

## Расчет коэффициента теплопроводности однослойных и многослойных пластин графена методом молекулярной динамики

© А.А. Селезенев<sup>1</sup>, А.Ю. Алейников<sup>1</sup>, Н.С. Ганчук<sup>1</sup>, С.Н. Ганчук<sup>1</sup>, R.E. Jones<sup>2</sup>, J.A. Zimmerman<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Саровские лаборатории,  
Саров, Нижегородская обл., Россия

<sup>2</sup> Sandia National Laboratories,  
Albuquerque, USA

E-mail: sel@socc.ru

(Поступила в Редакцию 24 сентября 2012 г.)

Методом молекулярно-динамического моделирования проведены расчеты величин коэффициента теплопроводности однослойной и многослойной пластин графена. Расчеты выполнены для пластин в диапазоне длин 20–130 nm и в интервале средних температур 230–630 К. Проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными и расчетными результатами других работ.

Работа выполнена при поддержке Sandia National Laboratories (контракт № 1212007).

### 1. Введение

Анализ полученных к настоящему времени экспериментальных и расчетных результатов показывает, что при комнатной температуре графен имеет самое высокое среди твердых тел значение коэффициента теплопроводности [1,2]. По данным экспериментальных измерений [3] коэффициент теплопроводности графена может достигать значений  $(3.1 \pm 1.0) \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  при  $T = 350 \text{ K}$ . В работах [4–6] приводится экспериментальное значение коэффициента теплопроводности графена  $(5.3 \pm 0.48) \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  при комнатной температуре.

Для практических приложений представляет интерес поведение коэффициента теплопроводности графена при изменении температуры, а также влияние многослойности графеновой пластины на эффективность теплопереноса. Одним из возможных методов расчета коэффициента теплопроводности в кристаллических структурах является метод молекулярной динамики (МД) [7]. Для графена, так же как и для углеродных нанотрубок (УНТ), вклад электронов в теплопроводность пренебрежимо мал по сравнению со вкладом фононов [2] (менее чем 1% при комнатной температуре). Соответственно теплопроводность графена определяется в основном вкладом фононов. Поэтому для оценки коэффициента теплопроводности графена необходимо прежде всего рассчитать вклад фононного механизма в перенос тепла. С этой целью можно использовать либо кинетическое уравнение Больцмана для функции распределения фононов, либо численное решение уравнений динамики для координат ядер, т.е. метод молекулярной динамики. К настоящему времени накоплен уже достаточно обширный массив расчетных результатов по теплопроводности материалов, полученных методом МД-моделирования. В этом разделе без претензии на исчерпывающий обзор рассматриваются некоторые результаты использования методов МД-моделирования для определения коэффициента теплопроводности кристаллических структур.

Для расчета фононной теплопроводности углеродных наноструктур используются, в частности, метод неравновесной молекулярной динамики (NEMD) [8], метод равновесной молекулярной динамики [9] и метод однородной неравновесной молекулярной динамики (синтетический NEMD-метод) [10,11]. В работах [12,13] для расчета коэффициентов переноса предложен новый метод гомогенной неравновесной молекулярной динамики (homogeneous non-equilibrium molecular dynamics method). Метод МД хорошо себя зарекомендовал также при расчете теплопроводности УНТ, структура которых подобна структуре графена [14]. В работе [15] МД-метод был использован для расчета теплопроводности монокристалла германия. В области температур монокристалла германия  $> 200 \text{ K}$  было получено хорошее согласие экспериментальных и расчетных значений коэффициента теплопроводности. Очевидно, что точность всех МД-методов существенно зависит от используемых потенциалов межатомного взаимодействия.

Для расчета теплопроводности пластин графена метод неравновесной молекулярной динамики, в частности, был использован в [16]. При температуре графеновой пластины 400 К для кристаллографического направления zigzag в работе [16] было получено значение коэффициента теплопроводности  $\sim 2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Атомы на краях моделируемого ансамбля были зафиксированы для того, чтобы избежать вращения графенового листа. В [16] было отмечено, что проведенное МД-моделирование со свободными границами и с периодическими граничными условиями показало практически одинаковые значения коэффициента теплопроводности графеновой пластины.

