

石墨烯-碳纳米管复合结构热导率的非平衡分子动力学模拟

李 帅, 李 凌

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 为制备高性能的热界面材料, 采用非平衡分子动力学方法计算了三维石墨烯-碳纳米管复合结构的热学特性, 研究了复合结构的尺寸及系统温度对于整体结构热导率的影响。研究表明, 复合结构 z 方向长度的增加和温度的升高都能使复合结构的热导率在一定程度上增加并逐渐达到一个饱和值。为进一步探究整体及局部结构中声子能量传递的情况, 计算了复合整体和连接处界面两侧的声子振动态密度, 结果表明, 碳纳米管与石墨烯界面处形变是阻碍复合结构热导率提高的主要因素。

关键词: 热界面材料; 非平衡分子动力学; 热导率; 振动态密度

中图分类号: TK 12 文献标志码: A

Non-equilibrium molecular dynamics simulation of thermal conductivity of graphene-carbon nanotube composite structure

Li Shuai, Li Ling

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In order to prepare high-performance thermal interface materials, the thermal characteristics of three-dimensional graphene-carbon nanotube composite structure were calculated by non-equilibrium molecular dynamics method. The effects of the size of the composite structure and the temperature of the system on the thermal conductivity of the overall structure were investigated. The results showed that the increase of the length in the z direction and the increase of the temperature of the composite structure can increase the thermal conductivity of the composite structure to a certain extent and gradually reach a saturation value. In order to further investigate the phonon energy transfer in the whole

收稿日期: 2023-04-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51476102)

第一作者: 李帅(1997-), 男, 硕士研究生。研究方向: 微尺度传热。E-mail: shuaili1216@163.com

通信作者: 李凌(1976-), 女, 教授。研究方向: 微尺度固液相变传热。E-mail: liling@usst.edu.cn

引文格式: 李帅, 李凌. 石墨烯-碳纳米管复合结构热导率的非平衡分子动力学模拟[J]. 上海理工大学学报, 2024, 46(5): 533-538.

Citation: LI Shuai, LI Ling. Non-equilibrium molecular dynamics simulation of thermal conductivity of graphene-carbon nanotube composite structure[J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2024, 46(5): 533-538.

and local structure, the phonon vibrational density at both sides of the interface between the composite whole and the joint was calculated. The results showed that the deformation at the interface between carbon nanotubes and graphene is the main factor that hindered the increase of the thermal conductivity of the composite structure.

Keywords: *thermal interface materials; non-equilibrium molecular dynamics; thermal conductivity; vibrational density*

随着半导体技术的发展，芯片的特征尺寸不断缩小，高性能微处理器的功率密度急剧上升^[1]。由此产生的大量热量需要良好的散热措施，以保证电子器件的性能和使用寿命。几乎所有的大功率电子器件都会配合铜或铝制散热器将热量导出^[2]，但由于绝对粗糙度的存在，使得热源与散热器接触的界面存在空气间隙。而空气的导热系数比金属低约4个数量级，导致热量会在这些区域内聚集，无法快速散出^[3]。这时，在界面间的空隙中填充具有高导热性能且形状易加工的热界面材料是提高热源与散热器之间传热效率的常用方法^[4]，因此，寻找并制备高性能的热界面材料也逐渐成为当前的研究热点之一。

