

## 金属纳米颗粒的热导率\*

黄丛亮<sup>1)</sup> 冯妍卉<sup>1)†</sup> 张欣欣<sup>1)</sup> 李静<sup>1)</sup> 王戈<sup>2)</sup> 俞爱辉<sup>1)</sup>

1 (北京科技大学机械工程学院, 北京 100083)

2 (北京科技大学材料学院, 北京 100083)

(2012年6月11日收到; 2012年8月14日收到修改稿)

本文使用统计模拟方法对金属纳米颗粒的电子平均自由程进行了计算, 并考察了纳米颗粒的晶格比热和声子平均群速度, 最后应用动力学理论对纳米颗粒的电子热导率和声子热导率分别进行了求解. 研究表明: 具有相同特征尺寸的方形、球形纳米颗粒的无量纲电子(或声子)平均自由程比较接近. 金属纳米颗粒的电子热导率远大于声子热导率; 电子、声子热导率随着直径减小呈现降低趋势, 而电子热导率的颗粒尺度依赖性比声子热导率更为明显; 随着颗粒直径进一步减小, 声子热导率与电子热导率趋于同一数量级. 当纳米颗粒特征尺寸大于4倍块材电子(或声子)平均自由程, 其电子(或声子)热导率的颗粒尺度依赖性将减弱.

**关键词:** 纳米颗粒, 热导率, 电子平均自由程, 尺度效应

**PACS:** 65.80.+n, 73.63.-b

**DOI:** 10.7498/aps.62.026501

## 1 引言

纳米颗粒在催化剂<sup>[1-3]</sup>、微探测器<sup>[4,5]</sup>、摩擦<sup>[6]</sup>、生物医药<sup>[1,7,8]</sup>、环境保护<sup>[9]</sup>、纳米流体<sup>[10]</sup>和纳米颗粒组装相变材料<sup>[11]</sup>等方面的应用已经引起广泛关注. 研究纳米颗粒的热物性具有重要意义. 但是目前仅见对方形镍纳米颗粒的热导率研究<sup>[12]</sup>, 未见其他相关报道. 在实验难以获取纳米颗粒热导率的情况下, 本文拟使用理论分析的方法对金属纳米颗粒的热导率展开研究.

金属纳米颗粒的热导率包括电子热导率和声子热导率, 其中电子平均自由程的确定是求解电子热导率的关键. 动力学理论分析方法已被广泛应用于计算不同几何形状、各种纳米材料的电子平均自由程, 包括: 高温超导材料<sup>[13]</sup>、圆形截面纳米线<sup>[14,15]</sup>、方形截面纳米线<sup>[14,15]</sup>、梯形截面纳米线<sup>[16]</sup>和Cu, Au纳米薄膜<sup>[17]</sup>等. 由于数学解析推导的复杂性, 本文拟采用统计模拟方法对金属纳米颗粒的电子平均自由程进行预测; 同时, 开展声子比热(晶格比热)和声子平均群速度的计算; 最终应

用动力学理论分析求解纳米颗粒的电子热导率和声子热导率.

## 2 电子平均自由程的统计模拟方法

在电子平均自由程的统计模拟中, 采用了以下广为接受的假设: 1) 电子运动遵循特鲁德电子运动经典理论<sup>[18]</sup>, 自由电子均匀分布在材料中<sup>[18,19]</sup>; 2) 电子以费米速度沿直线运动, 直到碰到边界或移动了与块材电子自由程( $l_{00}$ )相当的距离<sup>[19,20]</sup>; 3) 通过块材电子自由程( $l_{00}$ )引入背景散射的影响; 4) 采用与Flik<sup>[13]</sup>相同的假设, 认为边界散射为完全非弹性散射.