В работе [17] расчет значения коэффициента теплопроводности методом неравновесной молекулярной динамики проводился с использованием межатомного потенциала Tersoff. Результаты расчета показали сильную зависимость значения коэффициента теплопроводности от длины пластины графена. При длине пластины 11 nm

значение коэффициента теплопроводности составило величину  $218 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  для направления armchair и  $472 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  для направления zigzag. С использованием аппроксимации  $\sim L^\beta$  (где  $\beta \sim 0.47$  для направления armchair и  $\beta \sim 0.35$  для направления zigzag) для пластины графена длиной  $2 \mu\text{m}$  было получено значение коэффициента теплопроводности  $2400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  для направления armchair и  $3000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  для направления zigzag.

В работе [18] методом молекулярной динамики для однослойной пластины графена длиной  $2 \mu\text{m}$  получено значение коэффициента теплопроводности  $700 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , что по порядку величины совпадает с коэффициентом теплопроводности углеродных нанотрубок. В работе [19] методом неравновесной молекулярной динамики с потенциалом Бренера [20] было получено значение коэффициента теплопроводности  $1700 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  для пластины графена длиной  $20 \text{ nm}$  при комнатной температуре.

Анализ рассмотренных расчетных результатов показывает (как отмечено и в обзоре [2]), что расчетные значения коэффициента теплопроводности пластин графена, полученные разными авторами, заметно различаются. Большой разброс в значениях коэффициента теплопроводности графена наблюдается также и при его экспериментальном определении [3]. Таким образом, расчетное и экспериментальное определение коэффициента теплопроводности графена в различных состояниях графеновой пластины и при различной температуре остается актуальной задачей.

## 2. Постановка МД-расчета для определения коэффициента теплопроводности графена

При расчете коэффициента теплопроводности методом NEMD, который используется в настоящей работе, моделируемый образец материала помещается в МД-ячейку между холодным и горячим термостатами: соответственно в образце реализуется градиент температуры. Движение атомов в образце между термостатами подчиняется законам динамики Ньютона, в соответствии с которыми вычисляется тепловой поток. После установления стационарного режима распространения тепла коэффициент теплопроводности образца  $k$  вычисляется с использованием закона Фурье для теплового потока

$$q_s = -k \nabla T, \quad (1)$$

где  $q_s$  — плотность теплового потока,  $\nabla T$  — градиент температуры.

Метод NEMD имеет две основные модификации: прямую и обратную [7]. В первом случае задаются температуры в холодном и горячем термостатах и вычисляется величина теплового потока через образец. Во втором случае тепловой поток поддерживается постоянным и определяется градиент температуры. Кроме того, метод

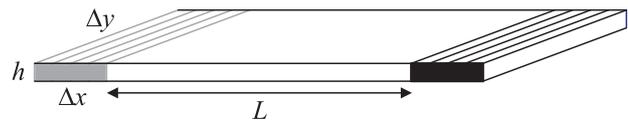


Рис. 1. Схема расчетной области для определения коэффициента теплопроводности графеновой пластины.

NEMD может быть реализован либо с периодическими граничными условиями, либо без них, а также с использованием термостатов разного типа.

Этот простой метод, прямо моделирующий эксперимент, тем не менее имеет ряд недостатков. В частности, когда длина моделируемого образца меньше длины свободного пробега фононов, величина теплопроводности оказывается недооцененной. Занижение вычисляемого коэффициента теплопроводности может также происходить, если длина моделируемого образца не позволяет учесть вклад в теплопроводность от длинноволновых фононов [2].

Схема расчетной области для определения коэффициента теплопроводности однослойной графеновой пластины приведена на рис. 1.

На этом рисунке приняты следующие обозначения:  $\Delta x$  — длина граничных слоев в направлении распространения теплового потока,  $\Delta y$  — ширина пластины графена в направлении, перпендикулярном тепловому потоку,  $h$  — эффективная толщина однослойной графеновой пластины,  $L$  — расстояние между граничными слоями графеновой пластины.

