

12,18,19

Теплопроводность планарных и нанотубулярных супракристаллических структур при температурах ниже температуры Дебая

© Р.А. Браже, В.С. Нефедов

Ульяновский государственный технический университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: vdcbgn@gmail.com

(Поступила в Редакцию 15 июля 2013 г.)

На основе подхода Ландауэра для баллистического кондактанса одномерных проводников рассчитаны температурные зависимости теплопроводности планарных и нанотубулярных супракристаллических структур при температурах ниже температуры Дебая. Математическая модель, основанная на данном подходе, апробирована на углеродных нанотрубках и графене.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.132.21.1411.

1. Введение

Углеродные планарные (графен) и нанотубулярные (нанотрубки) структуры являются уникальными аллотропными модификациями углерода. Углеродные нанотрубки (УНТ), которые представляют собой свернутые в трубку гексагональные графитовые плоскости, наиболее близки по своей структуре к идеальным одномерным (1D) системам из-за своих размеров (например, диаметр УНТ варьируется от нескольких единиц до десятков нанометров) [1]. Графен представляет собой однослойную двумерную углеродную структуру, поверхность которой регулярным образом выложена правильными шестиугольниками со стороной 0.142 nm и атомами углерода в вершинах. Подобная структура является составляющим элементом кристаллического графита, в котором такие графеновые плоскости расположены на расстоянии примерно 0.34 nm [2].

Теоретически доказана возможность существования двумерных кристаллов, образованных квадратными или шестиугольными ячейками, в узлах которых находятся не отдельные атомы или ионы, а правильные многоугольники из атомов (ионов). Такие атомные сети называются 2D-супракристаллами (рис. 1) [3]. Супракристаллические нанотрубки (рис. 2) представляют собой свернутые в трубки 2D-супракристаллы. Варьируя состав, структуру, диаметр и хиральность, можно получать нанотрубки с требуемым типом проводимости: от диэлектрических до металлических, что важно для их применения в нанoeлектронике [4].

Благодаря своим физико-химическим свойствам, нанотрубки и графен являются уникальными материалами для элементов нанoeлектронных устройств [5]. В частности, УНТ и графен обладают высокой теплопроводностью [6]. Теоретические модели и экспериментальные измерения коэффициента теплопроводности углеродных нанотрубок приводят к результатам в диапазоне от нескольких десятков до 10 000 W/(m · K) [7–11]. Со-

гласно экспериментальным данным, коэффициент теплопроводности графена лежит в диапазоне от 100 до 5300 W/(m · K) [2]. Такой разброс значений можно объяснить разными теоретическими подходами и экспе-

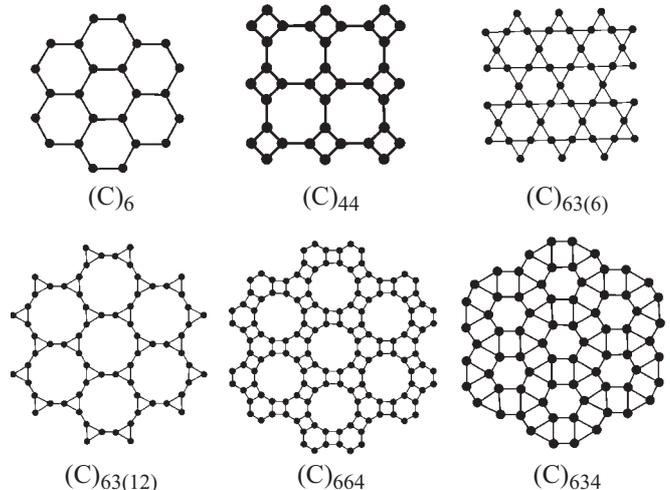


Рис. 1. Графен и планарные супракристаллические структуры.

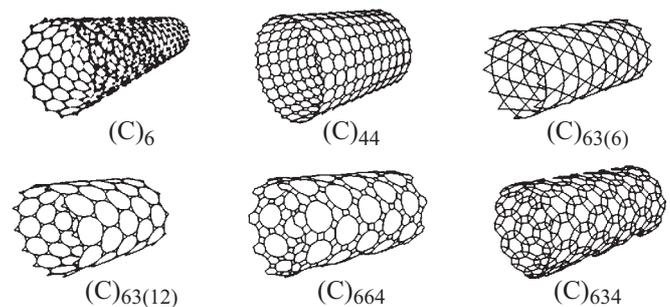


Рис. 2. Графеновая и супракристаллические углеродные нанотрубки.

риментальными методами определения коэффициента теплопроводности.

