米管达到稳态后的温度分布曲线, 图 2 (b) 给出了 300K 下使用 Morse 和 AIREBO 经验势时, 碳纳米管的导热系数与长度的关系。由图 2 (b) 可看出, 碳纳米管的导热系数随着长度的增加而增大, 表现出了明显的尺寸效应。AIREBO 势的热导率要大大高于 Morse 势的热导率, 表明不同的经验势函数对热导率的影响很大。在碳纳米管长度较小时, 从纳米尺度逐渐增加的过程中, 声子平均自由程会随之增加, 导热系数可表示为  $\lambda = Cv l$  ( $l$  为声子平均自由程), 因此导热系数也会增加。当模拟的碳纳米管长度较短时, 声子处于弹道输运阶段, 其导热系数变化趋势与 Mingo 等<sup>[17]</sup>做出的理论预测相吻合。随着碳纳米管长度的增加, 逐渐从弹道输运过渡到扩散输运, 热导率对长度的依赖性减小。本文 Morse 势得出的导热系数偏小, 这主要与所使用的势函数有关, 不同的势函数计算得出的结果相差很大。再者 Morse 只

含键势能和键角势能，不包括长程作用，所以会对结果造成一定程度的影响。

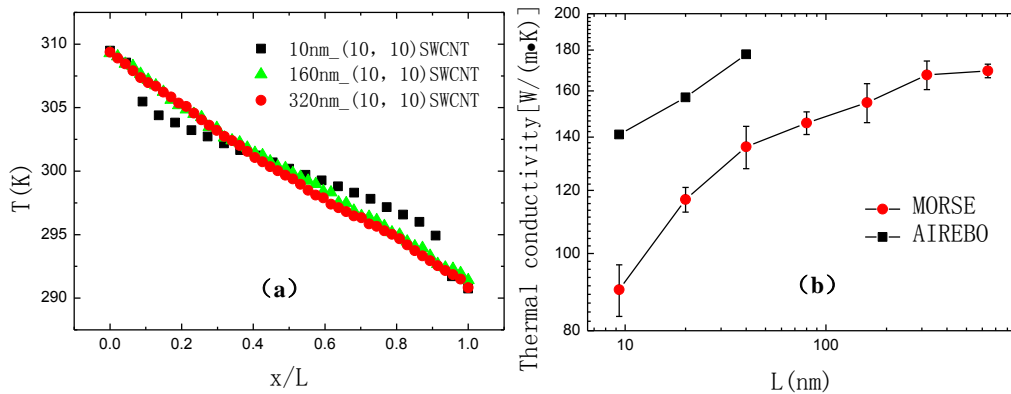


图2 (a) 碳纳米管达到稳态后的温度分布；(b) 碳纳米管长度对导热系数的影响

Figure2 (a) Temperature profiles of SWCNT in steady state; (b) The thermal conductivity of SWCNT as a function of chain length

## 2.2 外加热源对边界处的温度分布的影响

从图2(a)温度分布曲线中，发现不同长度碳纳米管两端处的曲线有差别，10nm两端处温度发生了一定幅度的跳跃，160nm和320nm两端处没有明显温度跳跃，320nm两端的温度分布比160nm更均匀。这种碳纳米管两端温度分布异常的现象是边界效应引起的，Langevin热浴影响了两端温度分布。可以看到，碳纳米管长度越长这种现象越弱，因为两端的温差均为20K，但随着碳纳米管长度增加，温度梯度减小，所以边界效应逐渐减小。图3给出了10nm碳纳米管在不同温差下得到的温度分布，红色点表示两端温度分别为310K和290K的结果，温度跳跃3.14K，黑色点表示两端温度分别为305K和295K的结果，温度跳跃1.48K，橙色点表示两端温度分别为302.5K和297.5K的结果，温度跳跃0.85K，随着温差减小边界效应明显减小了。这说明边界效应与材料的温度梯度正相关，通过减小温度梯度能削弱边界效应。