相比于传统热界面材料，碳材料本身具有优异的导热性能，并在改进制备高性能热界面材料方面展示出良好的应用前景^[5]。常见的碳材料主要有石墨烯^[6]、碳纳米管^[7]、氧化石墨烯等^[8]，对于石墨烯和碳纳米管这两种材料，它们的导热性都具有明显的各向异性，在实际应用中存在一定的限制。2008年，Dimitrakakis等^[9]首次引入了三维石墨烯-碳纳米管复合结构(GCHs)，并开始尝试在氢能储存领域应用它。2022年，Jyoti等^[10]进一步探究了GCHs这一三维结构在能量转换和储存方面的应用潜力。Park等^[11]对GCHs的热传导特性进行了研究，发现这种复杂结构不仅大幅度提高了石墨烯和碳纳米管在热传导方向的机械特性，同时也显示出卓越的热传导能力。Loh等^[12]利用分子动力学的方法，对GCHs中的机械应变对声子动力学界面产生的影响进行了深入的研究。Zhang等^[13]发现锥形界面的热传导率优于垂直界面。近年来，GCHs的热传导性质引起了许多研究者的关注^[14]，但对它在微观水平的热传导机制的理解仍是有限的，其复合结构中各个部分例如碳纳米管的长度、石墨烯片层的面积以及温度等对热传导特性的影响也还没有得到明确，对各

种相关理论的完善和深入探讨还需要更多的研究。本文利用郎之万的非平衡分子动力学方法模拟了GCHs的导热率，运用声子振动态密度等解析方法深入研究了GCHs内部的热传递机理，并考察了结构规模和系统温度对总体热传递的影响。该研究成果对于GCHs在热界面材料中的实际应用有丰富的益处，并能为高效热界面材料的创新提供理论支持。

1 模型与模拟方法

1.1 模型的构建

首先，构造出面积为 $3.01\text{ nm}\times4.88\text{ nm}$ 、层面间的间距为 2.4 nm 的多层石墨烯片状组织，接下来在每块石墨烯片中挖出稍微大一些的孔，孔的尺寸略超过碳纳米管的直径。接着，将长度达到 2.35 nm 的碳纳米管移动填充到对应的孔洞位置，重新连接构成三维石墨烯-碳纳米管单晶体结构。最后，在 z 轴扩大晶胞以构建三维GCHs的多晶胞结构，如图1所示。

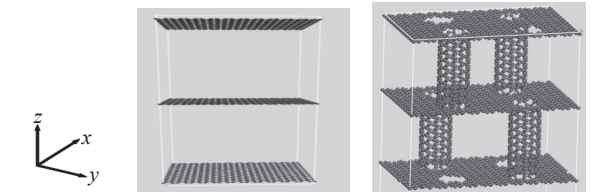


图1 多层石墨烯、三维石墨烯-碳纳米管结构
Fig.1 Structure of multilayer graphene and three-dimensional graphene-carbon nanotube

1.2 模拟方法

分子动力学计算热导率的方法主要有两种：平衡态方法和非平衡态方法^[15]。本研究选取非平衡态的分子动力学方法对GCHs导热率进行模拟运算。这种非平衡态的分子动力学方式中，热能传播通过对系统施加扰动来执行，然后通过运算获取热流和温度梯度，热流仅沿 z 轴传递。根据傅里叶的热传导法则，分别引出模拟体的热传导率

和界面热阻:

$$\kappa = -J_z / \left(\frac{dT}{dz} \right) \quad (1)$$

式中: κ 为热导率; J_z 为沿 z 轴的热流密度, 表示单位时间、单位截面积上的热量流通; $\frac{dT}{dz}$ 为 z 轴方向的温度梯度; 负号表示热量向温度较低处进行传导。

$$R = \frac{A\Delta T}{J_z} \quad (2)$$

式中: R 为界面热阻; ΔT 为界面处的温度阶跃。

关于势函数的决定, 考虑本文的研究系统完全由碳元素构成, 选择使用经过优化的 Tersoff 势函数^[16]来描绘碳-碳原子间的作用, Tersoff 势函数的表述方式如下:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi_R(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} B_{ij} \phi_A(r_{ij}) \quad (3)$$

式中: r_{ij} 表示原子 i 和 j 之间的距离; ϕ_R 和 ϕ_A 分别用于描述原子间的排斥力和吸引力, 下标 R 和 A 分别对应排斥项和吸引项; B_{ij} 为键角作用力的度量参数, 由于 B_{ij} 并非常量, 因此 Tersoff 势函数并非对势。