В данной работе рассматривается квантовая теплопроводность планарных и нанотубулярных супракристаллических структур при температурах ниже температуры Дебая. В основе метода лежит математическая модель баллистической теплопроводности, основанная на подходе Ландауэра для кондактанса одномерной квантовой проволоки.

2. Модель квантовой теплопроводности

Для исследования квантовой теплопроводности планарных и нанотубулярных структур можно использовать метод, аналогичный теории Ландауэра [12] для баллистического электронного транспорта. Теплопроводность УНТ при низких температурах и графена определяется фононами. Тепловой поток в 1D-фононной системе, которая представляет собой квантовый провод, расположенный между двумя (горячий/холодный) тепловыми резервуарами, описывается потоком энергии Ландауэра [13–16] и равен

$$J_{\text{ph}} = \sum_m \int_0^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \hbar \omega_m(k) v_m(k) [\eta(\omega_m, T_{\text{hot}}) - \eta(\omega_m, T_{\text{cold}})] \xi_m(k), \quad (1)$$

где m — фононная мода, k — волновое число, $\hbar \omega_m(k)$ — энергия фонона, $v_m(k) = d\omega_m(k)/dk$ — групповая скорость фонона, $\eta(\omega_m, T_\alpha) = [\exp(\hbar \omega_m/k_B T_\alpha) - 1]^{-1}$ — распределение Бозе–Эйнштейна для фононов в тепловых резервуарах, T — абсолютная температура, k_B — постоянная Больцмана и $\xi_m(k)$ — коэффициент передачи между системой и тепловыми резервуарами.

Выражение (1) можно преобразовать, перейдя к переменной интегрирования ω_m . Тогда получается следующее выражение для теплового потока [16]:

$$J_{\text{ph}} = \sum_m \int_{\omega_m^{\min}}^{\omega_m^{\max}} \frac{d\omega_m}{2\pi} \hbar \omega_m [\eta(\omega_m, T_{\text{hot}}) - \eta(\omega_m, T_{\text{cold}})] \xi_m(\omega_m), \quad (2)$$

где ω_m^{\min} и ω_m^{\max} — минимальная и максимальная частоты колебаний фононов. В приближении линейного отклика ($\Delta T \ll T$) и адиабатического контакта между системой и тепловыми резервуарами ($\xi(\omega_m) = 1$) коэффициент теплопроводности на единицу длины провода равен [15,16]

$$G_{\text{ph}} = \frac{J_{\text{ph}}}{\Delta T} = \frac{k_B^2 T}{h} \sum_m \int_{x_m^{\min}}^{x_m^{\max}} dx \frac{x^2 \exp x}{(\exp x - 1)^2}, \quad (3)$$

где $x = \hbar \omega/k_B T$.

Выполняя интегрирование в (3), можно получить аналитическое выражение G_{ph} , применимое к различным 1D-баллистическим фононным системам [16]

$$G_{\text{ph}}^\alpha = \frac{2k_B^2 T}{h} \sum_m \left[\phi(2, \exp(-x_m^\alpha)) + x_m^\alpha \phi(1, \exp(-x_m^\alpha)) + \frac{(x_m^\alpha)^2}{2} \eta(x_m^\alpha) \right]. \quad (4)$$

Здесь $\alpha = (\min, \max)$, $\phi(z, s) = \sum_{n=1}^{\infty} (s^n/n^z)$ — функция Апеля, $x_m^\alpha = \hbar \omega_m^\alpha/k_B T$. При $\omega_m^{\min} = 0$ из (4) получается универсальный квант теплопроводности [13,15,16]

$$G_0 = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h}. \quad (5)$$

Формула (5) описывает теплопроводность одного фононного канала. Для описания теплопроводности УНТ нужно умножить G_0 на полное число фононных каналов N_{ph} в нанотрубке [6,17]

$$G_{\text{ph}} = G_0 N_{\text{ph}}. \quad (6)$$

Для классических УНТ максимальное число фононных каналов равно утроенному числу атомов в единичной ячейке $2N$, где N — число шестиугольников в элементарной ячейке нанотрубки. Оно выражается следующей формулой через индексы хиральности нанотрубки (n, m) [6,17,18]

$$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}. \quad (7)$$

Здесь d_R — наибольший общий делитель для чисел $(2n + m)$ и $(2m + n)$.