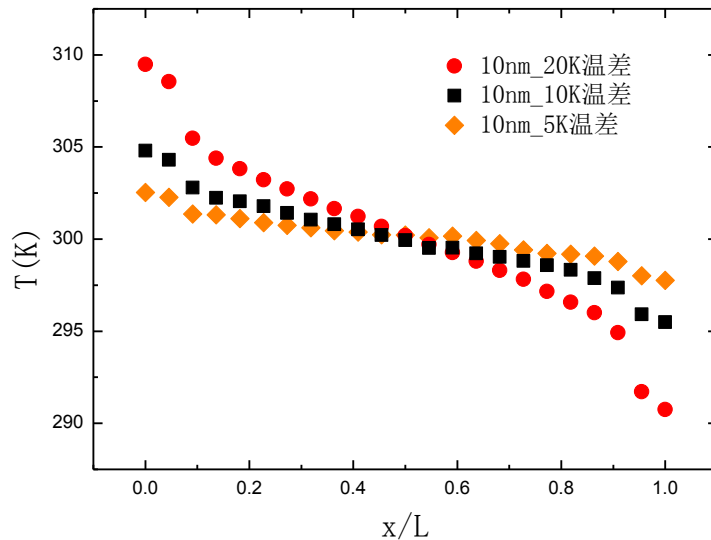


图3 10nm 碳纳米管不同温差下的温度分布

Figure3 The temperature profiles of 10nm long SWCNT under different temperature differences

### 3 结论

本文使用非平衡分子动力学方法模拟了准一维材料碳纳米管的导热系数,得到了导热系数与材料长度的关系,并比较了不同势函数对碳纳米管热导率的影响,最后研究了在NEMD中由于使用外加热源对边界处的温度分布的影响。结果证明,尺寸效应存在于纳米尺度的碳纳米管中,随着低尺度碳纳米管长度的增加,碳纳米管的导热系数逐渐增加,同时声子从弹道输运过渡到扩散输运,导热系数对长度的依赖性降低。不同的经验势函数对碳纳米管热导率的影响很大,AIREBO势的得到热导率远高于Morse势得到的热导率。不同温差的碳纳米管温度分布表明,边界效应的强弱与温度梯度的大小正相关,温度梯度越小边界效应的影响越弱。

### 参考文献

- [1] Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991. 354:56-58.
- [2] Yang N, Xu X, Zhang G, Li B. Thermal transport in nanostructures[J]. AIP Advances. 2012,2(4):041410.
- [3] Kim P, Shi L, Majumdar A, McEuen PL. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes[J]. Phys Rev Lett. 2001,87(21):215502.
- [4] Zhang G, Li BW. Thermal conductivity of nanotubes revisited: Effects of chirality, isotope impurity, tube length, and temperature[J]. J Chem Phys. 2005,123(11):114714.
- [5] Maruyama S. A molecular dynamics simulation of heat conduction of a finite length single-walled carbon nanotube[J]. Microscale Thermophysical Engineering. 2003,7(1):41-50.
- [6] Chang CW, Okawa D, Garcia H, Majumdar A, Zettl A. Breakdown of Fourier's Law in Nanotube Thermal Conductors[J]. Physical Review Letters. 2008,101(7):075903.
- [7] Schelling PK, Phillpot SR, Keblinski P. Kapitza conductance and phonon scattering at grain boundaries by simulation[J]. Journal of Applied Physics. 2004,95(11):6082-6091.
- [8] Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics[J]. Journal of Computational Physics. 1995,117(1):1-19.
- [9] Oligschleger C, Schön JC. Simulation of thermal conductivity and heat transport in solids[J]. Physical Review B. 1999,59(6):4125-4133.
- [10] Schelling PK, Phillpot SR, Keblinski P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity[J]. Physical Review B. 2002,65(14):144306.
- [11] Liu J, Yang R. Length-dependent thermal conductivity of single extended polymer chains[J]. Physical Review B. 2012,86(10):104307.
- [12] Li X, Chen J, Yu C, Zhang G. Comparison of isotope effects on thermal conductivity of graphene nanoribbons and carbon nanotubes[J]. Applied Physics Letters. 2013,103(1):013111.
- [13] Yao Z, Wang J-S, Li B, Liu G-R. Thermal conduction of carbon nanotubes using molecular dynamics[J]. Physical Review B. 2005,71(8):085417.
- [14] Accelrys Inc., San Diego, 2003.
- [15] Tuzun RE, Noid DW, Sumpter BG, Merkle RC. Dynamics of Fluid Flow Inside Carbon Nanotubes[J]. Nanotechnology. 1996,7:241-246.
- [16] Brenner DW. Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films[J]. Physical Review B. 1990,42(15):9458-9471.

- [17] Mingo N, Broido DA. Length dependence of carbon nanotube thermal conductivity and the "problem of long waves"[J]. Nano Letters. 2005,5(7):1221-1225