В настоящей работе длина граничных слоев  $\Delta x$  в направлении распространения теплового потока во всех расчетах была одинаковой и составляла величину  $2 \text{ nm}$ . Ширина пластины графена  $\Delta y$  составляла величину  $6.3 \text{ nm}$ . На левой границе графеновой пластины задавалась постоянная плотность теплового потока. На правой границе фиксировалась постоянная температура (равная начальной температуре пластины графена). Постоянная температура в правом граничном слое атомов поддерживалась с помощью термостата Берендсена. В промежутке между граничными слоями выделялось дополнительно 16 слоев, в которых рассчитывалась температура для определения градиента температуры. Значение градиента температуры, по которому определялся коэффициент теплопроводности, вычислялось по линейной части распределения температуры на длине  $L$ . Как показали предварительные результаты МД-моделирования, для этого было достаточно при вычислении градиента температуры не учитывать температуру в двух-трех объемах, прилегающих к граничным слоям.

На левой и правой границах графеновой пластины использовались граничные условия в виде стенки, которая зеркально отражала импульсы атомов поверхности граничного слоя, либо задавались свободные граничные условия. В направлении, перпендикулярном плоскости пластины графена, задавались свободные граничные

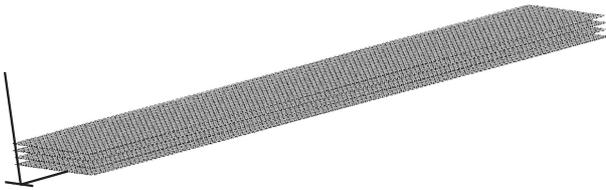


Рис. 2. Четырехслойная графеновая пластина в начальном состоянии.

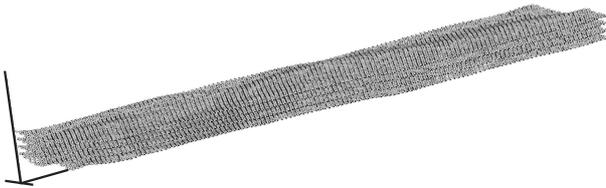


Рис. 3. Четырехслойная графеновая пластина на момент окончания расчета.

условия. В направлении оси  $y$  задавались периодические граничные условия. При вычислении плотности теплового потока предполагалось, что толщина графеновой пластины  $h$  (размер в направлении, перпендикулярном плоскости пластины) составляет величину  $0.335 \text{ nm}$  (половина межплоскостного расстояния в кристаллической решетке графита [21]).

При реализации рассматриваемого метода расчета коэффициента теплопроводности использовался МД-код LAMMPS [22]. В выделенном объеме на левой границе пластины (в объеме  $V_1 = nh\Delta x\Delta y$ ) задавалась мощность энерговыделения  $\dot{P}$  [eV/ps]. В этом случае при стационарном распределении температуры в пластине графена между величинами  $\dot{P}$  и  $q_s$  выполняется соотношение

$$q_s = \frac{\dot{P}}{S} = \frac{\dot{P}}{nh\Delta y}, \quad (2)$$

где  $n$  — число слоев в пластине графена.

Соответственно, объединяя выражения (1) и (2), получаем формулу для расчета коэффициента теплопроводности

$$k = \frac{\dot{P}}{nh\Delta y|\nabla T|}. \quad (3)$$

При формировании равновесного состояния многослойной графеновой пластины для устранения движения слоев графена относительно друг друга начальную температуру каждого слоя графена задавали независимо. Расстояние между слоями графена составляло величину  $0.335 \text{ nm}$ .

На рис. 2, 3 приведены компьютерные изображения сформированной четырехслойной пластины графена в исходном состоянии и на момент окончания расчета коэффициента теплопроводности соответственно.

Для расчета межатомного взаимодействия атомов углерода использовался потенциал AIREBO [23], инкорпорируемый в программу LAMMPS.

Выход температуры на стационарное распределение контролировался по установлению постоянного значения разности температур в правом и левом граничном слоях, а также по установлению постоянного значения средней температуры пластины. Расчет коэффициента теплопроводности по соотношению (3) проводился после установления стационарного распределения температуры. Рассчитывалось скользящее среднее значение коэффициента теплопроводности на интервале времени  $\sim 100 \text{ ps}$ .