在非平衡分子动力学方法中, 产生温差的方法包括恒热流法、动量交换法以及基于温控器的恒温法。在恒热流法和动量交换法中, 温差都不能精确控制。因此, 本文使用恒温法来产生温差。同时, 鉴于郎之万 (Langevin) 温控器的随机性和局部性, 相比于胡佛 (Nosé-Hoover) (链) 温控器的全局控温, 其性能更优越。所以采用郎之万温控器^[17]来产生温差。在郎之万方法中, 恒温区粒子的运动方程为:

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = F_i - \frac{p_i}{\tau} + f_i \quad (4)$$

式中: r_i 表示原子 i 的位置; p_i 表示原子 i 的动能; F_i 表示原子 i 受到的外力; m_i 为原子 i 的质量; τ 是一个时间参数, 作为恒温器和系统之间的耦合; f_i 是一个随机力, 是用来恢复正则分布的波动-耗散关系决定的。

1.3 模拟过程

在研究过程中, 本文运用开源软件 LAMMPS^[18]执行所有的模拟计算。为了预防系统过高的温度变动, 设置 z 轴方向最外层的两层原子保持不变, 剩余的部分原子分别设为冷源和热源, 这样便可使热量从热源沿 z 轴方向输送至冷源。在这种设定

下, 将 z 轴方向作为热传递路径并设为固定边界, 而非热传递路径设为周期性的边界。在模拟的整个过程中, 先在 NVT (体积固定、温度稳定) 系综环境下开始进行系统的能量最小化, 以此来达到优化后的稳定状态结构。接下来, 在 NVT (体积固定、能量稳定) 系综环境下进行模拟, 设定的温度为 300 K, 时间步长为 0.5 fs, 而模拟步数达到 300 万步, 总共模拟了 1.5 ns。系统达到稳定状态后, 使用 Langevin 热控器来引入热流, 构成温度梯度, 并同时采用 NVE 系统和 Langevin 温控器相结合的控制方式来调整系统的压力和温度。为了保障计算结果的精确度, 对每一模拟流程作了 3 次重复, 并取其平均值作为最终结果。

2 结果与分析

2.1 热导率的计算和验证

本文把模拟系统分成 3 个部分: 冷源、热源和热传输区。把冷源和热源的温度设定在 270 K 和 320 K。当系统平衡, 得到 GCHs 在平衡状态下的温度分布。将模拟的结果和文献^[11]中的数据进行了比较, 在图 2 中能看出两者高度一致。通过 3 次重复模拟计算得到 GCHs 的热导率分别为 1.45, 1.46, 1.50 W/(m·K), 取其平均值为 1.47 W/(m·K), 与文献中热导率的值 (1.42±0.05) W/(m·K) 相符合。

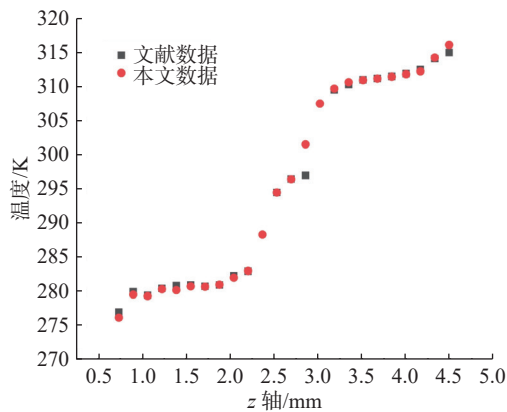


图 2 三维石墨烯-碳纳米管复合结构的温度分布图 (300 K)
Fig.2 Temperature distribution of three-dimensional graphene-carbon nanotube composite structure (300 K)

为了对比碳纳米管对复合结构导热性能的作用, 本文也计算得到了多层石墨烯结构的热导率, 结果为 0.289 W/(m·K)。可以发现三维 GCHs 的热导率与之相比提高了一个量级, 说明在石墨烯片层之间添加碳纳米管可以大幅度提高复合结构的法向导热率, 这是因为碳纳米管可以在