模拟采用自编程. 首先, 输入纳米颗粒尺寸和形状以及对应块材的电子自由程. 其次, 在纳米颗粒中随机选取一个电子, 电子的位置和运动方向均为随机选取, 速度为费米速度, 当电子运动了与块材电子自由程( $l_{00}$ )相当的距离或碰到边界则为一个统计自由程. 接下来, 计算所有统计电子的平均自由程, 如果平均自由程已经稳定则输出(稳定判据是: 前后两次计算的平均自由程相对误差小于

\* 获国家自然科学基金重点项目(批准号: 50836001)和霍英东教育基金会资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn

$10^{-3}$ ), 否则继续随机选取新电子进行统计, 直到平均自由程达到稳定值输出. 模拟发现, 当模拟电子数超过 5000 时, 纳米颗粒的平均自由程 ( $l$ ) 不再依赖于电子数; 而本文模拟的纳米颗粒的电子数都超过了 5000, 保证了模拟结果的电子数无关性.

块材电子自由程 ( $l_{00}$ ) 可以由块材电子平均自由程 ( $l_0$ ) 得到. 块材电子平均自由程为半球空间内, 电子自由程 (如图 1 所示) 沿传输方向  $Z$  的积分平均, 相应表达式为

$$l_0 = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} l_{00} \cos(\theta) d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta} = \frac{2}{\pi} l_{00}, \quad (1)$$

其中  $\theta$ ,  $\varphi$  分别为电子运动方向与  $Z$  轴的夹角, 电子运动方向在  $XY$  面的投影与  $X$  轴正向的夹角. 根据已知的块材电子平均自由程  $l_0$ , 由 (1) 式可以计算得到块材电子自由程  $l_{00}$ .

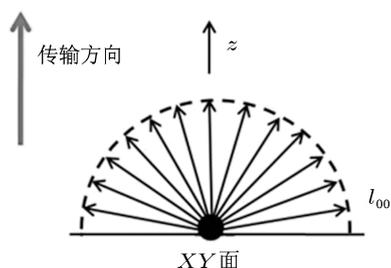


图 1 块材中电子传输示意图

### 3 声子比热、平均群速度和平均自由程的计算模型

考虑尺寸效应的纳米颗粒 Debye 温度表达为<sup>[21,22]</sup>

$$\frac{\theta_{D,nano}}{\theta_{D,bulk}} = \sqrt{\exp\left[\frac{-(\alpha-1)}{\frac{d}{L_0}-1}\right]}, \quad (2)$$

其中  $L_0$  为临界直径, 对纳米颗粒有  $L_0 = 6h^{[21]}$ ,  $h$  为原子直径.  $d$  为纳米颗粒直径.  $\alpha$  为表面原子振幅与内部原子振幅之比, 基于 Mott<sup>[23]</sup> 振动熵的表达式为  $a = [2S_{vib}/(3R_0)] + 1$ ,  $R_0$  为理想气体常数,  $S_{vib}$  为振动熵.

基于 Debye 模型的声子比热可以表达为<sup>[24]</sup>

$$C_{ph} = \frac{12\pi^4 N k_B}{5} (T/\theta_{D,nano})^3, \quad (3)$$

其中  $N$  为原子数,  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $\theta_{D,nano}$  为 Debye 温度,  $T$  为温度. 由 (2) 式和 (3) 式得无量纲

声子比热为

$$C_{ph}^* = \frac{C_{ph,nano}}{C_{ph,bulk}} = \exp\left[\frac{S_{vib}/R_0}{d/L_0-1}\right]. \quad (4)$$

由于声子群速度正比于 Debye 温度<sup>[22]</sup>, 由 (2) 式可得, 无量纲声子平均群速度为<sup>[25,26]</sup>

$$v_{ph}^* = \frac{\theta_{D,nano}}{\theta_{D,bulk}} = \exp\left[\frac{-S_{vib}/(3R_0)}{d/L_0-1}\right]. \quad (5)$$

声子平均自由程可以采用类似于电子平均自由程模拟的方法得到, 无量纲声子平均自由程 ( $l_{ph}^* = l_{ph}/l_{0,ph}$ , 其中  $l_{ph}$  和  $l_{0,ph}$  分别为纳米颗粒和块材的声子平均自由程) 随无量纲特征尺寸的变化规律与电子的相关规律相似. 实际上, 当假设边界散射为完全非弹性散射时, 声子和电子平均自由程的不同仅源于背景散射率 (主要由声子散射和缺陷散射引起) 的不同, 即源于  $l_{0,ph}$  和  $l_0$  的不同.