### 3. Результаты расчетов коэффициента теплопроводности графеновых пластин

На основе подхода, изложенного в предыдущем разделе, были проведены численные эксперименты по определению коэффициента теплопроводности пластин графена различной длины. Длина пластин графена изменялась в интервале  $20\text{--}130 \text{ nm}$ . Средняя температура пластин графена (температура в центре пластины) изменялась в интервале  $230\text{--}630 \text{ K}$ . Во всех численных экспериментах плотность теплового потока задавалась такой, чтобы стационарное значение разности температур в граничных объемах не превышало величину  $\sim 90 \text{ K}$ .

На рис. 4 показан один из вариантов расчета распределения температуры по длине пластины графена. Как видно из результатов, приведенных на рис. 4, на кривой распределения температуры по длине пластины можно выделить линейный участок. Значения температуры на рис. 4 указаны с фиксированной величиной стандартного отклонения.

На рис. 5 представлен один из вариантов расчета коэффициента теплопроводности однослойной графеновой пластины. Показана зависимость вычисляемого по соотношению (3) коэффициента теплопроводности графеновой пластины длиной  $130 \text{ nm}$  от времени моделирования. Как видно из приведенных на рис. 5 результатов, при времени моделирования  $> 600 \text{ ps}$  коэффициент теплопроводности выходит на стационарное значение.

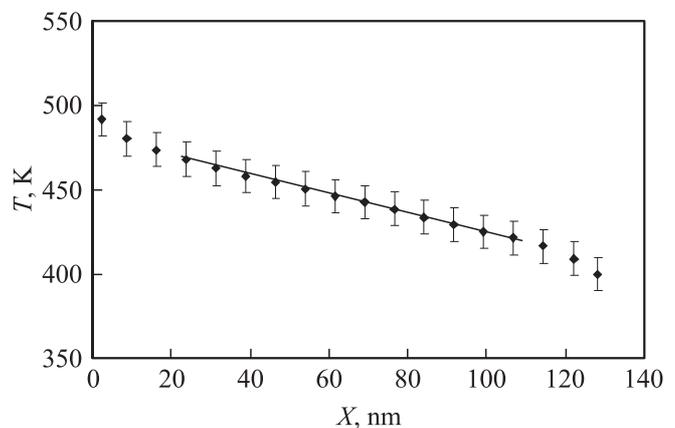
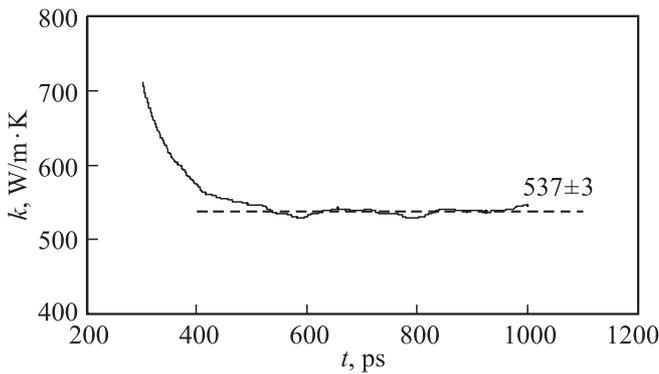
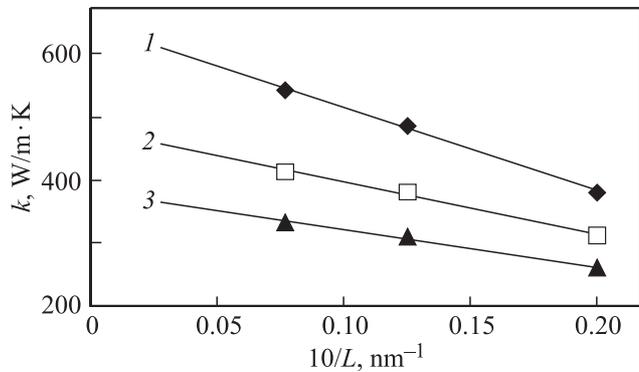