GCHs 法向方向上构建更高效的热传递通道。

2.2 振动态密度分析

对于非金属晶体的纳米材料，其热导率与晶格的振动有关，将晶格振动的能量量子化，其最小单位通过引入一种准粒子——声子来定义，通俗地讲，声子就是原子(或分子)晶格振动的集体激发。因此，通过计算声子的振动态密度^[19](vibrational density of states, VDOS)，可以获取晶格单位频率间隔内的振动状态和能量在晶体结构中的分布。基于这些信息，可以剖析哪些原子或结构在整体结构中限制了能量的传输。声子振动态密度是通过对原子速度的自相关函数(velocity autocorrelation function, VACF)进行傅里叶变换而得来的，其计算公式如下：

$$P_{VDOS}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle v_i(0) v_i(t) \rangle dt \quad (5)$$

式中： ω 表示原子振动的频率； N 表示原子数目； $v_i(0)$ 表示第*i*个原子在*t*₀时刻的速度； $\langle \rangle$ 表示对时间平均； $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle v_i(0) v_i(t) \rangle$ 为原子的速度自相关函数。

本文借由计算出的 GCHs 和多层石墨烯的 VDOS 来研究热导率与原子及其构造的联系。首先，计算出 GCHs 的标准化速度自相关函数，如图 3 所示，原子的速度改变是无定向的，其变动特性不会在时间序列中复现。然后通过对速度自相关函数进行傅里叶变换得到 GCHs 的声子振动态密度，如图 4 所示。图 4 显示的结果可以看出，GCHs 的 VDOS 在低频区相比于多层石墨烯的下降，但在中高频区，GCHs 展现出多个高峰。由此可见，在 GCHs 中，激发并参与振动的声子数量更多，从而显著提升了其热传输效率。同时，对于 GCHs，VDOS 的峰值主要集中于中低频率段，且峰值从高频段向中低频率段移动，而通过后续计算可知，中低频率段的声子对整体的热导率贡献更大。

为深化对 GCHs 热传导特性的认识，本文详细研究了声子振动频率如何影响热导率。首先，对图 4 中数据进行了以 20 THz 频率间隔的反傅里叶转化，然后计算了特定频率范围内声子对热导率的影响，如图 5 所示。结果显示，尽管在所有频率段，声子都由于不同程度的激活参加了热能传递，但主要是 0~20 THz，20~40 THz 的低频声子起了主要作用，对热导率贡献最大。这主要是因为，在声子从碳管传递到石墨烯再到碳管的过程

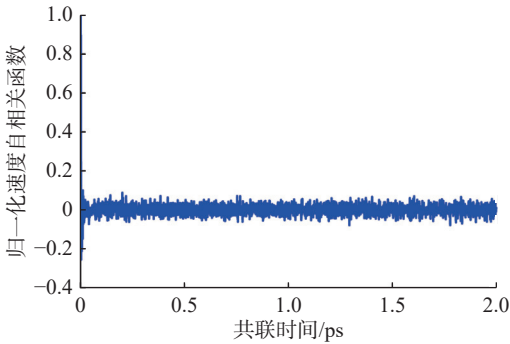


图 3 GCHs 的归一化速度自关联函数

Fig.3 Normalized velocity autocorrelation function of GCHs

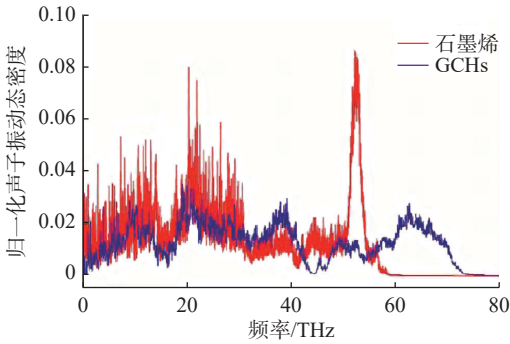


图 4 GCHs 及多层石墨烯的归一化振动态密度

Fig.4 Normalized vibrational density of GCHs and multilayer graphene

中，振动的不匹配会影响声子的能量传输，导致能量重新分配。这个时候，界面处会产生较强的声子散射，而低频声子的平均自由程比高频声子大，对热导率的贡献更大，散射越强，热导率越小。

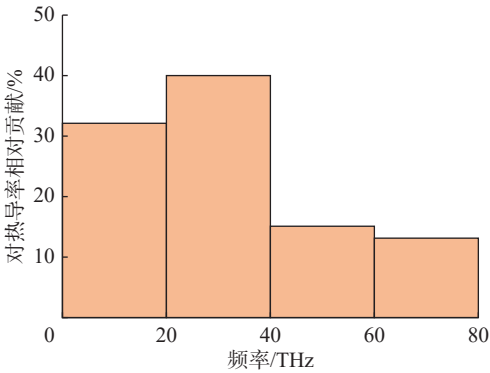


图 5 GCHs 不同频率段声子对热导率的贡献

Fig.5 Contribution of phonons in different frequency bands of GCHs to thermal conductivity

观察图 2 中的温度分布图还可以发现，GCHs 的温度跃升主要呈现在碳纳米管和石墨烯结合的部分，这表明在 GCHs 的构造中，石墨烯片层与碳纳米管接合区的形变是垂直热传递的最大阻碍。为了进一步分析连接界面处声子能量传递的情况，计算连接界面处两侧原子的声子振动态密

度分布如图 6 所示。观察二者的振动态密度分布图可以发现, 二者的振动态密度峰值分布的频率基本不一致, 这说明在此连接界面处两侧原子的

声子振动模式耦合效果不理想, 从而导致两侧声子振动的不匹配, 对复合结构在法向方向的热量传递带来极大的限制。

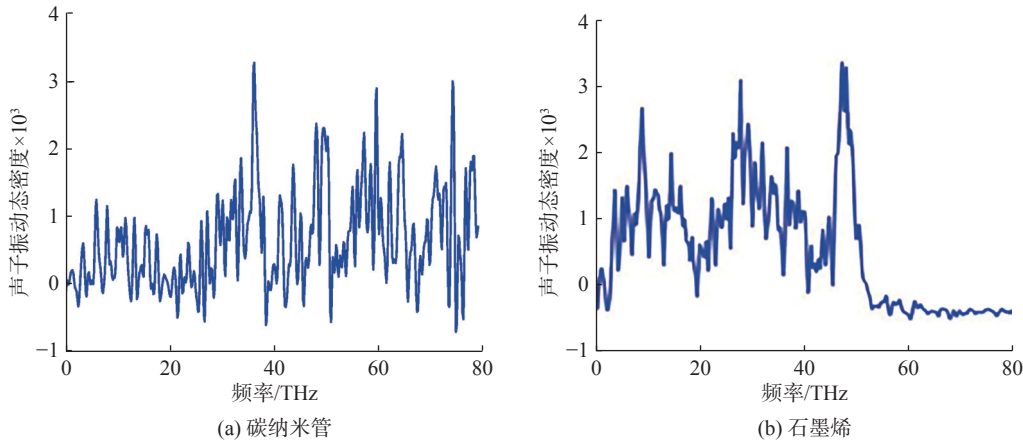


图 6 碳纳米管和石墨烯连接界面处两侧原子的振动态密度分布

Fig.6 The vibrational density at the interface between graphene and carbon nanotubes on both sides

2.3 不同碳纳米管长度对体系热导率的影响

为了探究不同的碳纳米管长度对体系热导率的影响, 设置三维 GCHs 复合结构在 z 方向的尺寸分别为 5, 10, 15, 20 nm, 计算其热导率, 结果如图 7 所示。从图中可以看到 GCHs 体系的热导率随着碳纳米管长度的增加而增加, 这是因为单层石墨烯在法向方向上的导热能力极差, 对于整个复合结构的体系来说, 法向方向上的导热能力主要由碳纳米管的轴向导热能力决定, 碳纳米管越长导热越强。从图中还可以观察到, 当 GCHs 体系在 z 方向尺寸较小时, 热导率随碳纳米管长度的增加大幅度增加, 而后当 GCHs 体系在 z 方向的尺寸逐渐增大后, 体系的热导率值随碳纳米管长度的增加逐渐放缓。这主要受两方面因素的影响: 一方面, 随着碳纳米管长度的增加, 接近其平均自由程, 其内部的导热方式逐渐由弹道输运转变为弹道-扩散输运; 而另一方面, 随着石墨烯片层之间的距离越来越远, 相互之间的范德华力也随之变小, 其辅助导热的能力也随之下降。在这两方面的共同作用下, 虽然碳纳米管的长度增加, 复合结构的热导率仍是增长的, 但增长速度是逐步变缓的。

2.4 系统温度对体系热导率的影响

为了探究 GCHs 作为热界面材料在不同温度下的工作情况, 分别设置了 GCHs 在平衡温度为 100~700 K 情况下的导热情况, 计算得到的热导率如图 8 所示。从图中可以发现: 随着体系温度的上升, 复合结构的热导率开始是随之近似线性

增加的, 这是因为分子的热运动随体系温度的上升而增大, 提升了热传递的效率; 而当体系温度

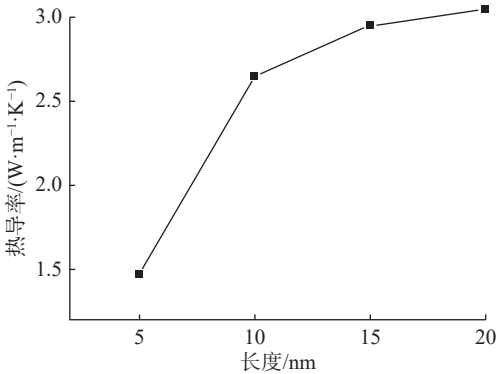


图 7 石墨烯-碳纳米管在不同尺寸下的热导率

Fig.7 Thermal conductivity of graphene-carbon nanotubes at different sizes

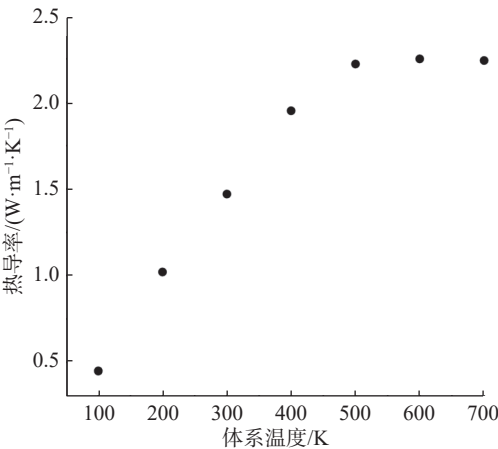


图 8 GCHs 不同平衡温度下的热导率

Fig.8 Thermal conductivity of GCHs at different equilibrium temperatures

达到 500 K 后, 由于温度较高时, 原子振动会加剧, 从而导致不同的碳纳米管之间会发生相互作用, 进而影响复合结构法向方向热量的输运过程, 热导率因此基本不再增加。

3 结 论

本文采用郎之万控温策略的非平衡分子动力学进行了三维石墨烯-碳纳米管复合结构热学特征的模拟, 并考察了碳纳米管的长度及体系温度对复合结构热导率的影响, 从而得出以下结论:

- a. 由于碳纳米管在法向方向上构建了更高效的热传递通道, 相对于具有 0.29 W/(m·K) 热导率的多层石墨烯结构, GCHs 的热导率得到了显著增加, 提升到了 1.47 W/(m·K)。
- b. 碳纳米管长度越长, GCHs 复合结构的热导率越大。并且当复合结构在 z 方向上的尺寸较小时, 热导率增加的幅度较大, 而后随着复合结构尺寸的增大, 热导率增加的趋势逐渐变缓慢。
- c. 随着体系温度的上升, 复合结构的热导率开始是随之近似线性增加, 而后当体系达到一定温度时, 热导率逐渐趋于稳定。

参考文献:

[1] GARIMELLA S V, PERSOONS T, WEIBEL J A, et al. Electronics thermal management in information and communications technologies: challenges and future directions[J]. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, 2017, 7(8): 1191-1205.

[2] ZHUANG D W, YANG Y F, DING G L, et al. Optimization of microchannel heat sink with rhombus fractal-like units for electronic chip cooling[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2020, 116: 108-118.

[3] YU W H, FRANCE D M, ROUTBORT J L, et al. Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements[J]. *Heat Transfer Engineering*, 2008, 29(5): 432-460.

[4] XING W K, XU Y, SONG C Y, et al. Recent advances in thermal interface materials for thermal management of high-power electronics[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(19): 3365.

[5] GUO X X, CHENG S J, CAI W W, et al. A review of carbon-based thermal interface materials: mechanism, thermal measurements and thermal properties[J]. *Materials & Design*, 2021, 209: 109936.

[6] 茹越, 戚桂村, 王湘, 等. 聚合物基石墨烯复合材料导热

性能的研究进展[J]. *石油化工*, 2022, 51(7): 844-849.

[7] FABRIS D, ROSSHIRT M, CARDENAS C, et al. Application of carbon nanotubes to thermal interface materials[J]. *Journal of Electronic Packaging*, 2011, 133(2): 020902.

[8] 陈利涛, 刘妮, 刘庭崧, 等. 碳纳米粒子促进水合物生成的研究进展[J]. *能源研究与信息*, 2022, 38(2): 109-116.

[9] DIMITRAKAKIS G K, TYLIANAKIS E, FROUDAKIS G E. Pillared graphene: a new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3166-3170.

[10] JYOTI J, GUPTA T K, SINGH B P, et al. Recent advancement in three dimensional graphene-carbon nanotubes hybrid materials for energy storage and conversion applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 50: 104235.

[11] PARK J, PRAKASH V. Thermal transport in 3D pillared SWCNT-graphene nanostructures[J]. *Journal of Materials Research*, 2013, 28(7): 940-951.

[12] LOH G C, TEO E H T, TAY B K. Tuning the Kapitza resistance in pillared-graphene nanostructures[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(1): 013515.

[13] ZHANG Z A, KUTANA A, ROY A, et al. Nanochimneys: topology and thermal conductance of 3D nanotube-graphene cone junctions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(2): 1257-1262.

[14] KHANNA V, KUMAR V, BANSAL S A. Mechanical properties of aluminium-graphene/carbon nanotubes (CNTs) metal matrix composites: advancement, opportunities and perspective[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 138: 111224.

[15] LI Z, XIONG S Y, SIEVERS C, et al. Influence of thermostatting on nonequilibrium molecular dynamics simulations of heat conduction in solids[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 151(23): 234105.

[16] TERSOFF J. Modeling solid-state chemistry: interatomic potentials for multicomponent systems[J]. *Physical Review B*, 1989, 39(8): 5566-5568.

[17] HU Y, FENG T L, GU X K, et al. Unification of nonequilibrium molecular dynamics and the mode-resolved phonon Boltzmann equation for thermal transport simulations[J]. *Physical Review B*, 2020, 101(15): 155308.

[18] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.

[19] CUI L, FENG Y H, ZHANG X X. Enhancement of heat conduction in carbon nanotubes filled with fullerene molecules[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(41): 27520-27526.