### 4 结果分析与讨论

为了验证本文统计模拟的准确性, 本文首先模拟了方形截面纳米线的电子平均自由程, 并与 FS 模型<sup>[27,28]</sup> 预测的方形截面纳米线的平均自由程进行了比较, 结果如图 2 所示. 由图 2 可见, 方形截面纳米线的电子平均自由程模拟结果与 FS 模型预测的结果误差小于 5%.

本文重点模拟了方形和球形纳米颗粒的电子平均自由程. 图 2 给出了金属纳米颗粒无量纲电子平均自由程 ( $l_c^* = l/l_0$ ) 随无量纲特征尺寸 ( $d_c^* = d/l_0$ , 特征尺寸  $d$  为方形纳米颗粒的边长或球形纳米颗粒的直径) 的变化规律.

由于金属纳米颗粒的电子平均自由程仅取决于背景散射 (由块材电子自由程  $l_{00}$  引入模拟) 和边界散射 (取决于纳米颗粒的尺寸大小), 因此, 对不同的金属材料, 尽管块材电子平均自由程  $l_0$  不同, 但是它们的无量纲电子平均自由程  $l_c^*$  随无量纲特征尺寸  $d_c^*$  的变化服从相同的变化规律. 由图 2 可以看出, 当特征尺寸较小时, 随着尺寸增大, 电子平均自由程增长较快, 方形和球形纳米颗粒几乎呈线性增长; 当特征尺寸达到一定尺度后, 大约  $d_c^* > 4$ , 各纳米结构的无量纲电子平均自由程随尺度的变化减缓 (即平均自由程的颗粒尺度依赖性减弱), 且趋于相等. 此外, 具有相同特征尺寸的方形和球形纳米颗粒的无量纲电子平均自由程比较接近. 因此, 接下来的计算和分析, 仅针对更接近实际的球形纳米颗粒. 需要指出的是, 对金属纳米颗粒的无量纲声子平均自由程  $l_{ph}^*$ , 可以开展相似的分析, 得到相

似的规律. 其中,  $d_{ph}^* = d/l_{0,ph} \approx 4$  是声子平均自由程是否随纳米颗粒尺度急剧变化的分界点.

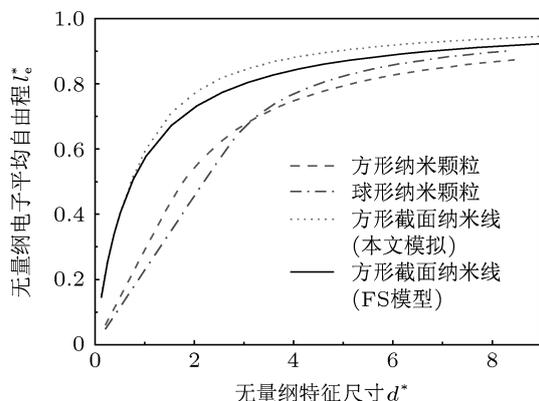


图2 无量纲电子平均自由程随纳米颗粒特征尺寸的变化

在得到平均自由程随特征尺寸的变化关系后, 本文进一步分别求解了 Ag, Cu 和 Al 球形纳米颗粒的电子和声子热导率, 相关计算参数见表 1. 根据动力学理论, 电子热导率和声子热导率可以表达为 [29]

$$k = \frac{1}{3} C v l, \quad (6)$$

其中  $C$  为电子比热或者声子贡献的比热,  $v$  为费米速度或者声子平均群速度,  $l$  为电子平均自由程或声子平均自由程. 由于纳米材料的电子比热与块材电子比热相同 [30], 因此无量纲电子热导率等于无量纲电子平均自由程, 即  $k_e^* = l_e^*$ , 其中  $k_e^* = k_e/k_{0,e}$ , 而  $k_e$  和  $k_{0,e}$  分别为纳米颗粒电子热导率和块材电子热导率. 与电子热导率不同, 声子比热和声子平均群速度都存在尺寸效应, 因此无量纲声子热导率  $k_{ph}^* = C_{ph}^* v_{ph}^* l_{ph}^*$ , 其中  $k_{ph}^* = k_{ph}/k_{0,ph}$ , 而  $k_{ph}$  和  $k_{0,ph}$  分别为纳米颗粒声子热导率和块材声子热导率.