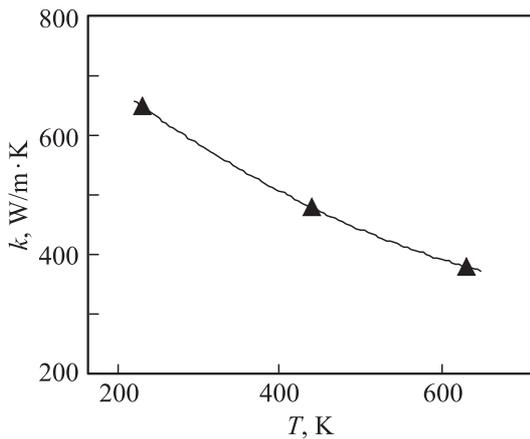
Рис. 4. Стационарное распределение температуры по длине графеновой пластины.



**Рис. 5.** Зависимость вычисляемого коэффициента теплопроводности однослойной пластины графена от времени моделирования. Расчет по формуле (3), длина графеновой пластины 130 nm, средняя температура пластины графена 230 К.



**Рис. 6.** Зависимость коэффициента теплопроводности однослойной пластины графена от величины обратной длины пластины.  $T = 230$  (1), 440 (2) и 630 К (3).



**Рис. 7.** Зависимость коэффициента теплопроводности однослойной пластины графена бесконечной длины ( $1/L \rightarrow 0$ ) от температуры.

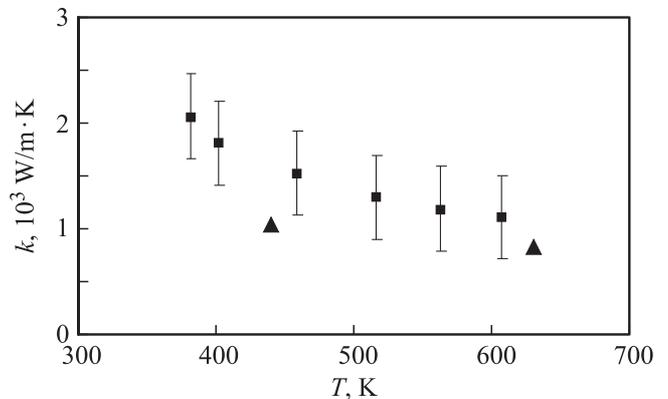
На рис. 6 приведены полученные расчетные значения коэффициента теплопроводности однослойной пластины графена различной длины. Моделирование проводилось при трех значениях средней температуры пластины 230,

440 и 630 К. На рис. 6 представлены зависимости коэффициента теплопроводности от обратной длины пластины. Экстраполяция результатов на бесконечное значение длины пластины дает следующие величины коэффициента теплопроводности:  $650 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  при температуре 230 К,  $480 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  при 440 К и  $380 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  при 630 К.

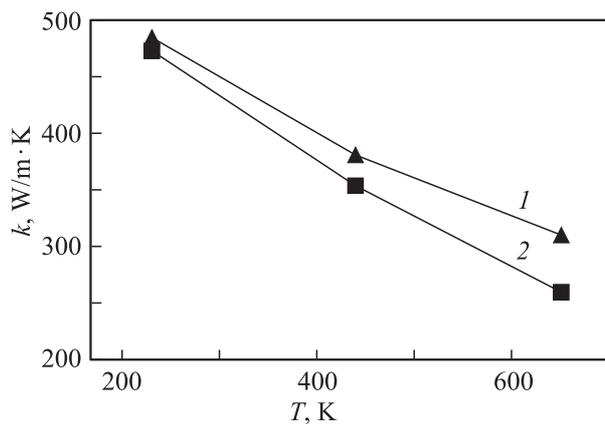
На рис. 7 приведена полученная расчетная зависимость коэффициента теплопроводности пластины графена бесконечной длины от температуры.

Наблюдаемый эффект снижения коэффициента теплопроводности пластины графена с ростом температуры, вероятно, объясняется уменьшением средней длины свободного пробега фононов относительно фонон-фононного рассеяния.

Вычисляемое методом МД-моделирования значение коэффициента теплопроводности существенно зависит от выбираемой (по существу, декларируемой) толщины пластины (размер в направлении, перпендикулярном плоскости пластины). В настоящей работе, как и в рассмотренных литературных источниках, толщина пластины графена была выбрана равной величине  $h = 0.335 \text{ nm}$  (межплоскостное расстояние в кристаллической решетке графита). В то же время известно, что ковалентный радиус атома углерода оценивается величиной  $r_c = 0.077 \text{ nm}$  [21]. Таким образом, если принять толщину графеновой пластины равной удвоенному значению ковалентного радиуса атома углерода  $h = 2r_c = 0.154 \text{ nm}$ , то все полученные значения коэффициента теплопроводности автоматически увеличатся в  $\sim 2$  раза ( $0.335/0.154 \approx 2.17$ ). На рис. 8 приведено сопоставление экспериментальных значений [3] коэффициента теплопроводности однослойной пластины графена длиной  $9.7 \mu\text{m}$  и наших расчетных значений, полученных методом экстраполяции на бесконечную длину пластины с учетом того, что толщина пластины графена задается равной  $0.154 \text{ nm}$ . В этом случае при температуре пластины графена  $> 400 \text{ K}$  получается удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными значениями коэффициента теплопроводности.



**Рис. 8.** Сопоставление расчетных (треугольники) и экспериментальных (квадраты, длина пластины  $9.7 \mu\text{m}$  [3]) значений коэффициента теплопроводности однослойной пластины графена.



**Рис. 9.** Зависимость коэффициента теплопроводности однослойной (1) и двухслойной (2) пластины графена длиной 80 nm от температуры.

С использованием описанного выше подхода были рассчитаны также значения коэффициента теплопроводности двухслойной и четырехслойной пластин графена. На рис. 9 представлены полученные значения коэффициента теплопроводности однослойной и двухслойной пластин графена длиной 80 nm.

Как видно из результатов, приведенных на рис. 9, в рассмотренном температурном интервале коэффициент теплопроводности двухслойной пластины меньше, чем для однослойной. Полученные данные качественно согласуются с результатами аналитического расчета коэффициента теплопроводности однослойной и многослойной графеновых пластин [24]. По результатам аналитических вычислений отношение коэффициентов теплопроводности однослойной и двухслойной пластин графена при температуре 650 K составляет величину 1.3. По результатам, полученным в настоящей работе на основе метода МД-моделирования, это отношение составляет величину 1.2. Характер температурной зависимости отношения коэффициентов теплопроводности однослойной и двухслойной пластин графена, полученной путем аналитического расчета в [24] и методом МД-моделирования в настоящей работе, различается. Это различие, вероятно, можно объяснить тем, что МД-моделирование проводилось на пластинах конечной длины 80 nm, тогда как аналитический расчет выполнен для пластин бесконечной длины.

#### 4. Заключение

Анализ полученных в настоящей работе результатов показывает, что рассчитанные методом МД-моделирования значения коэффициента теплопроводности пластин графена меньше экспериментальных величин, приведенных в литературных источниках [3–6]. Так, например, в работе [3] при температуре 450 K для однослойных пластин графена в интервале длин 2.9–9.7  $\mu\text{m}$  экспериментально зафиксированы зна-

чения коэффициента теплопроводности в интервале  $1300 \pm 400 - 1700 \pm 500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Экстраполяция на бесконечную длину пластины результатов данной работы дает значение  $480 \pm 5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  при задаваемой толщине пластины 0.335 nm. Возможные причины этого различия могут быть следующими.

1. Погрешность описания силового поля межатомного взаимодействия. Анализ литературных источников, проведенный в работе [18], показал, что межатомный потенциал AIREBO, который использовался в данной работе, приводит к недооценке величины коэффициента теплопроводности.

2. Методическая погрешность расчета, обусловленная двумерностью кристаллической структуры графена. Вычисляемое методом МД-моделирования значение коэффициента теплопроводности существенно зависит от выбираемой (по существу, декларируемой) толщины пластины (размер в направлении, перпендикулярном плоскости пластины). В настоящей работе толщина пластины была выбрана равной величине  $h = 0.335 \text{ nm}$  (межплоскостное расстояние в кристаллической решетке графита). В то же время известно, что ковалентный радиус атома углерода оценивается величиной  $r_c = 0.077 \text{ nm}$  [16]. Таким образом, если принять толщину графеновой пластины равной удвоенному значению ковалентного радиуса атома углерода  $h = 2r_c = 0.154 \text{ nm}$ , то все полученные в настоящей работе значения коэффициента теплопроводности для однослойной пластины графена автоматически увеличатся в  $\sim 2$  раза.

