

19  
**Теплопроводность углеродных супракристаллических нанотрубок**

© Р.А. Браже, В.С. Нефёдов

Ульяновский государственный технический университет,  
 Ульяновск, Россия

E-mail: vdcbgn@gmail.com

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2011 г.)

Предложен принципиально новый метод численного расчета поверхностной теплопроводности одно-  
 слойных нанотрубок, учитывающий их одноатомную толщину. Метод апробирован для графеновых и  
 супракристаллических углеродных нанотрубок. Результаты для графеновых нанотрубок согласуются с  
 экспериментальными данными.

**Введение**

Углеродные нанотрубки (НТ) рассматриваются в  
 настоящее время как перспективный материал для нано-  
 электроники. Для того чтобы создавать на их основе  
 эффективные устройства обработки сигналов, необходи-  
 мо кроме механических и электрических характеристик  
 знать и их теплопроводящие свойства. Уже в первых  
 работах, посвященных этой тематике, была предска-  
 зана исключительно высокая теплопроводность углерод-  
 ных НТ, на порядок превышающая теплопроводность  
 алмаза [1]. Дальнейшие исследования дали противоре-  
 чивые результаты (см., например, обзор в работе [2]).  
 Моделирование различными методами молекулярной  
 динамики приводит к значениям коэффициента тепло-  
 проводности от нескольких сотен до 6600 W/(m·K).  
 Другие теоретические модели приводят к результатам  
 в диапазоне от нескольких десятков до 9500 W/(m·K)  
 при комнатной температуре. Существенно различаются  
 и результаты экспериментальных измерений теплопро-  
 водности: от 2000 до 10 000 W/(m·K) [3,4].

Считается, что причиной таких расхождений явля-  
 ется существование в НТ различных типов колеба-  
 ний: продольных, поперечных, изгибных и торсионных,  
 которые по-разному проявляют себя при различных  
 значениях диаметра, длины и хиральности НТ, а также  
 температуры. На наш взгляд, главная причина здесь в  
 другом. Для однослойных НТ, равно как и для дву-  
 мерных (2D) листов, понятие „толщина“ становится  
 неопределенным. Поэтому некорректными становятся  
 и привычные представления о диффузии, электропро-  
 водности и теплопроводности таких объектов как о  
 плотностях (на единицу площади поперечного сечения)  
 потоков концентрации, заряда и теплоты, пропорцио-  
 нальных градиентам соответствующих термодинамиче-  
 ских потенциалов. Неправомочно также переносить на  
 указанные объекты трехмерные представления о модуле  
 Юнга и коэффициенте Пуассона [5], лежащие в осно-  
 ве моделирования упругих свойств НТ и определяе-  
 мых ими теплоемкостей и, следовательно, теплопровод-  
 ностей.

Более корректным представляется введение в рас-  
 смотрение поверхностной теплопроводности НТ (и 2D

листов), определяемой уравнением

$$\frac{dQ}{Wdt} = -\kappa_2 \frac{dT}{dx}, \tag{1}$$

где  $dQ/Wdt$  — поток тепла на единицу длины попереч-  
 ной границы листа (в случае НТ — длина окружности ее  
 поперечного сечения),  $dT/dx$  — одномерный градиент  
 температуры,  $\kappa_2$  — коэффициент двумерной теплопро-  
 водности ( $[\kappa_2] = 1 \text{ W/K}$ ).

Для НТ, длина  $L_0$  которых не превышает длины сво-  
 бодного пролета фонона  $L_b$  (длины баллистичности), на  
 основе кинетических представлений несложно вывести  
 связь  $\kappa_2$  с удельной теплоемкостью  $c_V$

$$\kappa_2 = \rho_2 v c_V L_0, \tag{2}$$

где  $\rho_2$  — двумерная плотность материала НТ,  $v$  —  
 скорость распространения упругих волн вдоль НТ. Фор-  
 мула (2) аналогична по своей природе соответствующе-  
 му выражению для объемной теплопроводности из  
 работы [2], где фигурирует объемная плотность. Она  
 может быть представлена в следующем виде:

$$\kappa_2 = \frac{L_0 C_2}{s_2 \mu} \left( \frac{1}{v_L^2} + \frac{1}{v_T^2} \right)^{-1/2}, \tag{3}$$