计算所得 Ag 纳米颗粒的无量纲化后的声子比热、声子平均群速度和声子热导率示于图 3. 从图 3 可以看出, 纳米颗粒的声子比热随着纳米颗粒直径的减小而增大, 而声子平均群速度随着直径减小而减小, 但他们对纳米颗粒声子热导率的综合影响不大; 纳米颗粒的声子热导率主要取决于声子平均自由程, 可以近似认为无量纲声子热导率等于无量纲声子平均自由程, 即  $k_{ph}^* \approx l_{ph}^*$ ; 同时声子热导率随颗粒直径增大呈线性增加, 与文献 [12] 的相关结论相一致.

根据前面分析已知的平均自由程的颗粒尺度依赖关系的分界点, 又基于  $k_e^* = l_e^*$  和  $k_{ph}^* \approx l_{ph}^*$ , 可

进一步确定  $d_e^* \approx 4$ ,  $d_{ph}^* \approx 4$  也分别为电子热导率、声子热导率是否随着纳米颗粒特征尺度而急剧变化的分界点. 这些结论同样可以由计算所得 Ag, Cu 和 Al 纳米颗粒的电子热导率和声子热导率得到验证, 如图 4 所示.

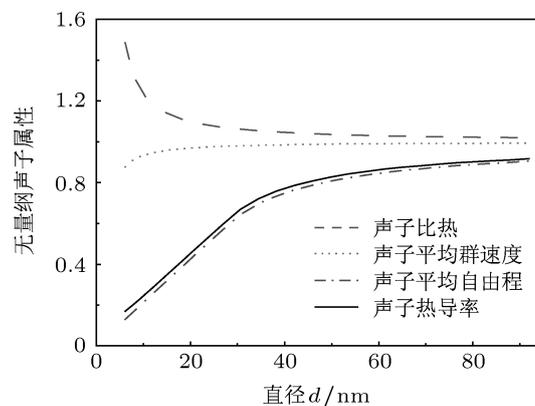


图3 Ag 球形纳米颗粒的无量纲化声子属性

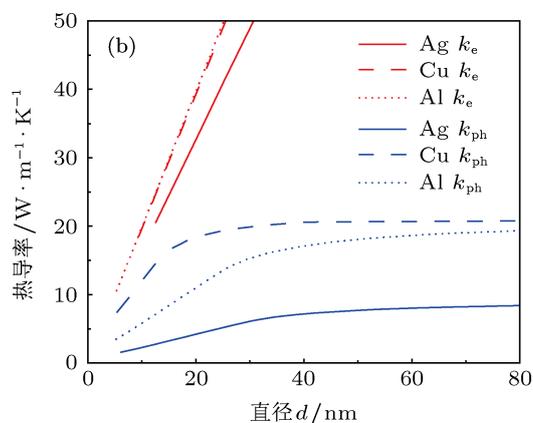
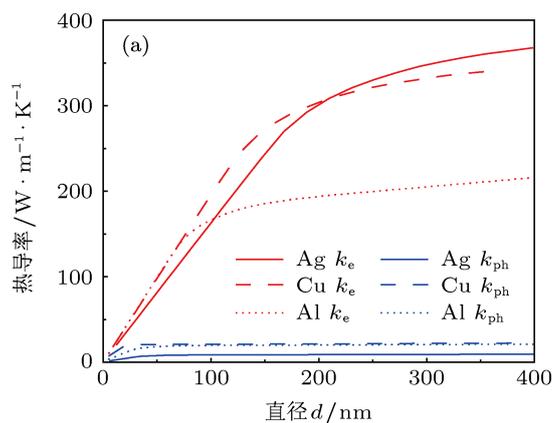


图4 Ag, Cu 和 Al 球形纳米颗粒的电子热导率 (a) 颗粒直径小于 400 nm; (b) 颗粒直径小于 80 nm

图 4 给出了 Ag, Cu 和 Al 纳米颗粒的电子、声

子热导率随纳米颗粒直径的变化. 可见, 对于金属纳米颗粒, 电子热导率远大于声子热导率; 在本文模拟的直径范围内, 电子、声子热导率随着直径减小呈现降低趋势; 而电子热导率的颗粒尺度依赖性

(即尺度效应) 比声子热导率表现得更为突出. 另外, 由图 4(b) 可知, 随着颗粒直径进一步减小, 电子热导率急剧减小, 电子热导率与声子热导率趋于同一数量级.