Число шестиугольников в элементарной ячейке нанотрубки для супракристаллических нанотрубок с типом супраячеек (C)₆₃₍₆₎, (C)₆₃₍₁₂₎, (C)₆₆₄, (C)₆₃₄ вычисляется по формуле (7). Для супракристаллических нанотрубок с супраячейкой (C)₄₄ число квадратов в элементарной ячейке нанотрубки равно

$$N^* = \frac{(m^2 + n^2)}{d_R^*}, \quad (8)$$

где d_R^* — наибольший общий делитель для чисел m и n . Таким образом, в супракристаллических нанотрубках с типом супраячеек (C)₆₃₍₆₎, (C)₆₃₍₁₂₎, (C)₆₆₄, (C)₆₃₄ число фононных каналов $N_{\text{ph}} = 3m_N N$, а для нанотрубок с супраячейкой (C)₄₄ $N_{\text{ph}} = 3m_N N^*$, где m_N — число атомов на супраячейку.

Из формул (5), (6), (9) формально следует, что коэффициент теплопроводности должен расти с увеличением температуры и длины нанотрубки. На самом деле при этом происходит переход из баллистического режима проводимости в диффузионный, когда средняя длина

свободного пробега фононов сравнима (баллистически-диффузионный режим) или меньше (диффузионный режим) длины нанотрубки. В переходном баллистически-диффузионном режиме теплопроводность нанотрубок будет описываться следующей формулой [6,19]:

$$G_{\text{ph}} = G_0 N_{\text{ph}} \frac{l_0}{L + l_0}. \quad (9)$$

Зависимость коэффициента теплопроводности от длины нанотрубки обсуждалась в работах [20,21]. Для бездефектных УНТ коэффициент теплопроводности линейно возрастал до длин порядка $10 \mu\text{m}$ при комнатной температуре. Для УНТ хиральности (10,0) длиной $1 \mu\text{m}$ при температуре 100 К проводимость была баллистической [21]. В бездефектных УНТ главным механизмом рассеяния для фононов является ангармонизм межатомного потенциала [21].

Согласно выражению (6), теплопроводность УНТ прямо пропорциональна числу фононных каналов, которое зависит от температуры. В [16] показано, что при температуре $T < 50 \text{ K}$ теплопроводность УНТ равна $4G_0$, т.е. задействованы только 4 акустических фононных моды: одна продольная, две сдвиговые и одна изгибная. Помимо акустических мод в данном интервале температур имеются еще 2 оптические фононные моды, энергия которых мала, по сравнению с энергией акустических фононов, и, следовательно, их вкладом в теплопроводность можно пренебречь [16,19]. С ростом температуры число оптических фононных мод увеличивается, и они начинают играть существенную роль в теплопроводности [19].

В случае графена рассматривается одномерный тепловой поток, как и для нанотрубок, но число каналов будет другим из-за иной размерности структуры. Теплопроводность графена вычисляется по аналогичной (6) формуле

$$G = G_0 M_{\text{ph}}, \quad (10)$$

где M_{ph} — число фононных каналов проводимости в сечении, перпендикулярном тепловому потоку. Для одномерного поперечного сечения ширины W число фононных каналов равно [22]

$$M_{\text{ph}} = W \left(\frac{\omega}{\pi v_L} \right), \quad (11)$$

где ω — максимальная частота фононов, v_L — скорость распространения упругих волн в направлении теплового потока. Для планарных супракристаллических структур ω и v_L были рассчитаны в работах [23,24].

Формулы (6) и (10) записаны в приближении равномерного распределения теплового потока по фононным каналам. В действительности, из-за дисперсионных свойств, разные фононные моды дают разный вклад в теплопроводность, причем этот вклад зависит от температуры [16]. Кроме того, число фононных каналов

Расчетные параметры графеновой и супракристаллических углеродных нанотрубок

m_N	(C) ₆	(C) ₆₃₍₆₎	(C) ₆₃₍₁₂₎	(C) ₆₆₄	(C) ₆₃₄	(C) ₄₄
	2	3	6	12	6	4
$N_{\text{ph}}(10,0)$	120	180	360	720	360	120
$N_{\text{ph}}(10,10)$	120	180	360	720	360	240
$d, \text{ nm}$	1.37	2.05	3.52	4.07	3.27	1.55

возрастает с увеличением температуры. Поэтому формулы (6) и (11) дают верхний предел для коэффициента теплопроводности на единицу длины структуры.