где  $C_2$  — молярная двумерная теплоемкость НТ,  
 $\mu$  — молярная (атомная) масса (для углерода  
 $\mu = 0.012 \text{ kg/mol}$ ), а  $s_2$ ,  $v_L$  и  $v_T$  — соответственно удель-  
 ная поверхность ( $s_2 = \rho_2^{-1}$ ) и скорости распространения  
 продольных и поперечных упругих волн, определенные  
 ранее [6,7] для графена и углеродных 2D-супракристал-  
 лических листов.

Задача построения квантовой теории теплоемкости  
 двумерных кристаллов решена в [8] и приводит к сле-  
 дующей зависимости  $C_2$  от температуры  $T$ :

$$C_2 = 4R \left[ 3 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} - \frac{\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \approx \begin{cases} 2R, & T \gg \theta_D, \\ 28.9R \frac{T^2}{\theta_D^2}, & T \ll \theta_D. \end{cases} \tag{4}$$

Здесь  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $\theta_D$  —  
 температура Дебая. В свою очередь  $\theta_D = \hbar \omega_m / k$ , где

$\hbar$  — приведенная постоянная Планка,  $k$  — постоянная Больцмана, а  $\omega_m$  — максимальная частота фононов. Последняя может быть получена [8] путем приравнивания полного числа осцилляторов на площади  $S$  структуры к числу их степеней свободы, равному  $2N$ , где  $N$  — число осцилляторов (атомов). В случае  $m$  атомов на супрарячейку

$$\omega_m = \sqrt{8\pi \frac{N}{mS(1/v_L^2 + 1/v_T^2)}}. \quad (5)$$

С учетом (5) температуры Дебая

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \sqrt{8\pi \frac{n_2}{m(1/v_L^2 + 1/v_T^2)}}, \quad (6)$$

где  $n_2 = N/S$  — поверхностная плотность атомов, которая может быть найдена как

$$n_2 = \frac{\rho_2 N_A}{\mu} = \frac{N_A}{s_2 \mu}. \quad (7)$$

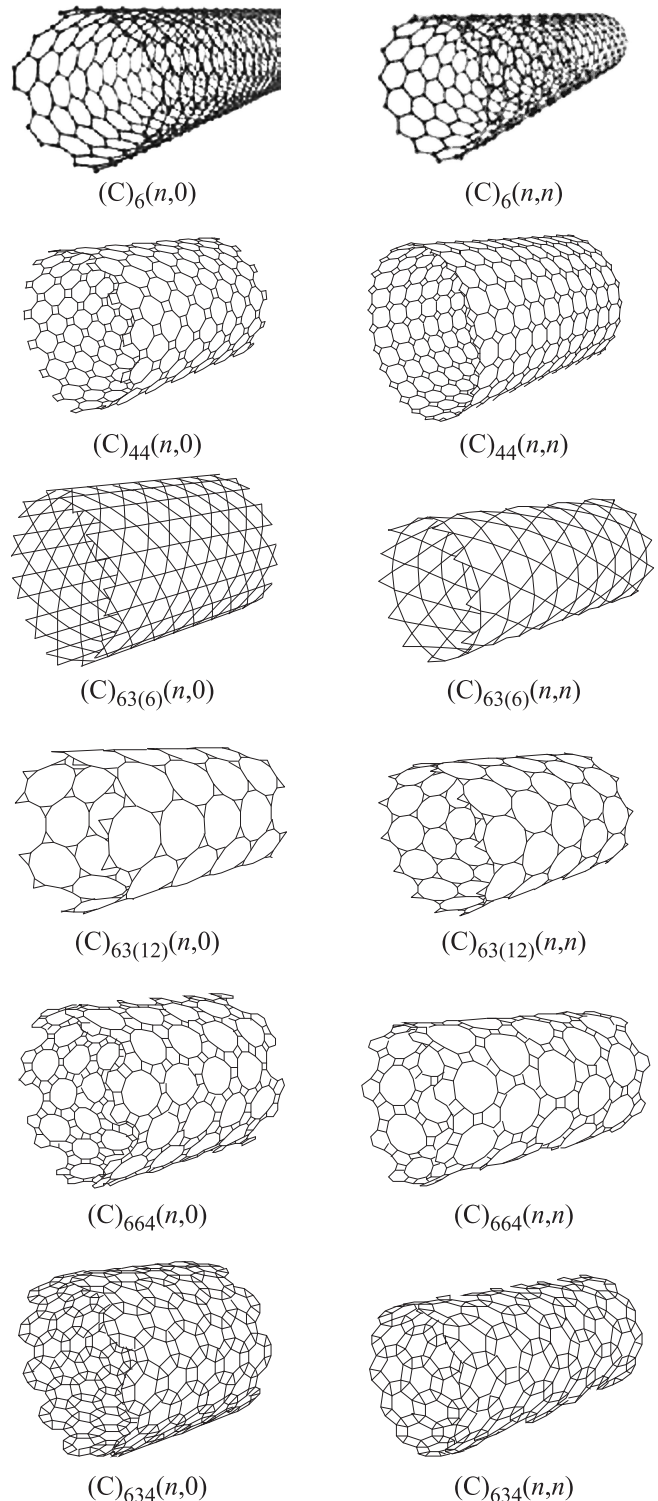
Здесь  $N_A$  — число Авогадро.

Выражения (3), (4), (6), (7) в совокупности описывают температурную зависимость поверхностной теплопроводности однослойных углеродных супракристаллических НТ и (как частный случай) графеновых НТ в баллистическом режиме. Длина баллистичности  $L_b$  определяется в основном столкновением фононов с электронами и может быть найдена из закона сохранения энергии в виде

$$L_b = \tau_s \sqrt{2 \frac{\hbar \omega_m}{m^*}}, \quad (8)$$

где  $\tau_s$  — время спонтанного испускания фононов ( $\sim 10^{-12} - 10^{-13}$  с для оптических фононов и  $\sim 10^{-13}$  с для акустических фононов [9]),  $m^*$  — эффективная масса электрона. При  $m$  атомах на супрарячейку в плоской кристаллической решетке имеются две акустические ветви колебаний (соответствующие продольным и поперечным упругим волнам) и  $2(n - 1)$  оптических ветвей колебаний. В модели Дебая оптические фононы дают незначительный вклад в теплоемкость кристаллов. Их учет становится более адекватным в модели теплоемкости Эйнштейна, в которой частота фононов считается не зависящей от волнового числа. Однако теория Эйнштейна лучше, чем теория Дебая, описывает теплоемкость твердых тел при низких температурах. В настоящей работе рассматриваются температуры, близкие к комнатным, и по этой причине мы игнорируем вклад в теплоемкость оптических фононов. По этой же причине пренебрегаем вкладом теплоемкости электронного газа.

На рис. 1 показаны исследуемые НТ с индексами хиральности  $(n, 0)$  и  $(n, n)$ . Данные для расчетов представлены в таблице. При этом параметры  $s_2, v_L$  и  $v_T$  взяты из работы [7].



**Рис. 1.** Вид исследуемых углеродных нанотрубок. В верхней строке показаны для сравнения графеновые НТ. Ниже размещены супракристаллические НТ.

Вследствие малой акустической анизотропии структуры  $(C)_{44}$  в качестве скоростей распространения продольных и поперечных упругих волн в выражения (5), (6)

подставлялись их средние значения. Следует отметить, что для НТ упругие характеристики планарных супракристаллических листов корректно применять лишь в случае трубок достаточно большого диаметра ( $D \gg 0.17 \text{ nm}$ ), когда атомы, находящиеся на противоположных по диаметру сторонах трубки, не взаимодействуют между собой.

На рис. 2, 3 представлены результаты численного расчета температурных зависимостей поверхностной теплоемкости и поверхностной теплопроводности рассматриваемых однослойных углеродных супракристаллических НТ, длина которых не превышает баллистической длины

Расчетные параметры углеродных нанотрубок

Параметр	(C) <sub>6</sub>	(C) <sub>44</sub>	(C) <sub>63(6)</sub>	(C) <sub>63(12)</sub>	(C) <sub>664</sub>	(C) <sub>634</sub>
$s_2, 10^6 \text{ m}^2/\text{kg}$	2.63	2.99	4.01	5.79	3.94	5.09
$v_L, 10^3 \text{ m/s}$	37.4	31.3–31.9	6.30	20.9	37.7	7.30
$v_T, 10^3 \text{ m/s}$	29.5	13.0–14.3	5.00	16.5	29.8	5.80
$m$	2	4	3	6	12	6
$n_2, 10^{19} \text{ m}^{-2}$	1.91	1.68	1.25	0.87	1.27	0.99
$\omega_m, 10^{13} \text{ s}^{-1}$	35.97	12.91	4.01	7.82	12.04	2.93
$\theta_D, \text{ K}$	2750	986	306	597	920	224
$L_b, \text{ nm}$	28.8	17.3	9.6	13.4	16.7	8.2

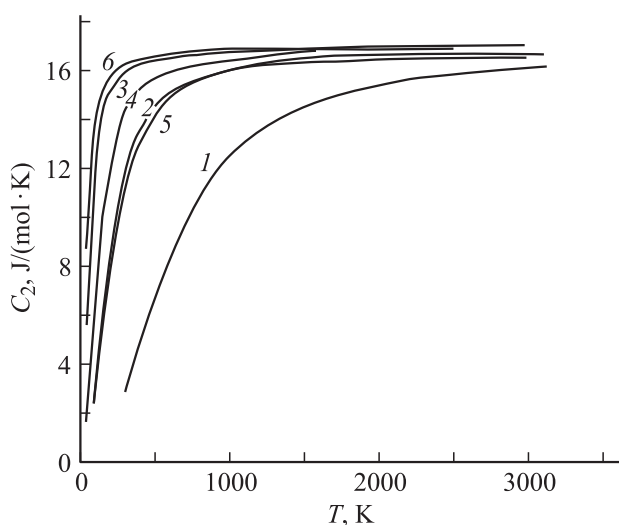


Рис. 2. Температурные зависимости молярной теплоемкости супракристаллических нанотрубок и графеновых нанотрубок (приведены для сравнения). 1 — (C)<sub>6</sub>, 2 — (C)<sub>44</sub>, 3 — (C)<sub>63(6)</sub>, 4 — (C)<sub>63(12)</sub>, 5 — (C)<sub>664</sub>, 6 — (C)<sub>634</sub>.

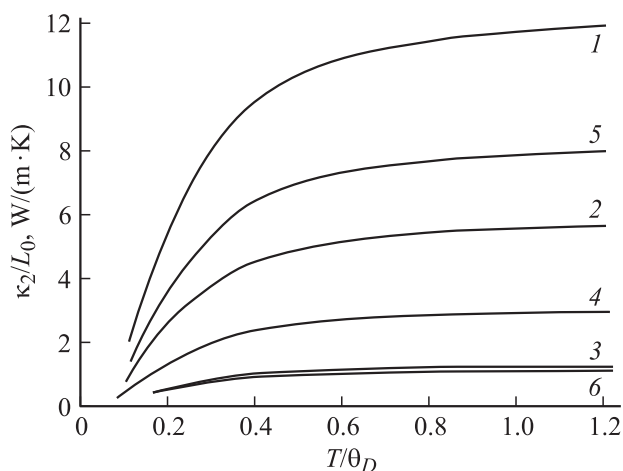


Рис. 3. Температурные зависимости двумерной теплопроводности на единицу длины углеродных супракристаллических нанотрубок и графеновых нанотрубок (приведены для сравнения). 1 — (C)<sub>6</sub>, 2 — (C)<sub>44</sub>, 3 — (C)<sub>63(6)</sub>, 4 — (C)<sub>63(12)</sub>, 5 — (C)<sub>664</sub>, 6 — (C)<sub>634</sub>.

соответствующей структуры, в сравнении с графеновыми НТ. Как следует из формулы (3), рис. 2 и таблицы, величина теплопроводности НТ при ее фиксированной длине определяется значениями трех параметров: теплоемкости, удельной поверхности и скорости распространения упругих волн. При  $T \geq \theta_D$  теплоемкость НТ уже не влияет на ее теплопроводность. Для НТ длиной  $L_0 \geq L_b$  теплопроводность перестает возрастать и с увеличением длины.

Отметим, что использованные нами данные для времени спонтанного испускания фононов приведены для комнатной температуры. С увеличением температуры вероятность рассеяния фононов увеличивается, длина баллистичности уменьшается, и теплопроводность НТ падает.

Рассмотренные углеродные супракристаллические нанотрубки по теплопроводности сильно уступают графену, особенно трубки со структурами (C)<sub>63(6)</sub> и (C)<sub>634</sub> с  $sp^3$ -гибридизацией атомов углерода. Это связано с их худшими по сравнению с другими супракристаллами упругими свойствами [6].

Для графеновых нанотрубок длиной  $L_D \sim 30 \text{ nm}$  при  $T = 300 \text{ K}$  из рис. 3 получается  $\kappa_2 = 6.0 \cdot 10^{-8} \text{ W/K}$ . Если в качестве условной толщины таких НТ принять расстояние между соседними слоями в графите (0.34 nm), то эквивалентная объемная теплопроводность получается равной  $176 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ . В работе [10] приводится экспериментально измеренное значение теплопроводности стопки однослойных НТ длиной 30 nm при  $T = 300 \text{ K}$ , равное  $200 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , и отмечается, что это близко к теплопроводности графита вдоль базисной плоскости.

Это можно было бы считать подтверждением достоверности построенной модели теплопроводности, если бы в экспериментальных данных по теплопроводности графена и графеновых НТ не было столь больших расхождений. Например, в одной из последних работ [11] для теплопроводности „подвешенного“ графена с использованием рамановской спектроскопии при комнатной температуре получено значение  $1800 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ . Таким образом, для окончательного решения вопроса о теплопроводности графена и углеродных НТ нужны экспериментальные исследования именно поверхностной теплопроводности.

## Список литературы

- [1] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl. *Phys. Rev. B* **59**, 4, R2514 (1999).
- [2] J.R. Lukes, H. Zhong. *J. Heat Transfer*. **129**, 705 (2007).
- [3] C.H. Yu, L. Shi, Z. Yao, D.Y. Li, A. Majumdar. *Nano Lett.* **5**, 9, 1842 (2005).
- [4] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai. *Nano Lett.* **6**, 1, 96 (2006).
- [5] О.Е. Глухова, О.А. Терентьев. *ФТТ* **48**, 7, 1329 (2006).
- [6] Р.А. Браже, А.А. Каренин, А.И. Кочаев, Р.М. Мефтахутдинов. *ФТТ* **53**, 7, 1406 (2011).
- [7] Р.А. Браже, А.И. Кочаев, Р.М. Мефтахутдинов. *ФТТ* **53**, 8, 1614 (2011).
- [8] И.Е. Иродов. *Сборник задач по атомной и ядерной физике*. Атомиздат, М. (1976). 232 с.
- [9] В.Ф. Гантмахер, И. Б. Левинсон. *Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках*. Наука, М. (1984). 352 с.
- [10] J. Hone, M.C. Llaguno, N.M. Nemes, A.T. Johnson, J.E. Fischer, D.A. Walters, M.J. Casavant, J. Schmidt, R.E. Smalley. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 666 (2000).
- [11] J.U. Lee, D. Yoon, H. Kim, S.W. Lee, H. Cheong. *Phys. Rev. B* **83**, 081419 (2011).