表 1 纳米颗粒热导率计算的相关参数

金属	块材电子 平均自由程	块材声子 平均自由程	块材总热 导率	块材声子 热导率	振动熵	原子直径
	$l_0^{[31]}/\text{nm}$	$l_{0,ph}/\text{nm}$	$k^{[31]}/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$k_{0,ph}^{[31]}/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$S_{vib}^{[32]}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$h^{[32]}/\text{nm}$
Ag	52	9.5 <sup>[33]</sup>	429	9.3	7.98	0.2979
Cu	39	4.2 <sup>[33]</sup>	401	22.2	8.06	0.2556
Al	22	8.1 <sup>[34]</sup>	237	21.1	6.15	0.2863

## 5 结 论

本文使用统计方法对金属纳米颗粒的电子平均自由程和声子平均自由程进行了模拟, 考虑了纳米颗粒声子比热和声子平均群速度的尺寸效应, 最后应用动力学理论对纳米颗粒的电子热导率和声子热导率进行了计算. 全文主要结论如下:

1. 不同材质的纳米颗粒的无量纲电子 (或声子) 平均自由程, 随无量纲特征尺寸的变化服从相同的变化规律. 具有相同特征尺寸的方形和球形纳米颗粒的无量纲电子 (或声子) 平均自由程比较接近.

2. 纳米颗粒的声子比热随着直径减小而增大, 声子平均群速度随着直径减小而减小, 而纳米颗粒的声子热导率主要取决于声子平均自由程.

3. 金属纳米颗粒的电子热导率远大于声子热导率; 电子、声子热导率随着直径减小呈现降低趋势; 而电子热导率的颗粒尺度依赖性 (即尺度效应) 比声子热导率更为明显; 随着颗粒直径进一步减小, 声子热导率与电子热导率趋于同一数量级.

4. 当纳米颗粒特征尺寸大于 4 倍的块材电子 (或声子) 平均自由程, 其电子 (或声子) 热导率的颗粒尺度依赖性将减弱.