В баллистическом режиме, когда средняя длина свободного пробега фононов l_0 намного больше длины графенового листа L , коэффициент теплопроводности можно вычислить по следующей формуле:

$$\kappa = G \frac{L}{S}, \quad (12)$$

где S — площадь поперечного сечения, перпендикулярного направлению теплового потока [6,19]. Она может быть определена по формуле $S = W \cdot \delta$, где $\delta = 0.34 \text{ nm}$ — расстояние между слоями в графите.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены результаты численного расчета температурных зависимостей теплопроводности однослойных углеродных супракристаллических нанотрубок с индексами хиральности (10,0). Как следует из рис. 3 и таблицы, теплопроводность определяется максимальным числом фононных каналов в нанотрубке, которое будет зависеть от индексов хиральности и от числа атомов в элементарной ячейке. Например, для супракристаллической нанотрубки (C)₆₆₄ число фононных каналов будет

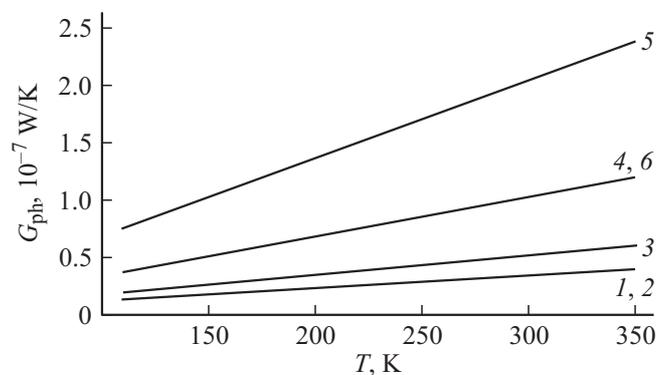


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности на единицу длины графеновой и супракристаллических углеродных нанотрубок с индексами хиральности (10,0): 1 — (C)₆, 2 — (C)₄₄, 3 — (C)₆₃₍₆₎, 4 — (C)₆₃₍₁₂₎, 5 — (C)₆₆₄, 6 — (C)₆₃₄.

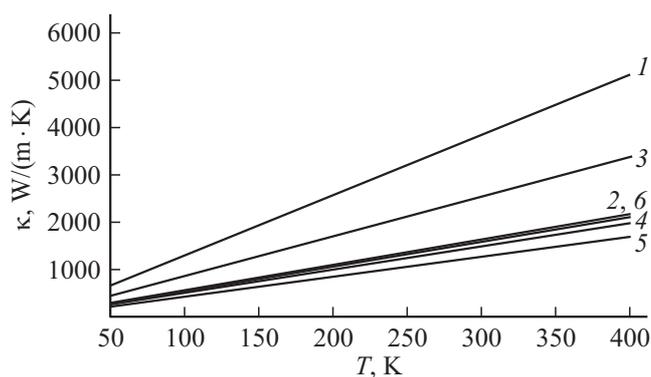


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента объемной теплопроводности графена и супракристаллических планарных структур: 1 — (C)₆, 2 — (C)₄₄, 3 — (C)₆₃₍₆₎, 4 — (C)₆₃₍₁₂₎, 5 — (C)₆₆₄, 6 — (C)₆₃₄.

больше, чем в других нанотрубках и, следовательно, теплопроводность будет выше.

В работе [24] был предложен метод численного расчета поверхностной теплопроводности однослойных нанотрубок, учитывающий их одноатомную толщину. Согласно этому методу, двумерный коэффициент теплопроводности нанотрубок определяется значением трех параметров: теплоемкости, удельной поверхности и скорости распространения упругих волн. По аналогии с данным методом, используя нашу модель квантовой теплопроводности, можно найти двумерный коэффициент квантовой теплопроводности УНТ, который будет определяться выражением

$$\kappa_2 = G_{\text{ph}} \frac{L}{L_0}, \quad (13)$$

где L — длина нанотрубки, $L_0 = \pi d$ — длина поперечной границы нанотрубки, перпендикулярной тепловому потоку.

Для однослойной графеновой и углеродных супракристаллических нанотрубок с индексами хиральности (10,10) длиной 25 nm расчетные параметры приведены в таблице. Диаметры супракристаллических нанотрубок с индексами хиральности (10,10) рассчитаны с использованием формул, приведенных в работе [4]. Для графеновых нанотрубок по формуле (13) при $T = 300$ K получается $\kappa_2 = 1.99 \cdot 10^{-7}$ W/K. Если в качестве условной толщины такой УНТ принять расстояние между соседними слоями в графите (0.34 nm), то эквивалентный коэффициент объемной теплопроводности получается равным 584 W/(m·K). Полученный результат соответствует данным работы [25], в которой методом молекулярной динамики получено значение 450 W/(m·K) для однослойной УНТ с индексами хиральности (10,10) длиной 25 nm при $T = 300$ K.

На рис. 4 представлены результаты численного расчета температурных зависимостей коэффициента объемной теплопроводности углеродных планарных супракристаллических структур для образцов с шириной и

длиной 1.5 μm. Из рис. 4 видно, что супракристаллические планарные структуры по теплопроводности уступают графену. Это связано с тем, что графен обладает большим числом каналов проводимости при данной ширине образца, что определяется упругими свойствами структуры. В работе [24] мы получили похожие результаты: для углеродных супракристаллических нанотрубок большого диаметра значения коэффициентов теплопроводности меньше чем для графеновой нанотрубки.

Для образца графена шириной и длиной 1.5 μm по формулам (10)–(12) при температуре $T = 300$ K получается $\kappa = 3830$ W/(m·K). Для образцов, ширина которых 1.0 и 3.0 μm, при комнатной температуре получаются значения коэффициента теплопроводности 2560 и 7670 W/(m·K). В работах [26,27] для подвешенного образца графена шириной 3 μm экспериментально измеренное значение коэффициента теплопроводности составляет 4840–5300 W/(m·K). Видно, что полученные нами значения коэффициентов теплопроводности графена близки к экспериментальным результатам.

Полученное значение теплопроводности углеродных супракристаллических планарных и нанотубулярных структур нужно считать максимальным при данных параметрах для данной модели. Во-первых, мы не учитывали зависимость числа фононных мод от температуры. Выше отмечалось, что при достаточно низких температурах не все фононные моды будут давать вклад в теплопроводность. Во-вторых, наша математическая модель не учитывает дисперсию фононов.

Список литературы

- [1] П. Харрис. Углеродные нанотрубы и родственные структуры: Новые материалы XXI века. Техносфера, М. (2003). 336 с.
- [2] А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков. УФН **181**, 3, 233 (2011).
- [3] Р.А. Браже, А.А. Каренин. Изв. вузов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки **18**, 2, 105 (2011).
- [4] Р.А. Браже, А.А. Каренин. Изв. вузов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки **19**, 3, 131 (2011).
- [5] П.Н. Дьячков. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. Бином, М. (2006). 293 с.
- [6] А.В. Елецкий. УФН **179**, 3, 225 (2009).
- [7] S. Berber, Y.K. Kwon, D. Tomaneck. Phys. Rev. Lett. **84**, 4613 (2000).
- [8] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl. Phys. Rev. B **59**, 2514 (1999).
- [9] J.R. Lukes, H. Zhong. J. Heat Transfer **129**, 705 (2007).
- [10] C.H. Yu, L. Shi, Z. Yao, D.Y. Li, A. Majumdar. Nano Lett. **5**, 1842 (2005).
- [11] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai. Nano Lett. **6**, 96 (2006).
- [12] R. Landauer. Phys. Lett. **85A**, 91 (1981).
- [13] L.G. Rego, G. Kirczenow. Phys. Rev. Lett. **81**, 232 (1998).
- [14] D.E. Angelescu, M.C. Cross, M.L. Roukes. Superlattice. Microstructur. **23**, 673 (1998).
- [15] K. Schwab, E.A. Henriksen, J.M. Worlock, M.L. Roukes. Nature (London) **404**, 974 (2000).

- [16] T. Yamamoto, S. Watanabe, K. Watanabe. Phys. Rev. Lett. **92**, 075 502 (2000).
- [17] E. Brown, L. Hao, J.C. Gallop, J.C. Macfarlane. Appl. Phys. Lett. **87**, 023 107 (2005).
- [18] R. Saito, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Physical Properties of Carbon Nanotubes. Imperial Colledge Press, London. (1998). 259 p.
- [19] J. Wang, J.-S. Wang. Appl. Phys. Lett. **88**, 111 909 (2006).
- [20] I. Pomeranchuk. Phys. Rev. **60**, 820 (1941).
- [21] N. Mingo, D.A. Broido. Nano Lett. **5**, 1221 (2005).
- [22] C. Jeong, S. Datta, M. Lundstrom. J. Appl. Phys. **109**, 073 718 (2011).
- [23] Р.А. Браже, А.И. Кочаев, Р.М. Мефтахутдинов. ФТТ **53**, 8, 1614 (2011).
- [24] Р.А. Браже, В.С. Нефедов. ФТТ **54**, 7, 1435 (2012).
- [25] K. Bi, Y. Chen, J. Yang, Y. Wang, M. Chen. Phys. Lett. A **350**, 150 (2006).
- [26] S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E.P. Pokatilov, D.L. Nika, A.A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau. Appl. Phys. Lett. **92**, 151 911 (2008).
- [27] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau. Nano Lett. **8**, 902 (2008).