Расчет значений коэффициента теплопроводности многослойных пластин графена показал, что с увеличением числа слоев коэффициент теплопроводности в пластине графена уменьшается. Основное изменение коэффициента теплопроводности происходит при переходе от однослойной к двухслойной пластине графена. Результаты МД-моделирования, полученные в данной работе, показали, что увеличение числа слоев пластины графена от двух до четырех уже незначительно влияет на расчетное значение коэффициента теплопроводности при условии, что эффективная толщина пластины увеличивается строго прямо пропорционально числу слоев. Это хорошо согласуется с результатами аналитического расчета [24]. Результаты настоящей работы показали, что при переходе от однослойной пластины к двухслойной коэффициент теплопроводности уменьшается в 1.2 раза (при температуре пластин графена 650 K). В [24] путем аналитического расчета получено, что при температуре пластин 650 K при переходе от однослойной пластины к двухслойной коэффициент теплопроводности уменьшается в 1.3 раза.

#### Список литературы

- [1] M.S. Dresselhaus, P.C. Eklund. Adv. Phys. **49**, 705 (2000).
- [2] А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Крайников. УФН **181**, 233 (2011).

- [3] S. Chen, A.L. Moore, W. Cai, J.W. Suk, J. An, C. Mishra, C. Amos, C.W. Magnuson, J. Kang, L. Shi, R.S. Ruoff. *ASC Nano* **5**, 321, (2011).
- [4] 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).
- [5] A.A. Balandin, S. Ghosh, W.Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau. *Nano Lett.* **8**, 902, (2008).
- [6] S. Ghosh, D.L. Nika, E.P. Pokatilov, A.A. Balandin. *New J. Phys.* **11**, 095 012 (2009).
- [7] F. Muller-Plathe. *J. Chem. Phys.* **106**, 6082 (1997).
- [8] A. Tenenbaum, G. Ciccotti, R. Gallico. *Phys. Rev. A* **25**, 2778 (1982).
- [9] M. Kaviany. *Heat transfer physics*. Cambridge Univ. Press, N. Y. (2008).
- [10] D.J. Evans. *Phys. Lett. A* **91**, 457 (1982).
- [11] A. Maeda, T. Munakata. *Phys. Rev. E* **52**, 234 (1995).
- [12] K.K. Mandadapu, R.E. Jones, P. Papadopoulos. *Phys. Rev. E* **80**, 047 702 (2009).
- [13] K.K. Mandadapu, R.E. Jones, P. Papadopoulos. *J. Chem. Phys.* **133**, 034 122 (2010).
- [14] D. Donadio, G. Galli. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 255 502 (2007).
- [15] А.А. Селезнев, А.Ю. Алейников, П.В. Ермаков, Н.С. Ганчук, С.Н. Ганчук, R.E. Jones. *ФТТ* **54**, 436 (2012).
- [16] J. Hu, X. Ruan, Y.P. Chen. *Nano Letters*, **9**, 2730 (2009).
- [17] Z. Guo, D. Zhang, X.-G. Gong. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 163 103 (2009).
- [18] A. Knizhnic, I. Iskandarova, D. Krasikov, A. Eletsii, B. Potapkin, V. Tilak, K. Raghavan. In: *Proc. MRS Conf. Boston, USA* (2009) 1221-CC07-04.R1.
- [19] M.A. Osman, D. Srivastava. *Nanotechnology* **12**, 21 (2001).
- [20] D.W. Brenner. *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990)
- [21] J.I. Gersten, W.S. Frederick. *The physics and chemistry of materials*. John Wiley & Sons, Inc., N. Y. (2001). P. 32.
- [22] <http://lammmps.sandia.gov>
- [23] S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison. *J. Chem. Phys.* **112**, 6472 (2000).
- [24] D. Singh, J.Y. Murthy, T.S. Fisher. arXiv: 1104.4964v1, <http://arxiv.org/abs/1104.4964>