- [1] Shi Z, Neoh K G, Kang E T 2004 *Langmuir* **20** 6847
- [2] Mei Y, Lu Y, Polzer F, Ballauff M, Drechsler M 2007 *Chem. Mater.* **19** 1062
- [3] Mei Y, Sharma G, Lu Y, Ballauff M, Drechsler M, Irrgang T, Kempe R 2005 *Langmuir* **21** 12229
- [4] Frederix F, Friedt J M, Choi K H, Laureyn W, Campitelli A, Monde-laers D, Maes G, Borghs G 2003 *Anal. Chem.* **75** 6894
- [5] Magdassi S, Grouchko M, Tokar D, Kamyshny A, Balberg I, Millo O 2005 *Langmuir* **21** 10264
- [6] Zhou J, Yang J, Zhang Z, Liu W, Xue Q 1999 *Mater. Res. Bull.* **34** 1361
- [7] Esteban-Cubillo A, Pecharrómán C, Aguilar E, Santarén J, Moya J S 2006 *J. Mater. Sci.* **41** 5208
- [8] Cioffi N, Torsi L, Ditaranto N, Tantillo G, Ghibelli L, Sabbatini L, Blevé-Zacheo T, D'Alessio M, Zambonin P G, Traversa E 2005 *Chem. Mater.* **17** 5255
- [9] Huang H, Remsen E E, Kowalewski T, Wooley K L. 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 3805
- [10] Prasher R, Bhattacharya P, Phelan P E 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 025901
- [11] Zeng J L, Sun L X, Xu F, Tan Z C, Zhang Z H, Zhang J, Zhang T 2007 *J. Therm. Anal. Cal.* **87** 369
- [12] Yuan S P, Jiang P X 2006 *Int. J. Thermophys.* **27** 581
- [13] Flik M I, Tien C L 1990 *J. Heat Transfer Trans. ASME* **112** 872
- [14] Richardson R A, Nori F 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2076
- [15] Richardson R A, Nori F 1993 *Phys. Rev. B* **48** 15209
- [16] Krzysztof I 2010 *Nanoelectronics: Nanowires, Molecular Electronics, and Nanodevices* (McGraw-Hill Professional), p7
- [17] Feng B, Li Z, Zhang X 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 055311
- [18] Ashcroft N W, Mermin N D 1976 *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York), p2
- [19] Feng B, Li Z, Zhang X 2009 *Thin Solid Films* **517** 2803
- [20] Yarimbiyik A E, Schafft H A, Allen R A, Zaghoul M E, Blackburn D L 2006 *Microelectron. Reliab.* **46** 1050
- [21] Yang C C, Xiao M X, Li W, Jiang Q 2006 *Solid State Commu.* **139** 148
- [22] Liang L H, Li B W 2006 *Phys. Rev. B* **73** 153303
- [23] Jiang Q, Shi H X, Zhao M 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 2176
- [24] Ashcroft N W, Mermin N D 1976 *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York) p458
- [25] Liang L H, Wei Y G, Li B W 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 084314
- [26] Mamand S M, Omar M S, Muhammad A J 2012 *Mater. Res. Bull.* **47** 1264

- [27] Fuchs K 1938 *Proc. Camb. Phil. Soc.* **34** 100  
[28] Sondheimer E H 1952 *Adv. Phys.* **1** 1  
[29] Tien C L, Majumdar A, Gerner F M 1998 *Microscale Energy Transport* (Washington, DC: Taylor and Francis)  
[30] Shapira Y, Deutscher G 1984 *Phys. Rev. B* **30** 166  
[31] Stojanovic N, Maithripala D H S, Berg J M, Holtz M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 075418  
[32] Jiang Q, Zhou X H, Zhao M 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10269  
[33] Heino P, Ristolainen E 2003 *Microelectron. J.* **34** 773  
[34] Zhou Y, Anglin B, Strachan A 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 184702

# Thermal conductivity of metallic nanoparticle\*

Huang Cong-Liang<sup>1)</sup> Feng Yan-Hui<sup>1)</sup>\* Zhang Xin-Xin<sup>1)</sup>  
Li Jing<sup>1)</sup> Wang Ge<sup>2)</sup> Chou Ai-Hui<sup>1)</sup>

1) (Department of Thermal Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 11 June 2012; revised manuscript received 14 August 2012)

## Abstract

Concerning metallic nanoparticles, a statistical simulation method to predict the electron mean free path of a nanoparticle is developed. And the phonon-contributed specific heat and phonon group velocity are also analyzed. Then, the kinetic theory is used to obtain the electron thermal conductivity and the lattice thermal conductivity of the nanoparticles. The size dependence of these properties is further discussed. It turns out that the electron mean free path of a square nanoparticle approximates to that of a circle nanoparticle if nanoparticles are of the same characteristic length. The electron thermal conductivity is much higher than the lattice thermal conductivity on the nanoscale. Either electron or lattice thermal conductivity of nanoparticles declines with diameter decreasing, while the size dependence of electron thermal conductivity is more obvious. However, if the diameter decreases to quite a small size, the electron thermal conductivity will become as low as the lattice thermal conductivity. In addition, the electron/lattice thermal conductivity of a nanoparticle will become less size-dependent if its characteristic length is 4 times larger than corresponding bulk electron/phonon mean free path.

**Keywords:** nanoparticle, thermal conductivity, electron mean free path, size effect

**PACS:** 65.80.+n, 73.63.-b

**DOI:** 10.7498/aps.62.026501

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50836001), and the FOK Ying Tong Education Foundation.

† Corresponding author. E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn