

超晶格和层状结构传热特性的连续模型及其在能源材料设计中的应用

李柱松 朱泰山

Continuum modeling of thermal transport in superlattices and layered materials for new energy materials

Li Zhu-Song Steven Zhu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 116802 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.116802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.116802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高压下 γ' -Fe₄N 晶态合金的声子稳定性与磁性

Phonon stability and magnetism of γ' -Fe₄N crystalline state alloys at high pressure

物理学报.2015, 64(15): 156301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.156301>

高压下有序晶态合金 Fe₃Pt 的低能声子不稳定性及磁性反常

Low energy phonon instabilities and magnetic abnormalities in ordered crystalline state alloys of Fe₃Pt at high pressure

物理学报.2015, 64(14): 146301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.146301>

铜钨合金高温高压性质的第一性原理研究

Properties of Cu_{1-x}W_x alloys at high pressure and high temperature from first-principles calculations

物理学报.2014, 63(20): 206501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.206501>

多元醇二元体系固-固相变机理的研究

Study of the solid-solid phase change in polyalcohol binary systems

物理学报.2014, 63(13): 136501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.136501>

高压下 TiC 的弹性、电子结构及热力学性质的第一性原理计算

First-principle calculations of elastic, electronic and thermodynamic properties of TiC under high pressure

物理学报.2012, 61(18): 186501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.186501>

超晶格和层状结构传热特性的连续模型及其在能源材料设计中的应用*

李柱松^{1)2)†#} 朱泰山^{1)2)#}

1)(耶鲁大学材料科学与机械工程系, 美国, 纽黑文市 06520)

2)(纽约城市大学物理系, 列维奇本杰明研究所, 美国, 纽约 10031)

(2016年2月22日收到; 2016年3月25日收到修改稿)

层状材料和超晶格结构为提高热电材料和隔热涂层提供了新的设计思路, 并成为最近的研究热点. 应用连续波动方程和线性阻尼理论, 本文研究了此类材料中的声子输运特性. 给出了在整个相空间里的界面调制和声子局域化效应, 得出了超晶格材料热导率的上极限和下极限; 同时, 分析表明界面锐化加强了声子带隙, 使得部分模态的声子局域化加强. 最后, 通过对石墨烯/氮化硼超晶格(G/hBN)和硅/锗超晶格的分子模拟(Si/Ge), 验证了该理论模型. 该方法适用于所有的层状材料和超晶格结构, 对此类新能源材料的设计提供了普适的设计思路.

关键词: 超晶格, 层状材料, 热导率, 连续模型

PACS: 68.65.Cd, 63.20.-e, 65.40.-b, 63.22.-m

DOI: 10.7498/aps.65.116802

1 引言

在新热电材料和隔热涂层的催化下, 层状材料和超晶格结构的研究自19世纪末一直是研究的热点^[1-5]. 这两种材料有一个共同的要求, 即尽可能低的热导率. 由于层状材料易于在实验室合成^[6], 并且在光、电、热和力学方面的独有的一些特性^[6-10], 此类材料得到了广泛的关注. 有趣的是, 层状超晶格材料的研究并非始于对热学的研究, 而是人工材料电子结构和电子输运的研究^[6,9,10], 也就是量子阱. 由于近来热电材料和隔热涂层研究的兴起, 层状材料的界面又能有效地散射声子^[7,8], 同时还为新的热材料提供了新的设计自由度(例如对母材料的选择和周期的设计^[11]), 超晶格结构才重新受到关注.

研究层状材料的热学特性, 广泛应用的有三种

方法: 玻尔兹曼(Boltzmann)方程数值解^[7,8], 分子动力学模拟^[11], 以及第一性原理计算^[12]. 最早的文献研究了周期尺寸较大的情形, 其中超晶格被视为两种母材料加上周期界面的复合材料. 利用声子玻尔兹曼方程, 加上适当的界面散射模型, 可以估算出材料的热导率^[7,8]. 当周期尺寸很小时, 超晶格结构可以被看作是一种新的晶体材料, 只不过晶胞被修改为一个周期的大单元^[11,12]. 基于密度泛函理论的第一性原理, 可以直接计算超晶格结构的声子特性. 然而, 由于声子碰撞模型的不确定性和复杂性, 加上第一性原理固有的高计算量, 分子动力学模拟变得相对更加流行. 如果分子间相互作用势函数优化得当, 计算所得的声子特性可以和第一性原理所得结果非常接近^[13,14]. 最新的研究表明, 在超晶格周期变化过程中, 声子输运可以出现波粒二象以及输运流域之间特性的转换^[12]. 周期变长使得声子谱变平, 而同时界面的散射会出现非平衡

* 国家自然科学基金(批准号: DMR-0934206)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhusongli922@gmail.com

同等贡献作者

输运现象出现. 前者可以由晶格动力学得知, 而对后者的分析则可以有效地借用非平衡气体的输运理论^[15–18]. 值得注意的是, 气体动理论格式最近被用于模拟非平衡声子输运^[19,20].

即便如此, 分子动力学模拟依然十分耗时. 虽然相较于第一性原理已然很高效, 但是分子动力学模拟的计算量仍然几乎线性比例于分子数. 为了消除模拟的尺度效应, 计算域的选择通常要足够大到对计算尺寸收敛为止. 类似的数值尺寸问题在三维情形下尤为突出. 尤其是在当前高通量计算、高通量材料设计以及大数据技术的背景下, 上述所有数值格式显然都已经不能满足需要. 所以, 建立一种快速准确的热特性估算方法已十分必要. 当前已建立起多种材料数据库, 其中弹性模量等力学特性可以轻易获取. 但这样的优势尚未被充分利用. 本文提出了一种普适的超晶格材料设计思路, 可以方便地利用现有数据库中的力学特性(力学特性可以非常快速地从分子动力学模拟、第一性原理获得)准确地估算超晶格材料的热学特性, 从而为高通量超晶格材料的设计提供了必要的工具.

本文的研究是基于一个已经广泛接受的事实: 长波长的声子更加有效地参与导热^[7,8,12]. 在此情形下, Debye 的连续假设和线性色散关系完全适用. 这点最近被用于模拟低维纳米材料^[21]. 研究结果显示, 利用传统的连续介质力学, 可以准确估计纳米材料的热学特性. 相应地, 对于本文中研究的超晶格结构, 固体力学方程组在周期性激励的情形下解耦成亥姆霍兹方程. 考虑到对界面的准确模拟, 本文提出利用马修-希尔(Matthew-Hill)方程^[22–29]来有效地模拟超晶格中的波动现象, 继而利用其计算热学特性. 该方程最早在 1886 年被提出研究月球的运动^[22], 后来被广泛运用于多种物理现象的模拟中^[28,29], 其中著名的是 Kronig 和 Penney 利用该方程求解了电子在周期离子势作用下的输运特性^[30]. 本文利用该方程求解超晶格中声子的输运特性, 虽然是连续介质近似, 但与分子模拟的结果比较, 也得到了非常满意的结果, 类似于上述连续力学用于低维材料. 该方法除了提供一种快速计算的新方法, 理论分析还显示了声子在超晶格结构中很多新的物理机理.

2 连续介质模型

2.1 马修-希尔方程和界面模型

对弹性固体中的经典波动方程

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} - v^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = 0,$$

应用分离变量法, $\Psi = e^{-i\omega t} \psi(x)$, 可以得到

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \omega^2 F(x) \psi = 0. \quad (1)$$

该亥姆霍兹方程适用于分段连续情形, 例如本文中的超晶格结构. 现考虑方程(1)在周期激励函数 $F(x) = v^{-2}$, $F(x) = F(x + P)$ 的情况. 如图 1 所示, $F(x)$ 可以由三个参数完全决定: 平均值 $C_0 = (v_1^{-2} + v_2^{-2})/2$, 扰动大小 $C_1 = (v_1^{-2} - v_2^{-2})/2$, 和过渡系数比 $r = R/P$, 其中 R 是界面过渡区域的物理长度. 给定母材料的两个声速 (v_1 和 v_2), 在 0 和 0.5 之间变化 r , 确定硬边界和过渡边界可以准确模拟 C_0 和 C_1 . 换句话说, C_0 和 C_1 可以由材料的声学特性确定, 而 r 则用来刻画边界的过渡情形. 下文将从简单阶梯函数模拟的硬边界, 逐步考虑真实的界面情形.

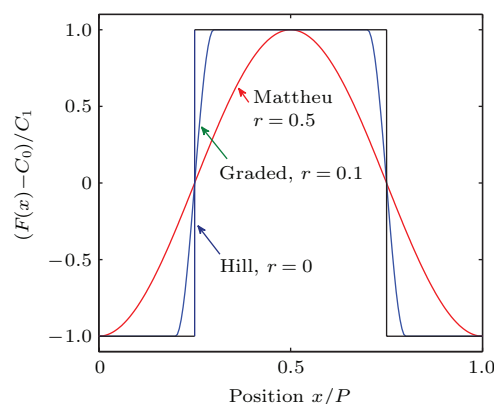


图 1 (网刊彩色) 超晶格结构的一个周期, 其中 $r = 0$ 和 0.5 分别模拟了硬边界和过渡边界两个极限情形, 而之间的 r 值则可以用来表示实际的边界

Fig. 1. (color online) One period of excitation function $F(x)$ for completely graded ($r = 0.5$), partially graded ($r < 0.5$), and sharp ($r = 0$) interfaces.

2.2 硬边界极限, $r = 0$

该极限是最简单的情形. 此时 $F(x)$ 是一个阶梯函数 ($r = 0$),

$$F(x) = \begin{cases} C_0 - C_1, & -P/2 < x < 0, \\ C_0 + C_1, & 0 < x < P/2. \end{cases} \quad (2)$$

此问题可以运用量子力学散射问题的研究方法来自简单求解^[30]:

$$\begin{aligned} -P/2 < x < 0: \\ \psi_1 &= \alpha_1 e^{i\omega\sqrt{C_0-C_1}x} + \beta_1 e^{-i\omega\sqrt{C_0-C_1}x}, \\ 0 < x < P/2: \\ \psi_2 &= \alpha_2 e^{i\omega\sqrt{C_0+C_1}x} + \beta_2 e^{-i\omega\sqrt{C_0+C_1}x}. \end{aligned}$$

加上边界连续条件

$$\begin{cases} \psi_1(0) = \psi_2(0), \\ \psi_1'(0) = \psi_2'(0), \end{cases}$$

Floquet 理论给出 $\psi(x)$ 可以写成如下形式,

$$\psi(x) = D_+ A_+(x) e^{+2\pi\mu x/P} + D_- A_-(x) e^{-2\pi\mu x/P},$$

其中 $A_{\pm}(x) = A_{\pm}(x+P)$ 是周期函数, μ 为阻尼系数. 考虑正向传输的波,

$$\psi(P/2) = D_+ A_+(P/2) e^{\mu\pi} = \psi(-P/2) e^{2\mu\pi},$$

周期边界条件要求,

$$\begin{cases} \psi_1(-P/2) e^{2\mu\pi} = \psi_2(P/2), \\ \psi_1'(-P/2) e^{2\mu\pi} = \psi_2'(P/2). \end{cases}$$

上述方程和条件可以得出如下线性方程组,

$$\begin{cases} \alpha_1 + \beta_1 = \alpha_2 + \beta_2, \\ \Delta_-(\alpha_1 - \beta_1) = \Delta_+(\alpha_2 - \beta_2), \\ \alpha_1 e^{-i\omega\Delta_- P/2} e^{2\mu\pi} + \beta_1 e^{i\omega\Delta_- P/2} e^{2\mu\pi} \\ = \alpha_2 e^{i\omega\Delta_+ P/2} + \beta_2 e^{-i\omega\Delta_+ P/2}, \\ \Delta_- e^{2\mu\pi} [\alpha_1 e^{-i\omega\Delta_- P/2} - \beta_1 e^{i\omega\Delta_- P/2}] \\ = \Delta_+ [\alpha_2 e^{-i\omega\Delta_+ P/2} - \beta_2 e^{i\omega\Delta_+ P/2}], \end{cases}$$

其中 $\Delta_{\pm} = \sqrt{C_0 \pm C_1}$. 如果写成 $\mathbf{A}\mathbf{X} = 0$ 的矩阵形式, $\mathbf{X} = (\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2)^T$,

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ \Delta_- & -\Delta_- & -\Delta_+ & \Delta_+ \\ e^{-i\omega\Delta_- P/2+2\mu\pi} & e^{i\omega\Delta_- P/2+2\mu\pi} & -e^{-i\omega\Delta_+ P/2} & -e^{-i\omega\Delta_+ P/2} \\ \Delta_- e^{-i\omega\Delta_- P/2+2\mu\pi} & -\Delta_- e^{i\omega\Delta_- P/2+2\mu\pi} & -\Delta_+ e^{i\omega\Delta_+ P/2} & -\Delta_+ e^{-i\omega\Delta_+ P/2} \end{pmatrix}.$$

解得存在条件要求 $|\mathbf{A}| = 0$, 这等价于

$$\begin{aligned} Y^2 - 2Y \left[\cosh(i\omega\Delta_- P/2) \cosh(i\omega\Delta_+ P/2) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta_-}{\Delta_+} + \frac{\Delta_+}{\Delta_-} \right) \sinh(i\omega\Delta_- P/2) \right. \\ \left. \times \sinh(i\omega\Delta_+ P/2) \right] + 1 = 0, \end{aligned}$$

其中 $Y = e^{2\pi\mu}$ 因为 $Y_1 Y_2 \equiv 1$, $Y = e^{-2\pi\mu}$ 也是其解, 并且

$$Y_1 + Y_2 = e^{-2\pi\mu} + e^{2\pi\mu} = 2 \cosh(2\pi\mu),$$

所以

$$\begin{aligned} & \cosh(2\pi\mu) \\ &= \cosh(i\omega\Delta_- P/2) \cosh(i\omega\Delta_+ P/2) \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta_-}{\Delta_+} + \frac{\Delta_+}{\Delta_-} \right) \\ &\times \sinh(i\omega\Delta_- P/2) \sinh(i\omega\Delta_+ P/2). \end{aligned}$$

如此 μ 便可以求解为 ω , C , C_1 和周期 P 的函数. 当 $\text{Re}\mu = 0$ (纯虚数), 所解得的声子模式是稳定的; 而当 $\text{Re}\mu < 0$, 这些波将会被阻尼耗散而不稳定.

2.3 软边界极限, $r = 0.5$

如图 1 所示, 另外一个极限是完全的过渡软边界. 这样的边界在本文中将被模拟成正弦函数 $F(x) = C_0 + C_1 \cos(2\pi x/P)$, 从而得到如下 Mathieu 方程,

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \omega^2 \left[C_0 + C_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{P}\right) \right] \psi(x) = 0. \quad (3)$$

类似上面硬边界极限情形, Floquet 理论假定解的形式为

$$\psi(x) = D_+ A_+(x) e^{+2\pi\mu x/P} + D_- A_-(x) e^{-2\pi\mu x/P}.$$

因为 $A_+(x)$ 的周期性, $\psi(x)$ 可以傅里叶展开为

$$\psi(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} g(n) e^{\frac{2\pi n x}{P} i} e^{\frac{2\mu \pi x}{P}}.$$

代入到 (4) 式中,

$$\begin{aligned} & \omega^2 C_1 \frac{g(n-1) + g(n+1)}{2} \\ &+ \left(C_0 - \frac{4\pi^2(n-\mu i)^2}{d^2} \right) g(n) = 0. \end{aligned}$$

表示成 Hill 矩阵形式,

$$\begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \cdots & \omega^2 C_0 - \frac{4\pi^2(n+2-\mu i)^2}{P^2} & \omega^2 C_1/2 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & \omega^2 C_1/2 & \omega^2 C_0 - \frac{4\pi^2(n+1-\mu i)^2}{P^2} & \omega^2 C_1/2 & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & \omega^2 C_1/2 & \omega^2 C_0 - \frac{4\pi^2(n-\mu i)^2}{P^2} & \omega^2 C_1/2 & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & 0 & \omega^2 C_0 - \frac{4\pi^2(n-1-\mu i)^2}{P^2} & \cdots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

求解该问题的技巧在于将其视为求解如下矩阵特征值的问题:

$$\begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \cdots & -\frac{4\pi^2(n+2-\mu i)^2}{P^2} & \omega^2 C_1/2 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & \omega^2 C_1/2 & -\frac{4\pi^2(n+1-\mu i)^2}{P^2} & \omega^2 C_1/2 & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & \omega^2 C_1/2 & -\frac{4\pi^2(n-\mu i)^2}{P^2} & \omega^2 C_1/2 & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & \omega^2 C_1/2 & -\frac{4\pi^2(n-1-\mu i)^2}{P^2} & \cdots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

如果写成 $\mu = mi$, 那么

$$\psi(x) = D_+ A_+(x) e^{(2\pi mi/P)x} = D_+ A_+(x) e^{ikx},$$

其中 $k = 2\pi m/P$. 类似上述极限情形, 纯虚数的 μ 意味着稳定的声子模态, 而 $\text{Re}\mu \neq 0$ 将产生声子带隙. 更有趣的是, μ 与 $\mu + li$, $l \in Z$ 可以得出完全相同的结果, 除了对角项平移 l 列. 这就意味着所有 μ 的特征值也都是 $\mu' = i(m-l)$, $l \in Z$ 的特征值.

利用这个技巧, 我们可以方便地估算很多 μ 的特征值. 这些特征值将在下文中标出稳定传输声子的边界. 在实际应用中, C_0 和 C_1 一般都可以从数据库或者原子模拟快速获得, 并且可视作材料常数. 换句话说, C_1/C_0 为常数. 这样的话, 声子相空间始于原点的直线将可以给出声子的色散关系.

2.4 真实边界模型, $r \in (0, 0.5)$

为了模拟更加真实的界面, 在本文中正弦过渡函数被用作特征函数, 类似于磁学研究中的 Bloch-Neel 界面. 由于两种母材料的材料参数都已给定, 过渡区域仅用相对的过渡长度就可充分表征, $r = R/P$. 由此可见, 上述两种情形, $r = 0, 0.5$ 退化成最硬和最软两种极限, 而 $r \in (0, 0.5)$ 则可以用来近似过渡情形.

首先, $F(x)$ 可以傅里叶展开为

$$F(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} G(n) e^{\frac{2\pi nx}{P} i}.$$

这里显而易见的是, 越硬的边界需要越多的展开项. 类似于上述软极限, $\psi(x)$ 可以展开为

$$\psi(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} g(n) e^{\frac{2\pi nx}{P} i} e^{\frac{2\mu nx}{P}}.$$

将上述两式代入 Hill 方程,

$$\omega^2 \sum_{m=-\infty}^{\infty} g(n+m) G(m) - \frac{4\pi^2(n-\mu i)^2}{d^2} g(n) = 0.$$

该递归公式亦可写为如下矩阵形式:

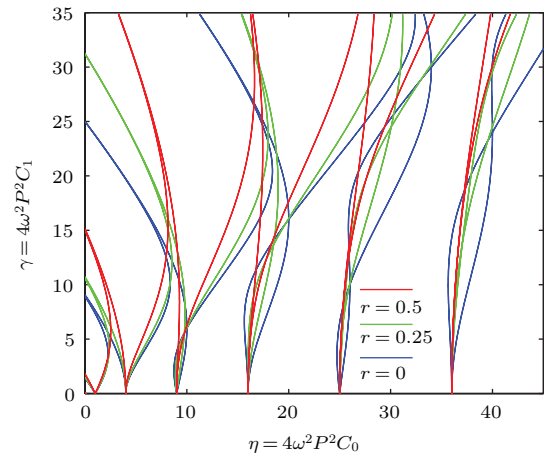


图2 (网刊彩色) 三种界面 $r = 0, 0.25$, 和 0.5 情形下的声子相空间, 由软极限到硬极限变化过程中, 声子带隙被逐渐打开

Fig. 2. (color online) Phononic phase space boundaries for different interfaces when $r = 0, 0.25$, and 0.5 . It can be seen that phononic band gaps are opened gradually when interface changes from $r = 0$ to 0.5 .

$$\begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \cdots \omega^2 C_0 - \frac{4\pi^2(n+2-\mu i)^2}{P^2} & \omega^2 G(1) & \omega^2 G(2) & \omega^2 G(3) & \cdots \\ \cdots & \omega^2 G(-1) & \omega^2 C_0 - \frac{4\pi^2(n+1-\mu i)^2}{P^2} & \omega^2 G(1) & \omega^2 G(2) & \cdots \\ \cdots & \omega^2 G(-2) & \omega^2 G(-1) & \omega^2 C_0 - \frac{4\pi^2(n-\mu i)^2}{P^2} & \omega^2 C_1/2 & \cdots \\ \cdots & \omega^2 G(-3) & \omega^2 G(-2) & \omega^2 G(-1) & \omega^2 C_0 - \frac{4\pi^2(n-1-\mu i)^2}{P^2} & \cdots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

为了解过渡情形下的稳定声子谱, 可以运用与上述类似的技巧. 在此应该注意的是, 当边界由软变硬的过程中 ($r = 0 \rightarrow 0.5$), 声子带隙逐渐打开 (见图 2). 该变化导致了部分声子模态不能参与导热, 所以声子黏性加大, 热导率降低.

3 理论结果与分析

3.1 声子相空间和声子谱

声子谱作为声子导热最基础的信息, 可以通过上述方法对不同边界加以估算. 如图 3 所示, 声子相空间在本文中被定义为三角 Ince-Strutt 关系图. 其中坐标轴被定义为 $\eta = 4\omega^2 P^2 C_0$, $\eta = 8\omega^2 P^2 C_1$, 阴影部分为稳定模态形成的导带, 而白色部分为声子禁带. 从原点出发的直线簇代表了不同的母材料配对. 如上所述, 直线的斜率为 $s = (v_1^{-2} - v_2^{-2}) / (v_1^{-2} + v_2^{-2})$, 其中 v_1 和 v_2 为母材料各自的声速. 如若母材料选定, 那么声子相空间就相应地确定在该直线上了. 可见, 声子相空间被束缚在两条渐近线直接: 一条是水平直线, 代表的是纯材料 ($v_1 = v_2$, $s = 0$); 另外一条是渐进的斜边 ($v_1 \ll v_2$, $s = 1$). 这两条渐进线给定了材料的设计空间, 即热导率的上下极限. 靠近斜边极限, 更多的声子带隙被打开, 热导率逐渐趋近最小值; 相反, 靠近水平极限时, 所有母材料的声子都能通过, 继而热导率达到最大值. 图 3 中还给出了两个算例: 二维的石墨烯/氮化硼超晶格和三维的硅/锗超晶格. 根据以上分析可见, 相较于后者, 前者热导率将更进一步降低.

沿着这些直线, 也可以得到声子谱信息. 图 3 给出了对不同界面情形下声子谱在折叠与未折叠动量倒易空间力的表征. 从这些声子谱图中可见, 随着界面组建硬化, 越来越多的声子模态得以抑制和局域化, 这表现为声子谱带隙的逐渐加

大, 进而将导致热导率降低.

3.2 热导率

利用上述所得声子谱, 可以进一步计算热导率. Mahan-Simkin 模型^[31]给出了简单的估算方法. 该方法简单地叠加声子带隙, 可以作为一个很好的低阶估算模型. 即使如此, 如上文提及, 超晶格结构中不同分支的带隙变化并非简单明了. 图 4 给出了更加清楚的解释: 虽然在软界面极限下带隙逐渐降低, 带隙宽度在过渡界面情况下却是振荡函数. 尤其是在硬界面极限时, 该振荡未见收敛.

所以对于本文的研究, 过于简化的 Mahan-Simkin 模型未能准确刻画超晶格中的声子导热现象. 利用所得声子谱计算热导率, 一般采用如下动力学定义^[32]:

$$\kappa(T) = \sum_{\chi} \int \frac{d^D \mathbf{k}}{(2\pi)^D} \hbar \omega_{\chi} |v_z(\mathbf{k})| A_{\chi}(\mathbf{k}) \frac{\partial f_{BE}}{\partial T},$$

其中 D 为维度, χ 为不同的极化方式, f_{BE} 为 Bose-Einstein 函数. 此方法的关键在于对声子弛豫时间 (或者自由程) 的估算, 文献对比已有大量研究, 或者基于第一性原理直接计算声子间的相互作用, 或者基于对声子弛豫时间经典的理论推导加上 Matthiessen 定律^[32]. 前者比后者更加准确, 但是计算量却远超后者. 由于本文旨在保证精度的前提下快速估算, 所以在此将采用后者.

将上述理论分析应用到两种超晶格结构: 二维的石墨烯/氮化硼 (G/hBN, $D = 2$), 和三维的硅/锗 (Si/Ge, $D = 3$). 图 5 给出了 G/hBN 的热导率随周期长度和界面过渡长度的变化规律. 为了计算 G/hBN 的热导率, 采用以下参数: $v_G = 22000$ m/s, $v_{BN} = 4400$ m/s, $\omega_{D,G} = 4.382 \times 10^{14}$ rad/s, $\omega_{D,BN} = 8.76 \times 10^{13}$ rad/s. 本文结果与分子动力学结果^[11]符合得很好 (其中 $P = 106.5$ nm, $L = 213-1065$ nm).

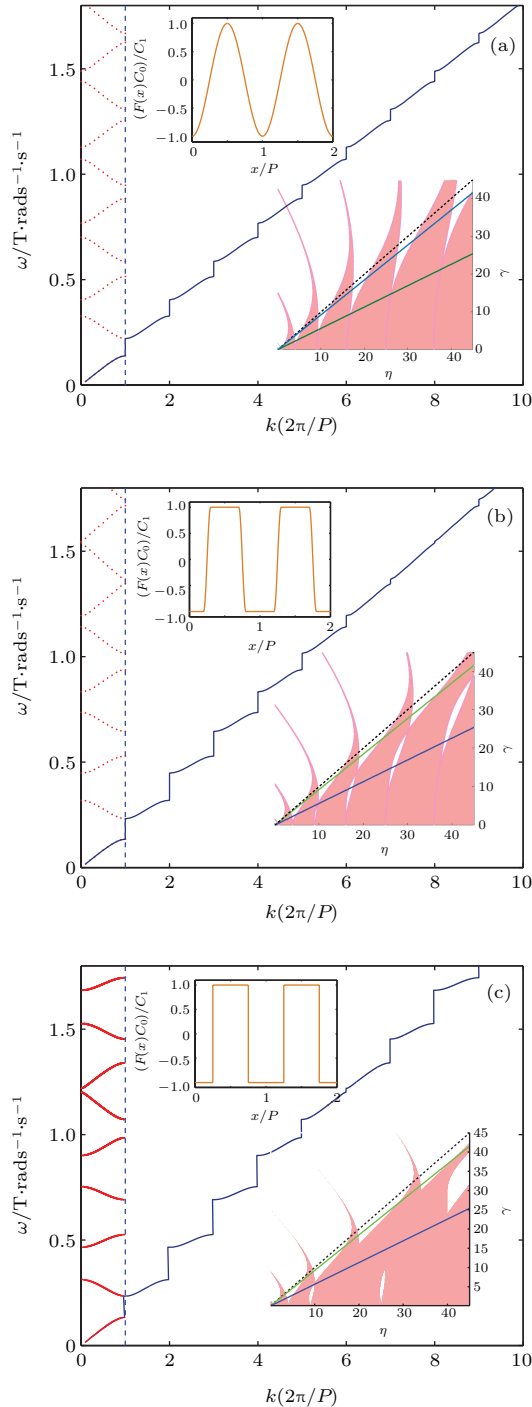


图3 (网刊彩色) 三种界面 $r = 0, 0.25$, 和 0.5 情形下的声子谱。内插图中的阴影部分表示声子相空间, 直线表征了不同母材料配对, 虚线为极限情形, 绿色实线为石墨烯/氮化硼超晶格, 蓝色实线为硅/锗超晶格, 可见, 由软极限到硬极限变化过程中, 声子带隙被逐渐打开。

Fig. 3. (color online) Dispersion relations for layered materials with soft, real, and hard interfaces. Upper insets are interface representations and lower insets are corresponding Ince-Strutt diagrams. Black dashed line indicates the lower bounds for all possible superlattices, blue and green lines are those of Si/Ge and G/hBN.

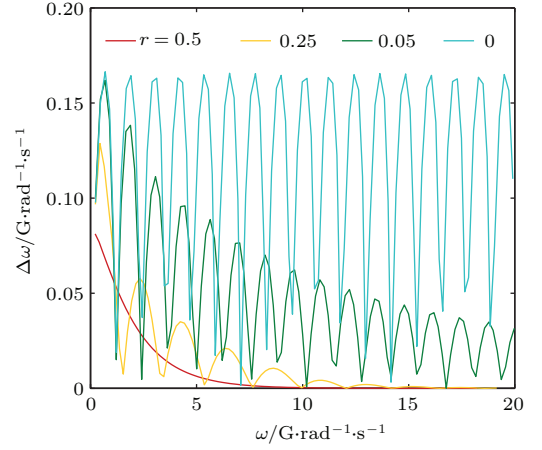


图4 (网刊彩色) 不同界面情况下声子带隙随声子能量的变化。

Fig. 4. (color online) Phononic band gaps as a function of phonon frequency.

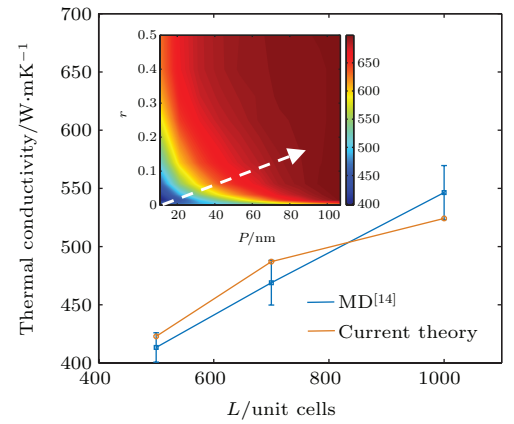


图5 (网刊彩色) G/hBN 的热导率随长度的变化以及与分子动力学结果的比较, 内插图给出了更大的设计空间, 以过渡长度和周期为自由度。

Fig. 5. (color online) Thermal conductivity of G/hBN versus system length and transition length, as well as period length.

对 Si/Ge 的验证应用类似的方法。代入以下参数: $v_{\text{Si}} = 5986.55 \text{ m/s}$, $v_{\text{Ge}} = 3158.54 \text{ m/s}$, $\omega_{D,\text{Si}} = 8.18 \times 10^{13} \text{ rad/s}$, $\omega_{D,\text{Ge}} = 4.71 \times 10^{13} \text{ rad/s}$, 可求出 Si/Ge 的热导率 (见图 6)。图 6 中有两组比较: 一组与 Monte Carlo 结果比较 [33], 另外一组与经验模态分解 (EMD) 比较 [34]。理论结果与两组结果均符合得很好。对所有的算例, 尤其是相较于非平衡分子动力学模拟, 本文提出的方法效率大为提高, 基本可在个人电脑上在几分钟内实现。另外, 这些结果指出了超晶格结构设计的一条思路: 控制边界过渡长度 (例如边界混合和应力等 [35])。

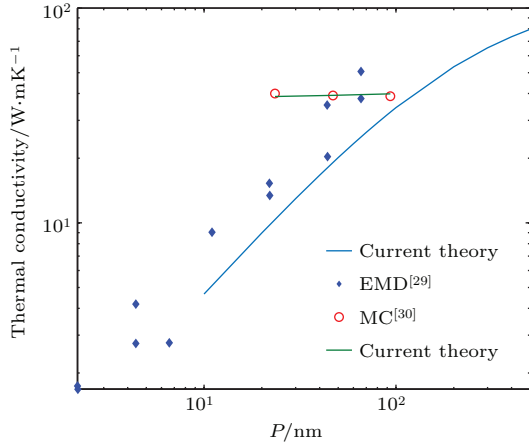


图6 (网刊彩色) Si/Ge 的热导率随周期的关系以及分子动力学结果的比较

Fig. 6. (color online) Thermal conductivity of Si/Ge versus period length.

4 讨 论

由于器件和材料设计的特征尺寸逐渐减小, 为了研究尺寸对热导率的影响, 本文应用线性阻尼理论

论来估算声子自由程, 尤其是消逝波. 为此, 可以引入有效声子黏性系数到Hill方程中^[26,36]:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \zeta \frac{\partial \psi}{\partial x} + \omega^2 F(x) \psi = 0. \quad (4)$$

为了方便求解, 可做如下变换:

$$\Phi(x) = e^{\zeta x/2} \psi(x).$$

方程(5)可写为

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \left[\omega^2 F(x) - \frac{\zeta^2}{4} \right] \Phi = 0,$$

其中 $F(x)$ 可以为上述的各种界面. 在此, 仅选软边界作为例子, 其他边界的处理完全类似.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \left[\left(\omega^2 - \frac{\zeta^2}{4C_0} \right) C_0 \right. \\ \left. + \omega^2 C_1 \cos \left(\frac{2\pi x}{P} \right) \right] \Phi = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

类似地, 特征矩阵可写为

$$\begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \cdots & -\zeta^2/4 - \frac{4\pi^2(n+2-\mu i)^2}{P^2} & \omega^2 C_1/2 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & \omega^2 C_1/2 & -\zeta^2/4 - \frac{4\pi^2(n+1-\mu i)^2}{P^2} & \omega^2 C_1/2 & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & \omega^2 C_1/2 & -\zeta^2/4 - \frac{4\pi^2(n-\mu i)^2}{P^2} & \omega^2 C_1/2 & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & \omega^2 C_1/2 & -\zeta^2/4 - \frac{4\pi^2(n-1-\mu i)^2}{P^2} & \cdots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}.$$

为了求得 ψ , 采取下面的变换:

$$\begin{aligned} \psi &= e^{-\frac{\zeta x}{2}} \Phi \\ &= e^{\left(\frac{2\mu\pi}{P} - \frac{\zeta}{2} \right) x} D_1 A(x), \\ C_0 &= \frac{-\lambda + \zeta^2/4}{\omega^2}. \end{aligned}$$

自此便可以应用线性阻尼模型来估算所有模式的自由程, 通过类似Beer-Lambert定律的推导, 可知 $\Lambda_0 = |P/4\pi \text{Re}\mu|$. 对于有限长度的材料, 可以采用 $\Lambda = \min(\Lambda_0, L)$ 图7给出了 $\text{Re}\mu$ 在整个声子相空间内的变化, 其中只有 $\text{Re}\mu = 0$ 代表了稳定的导热声子, 其他则代表消逝波. 图7还给出了阻尼对自由程的影响.

5 结 论

综上所述, 本文提出并校验了一个有效地估算层状材料和超晶格结构热导率的理论模型. 这个理论模型基于Debye的连续介质假设, 还可以认为是电子Kronig-Penny模型在声子学中的表现形式. 对G/hBN和Si/Ge的验算表明, 该方法能准确预测超晶格结构的热导率, 而且相较于传统的分子模拟方法, 计算效率得到大幅提高. 鉴于此, 该方法可以被推广到所有超晶格结构的高通量材料设计中去, 尤其是新能源材料和新型隔热涂层.

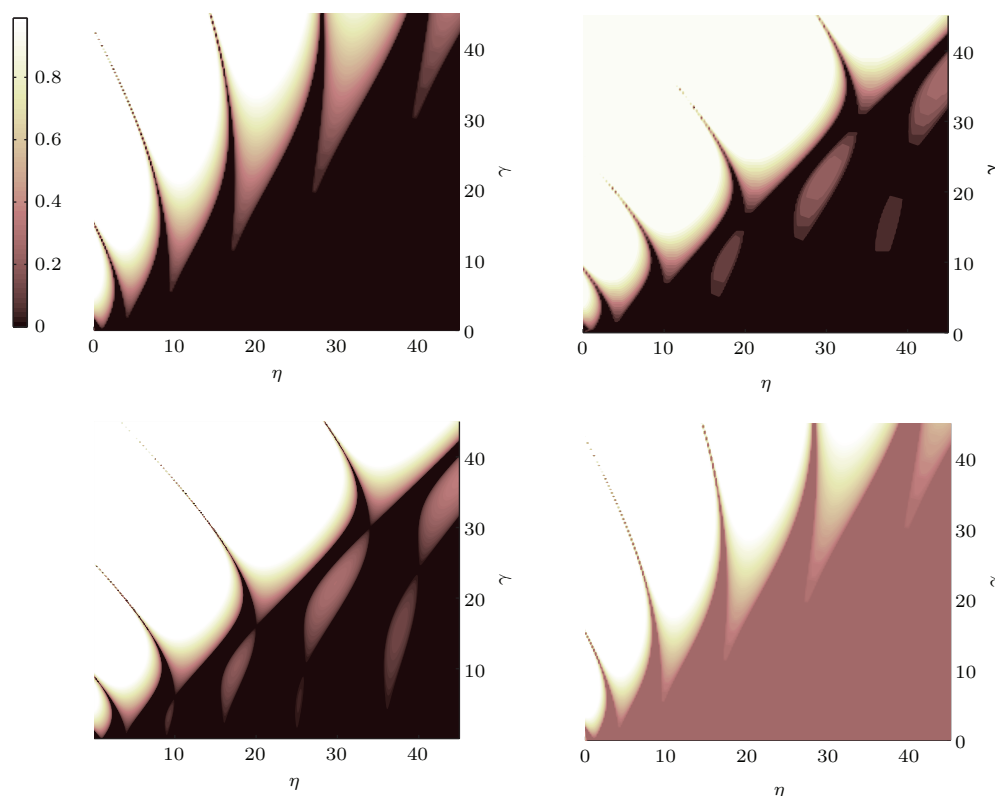


图7 (网刊彩色) $\text{Re}\mu$ 在不同界面和阻尼情形下的声子自由程估计

Fig. 7. (color online) Contour of $\text{Re}\mu$ throughout whole phase space for different interfaces ($r = 0.5$ (a), $r = 0.25$ (b), $r = 0$ (c)) and (d) with viscosity damping ($\zeta = 3 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$) when $r = 0.5$.

感谢伊利诺伊大学(香槟)材料科学工程学院 David Cahill, 以及机械科学与工程学院 Sascha Hilgenfeldt 的讨论, 感谢电子工程系的马士行.

参考文献

- [1] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, Yang R G, Lee H, Wang D Z, Ren Z F, Fleurial J P, Gogna P 2007 *Adv. Mater.* **19** 1043
- [2] Heremans J P, Dresselhaus M S, Bell L E, Morelli D T 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 471
- [3] Mahan G D, Sofo J O 1996 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93** 7436
- [4] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [5] Nolas G S, Sharp J, Goldsmid H J 2001 *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* (Berlin: Springer) pp12–23
- [6] Tsu R 2011 *Superlattice to Nanoelectronics* (Boston: Elsevier) pp1–7
- [7] Chen G 1997 *J. Heat Trans.* **119** 220
- [8] Chen G 1999 *J. Heat Trans.* **121** 945
- [9] Hicks L D, Dresselhaus M S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 12727
- [10] Hicks L D, Harman T C, Dresselhaus M S 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3230
- [11] Zhu T, Ertekin E 2014 *Phys. Rev. B* **90** 195209
- [12] Li X D, Yu S, Wu S Q, Wen Y H, Zhou S, Zhu Z Z 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 15347
- [13] Lindsay L, Broido D A 2010 *Phys. Rev. B* **81** 205441
- [14] Lindsay L, Broido D A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 155421
- [15] Zhu T, Ye W 2010 *Phys. Rev. E* **82** 036308
- [16] Zhu T, Ye W 2011 *Phys. Rev. E* **84** 056316
- [17] Zhu T, Ye W 2010 *Num. Heat Trans. B* **57** 203
- [18] Zhu T, Ye W 2012 *J. Heat Trans.* **134** 051013
- [19] Guo Z, Xu K 2016 *arXiv:1602.01680v1*
- [20] Liu H, Xu K, Zhu T, Ye W 2012 *Comput. Fluids* **67** 115
- [21] Munoz E, Lu H, Yakobson B I 2010 *Nano Lett.* **10** 1652
- [22] Hill G W 1886 *Acta Math.* **8** 1
- [23] van der Pol B, Strutt M J O 1928 *Phil. Mag.* **5** 18
- [24] McLachlan N W 1964 *Theory and Applications of Mathieu Functions* (New York: Dover) pp11–23
- [25] Magnus W, Winkler S 1966 *Hill's Equation* (New York: Interscience) pp7–13
- [26] Lyngby P P 1980 *Ingenieur-Archiv.* **49** 15
- [27] Kwong M K, Wong J S W 2006 *J. Math. Anal. Appl.* **320** 37
- [28] Ruby L 1996 *Am. J. Phys.* **64** 39
- [29] Gutierrez-Vega J C 2003 *Am. J. Phys.* **71** 233
- [30] Kittel C 1996 *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley) pp180–182
- [31] Simkin M V, Mahan G D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 927
- [32] Zhu T, Ertekin E 2016 *Phys. Rev. B* **93** 155414
- [33] Savic I, Donadio D, Gygi F, Galli G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 073113
- [34] Chalopin Y, Esfarjani K, Henry A, Volz S, Chen G 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195302
- [35] Zhu T, Ertekin E 2015 *Phys. Rev. B* **91** 205429
- [36] Taylor J H, Narendra K S 1969 *SIAM J. Appl. Math.* **17** 343

Continuum modeling of thermal transport in superlattices and layered materials for new energy materlas*

Li Zhu-Song^{1)2)†#} Steven Zhu^{1)2)#}

1) (Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Yale University, New Haven 06520, USA)

2) (Benjamin Levich Institute and Physics Department, The City College of New York, New York 10031, USA)

(Received 22 February 2016; revised manuscript received 25 March 2016)

Abstract

Both high-efficient thermoelectric materials and thermal insulating coatings requiring low thermal conductivities, layered materials and superlattices prove to be an efficient multiscale material design for such requirements. The interfaces are artificially introduced to scatter thermal phonons, thus hindering thermal transport. Very recently, it has been found that interface modulation can further reduce the thermal conductivity. All of the recent advances originate from highly demanding numerical computations. An efficient estimate of the thermal properties is important for fast and/or high-throughput calculations. In this article, the phonon transport on layered material is studied theoretically for general purposes, based on the fact that long-wavelength phonons contribute dominantly in general. According to the Debye hypothesis, the classical wave equation can describe phonon transport very well. This fact has been very recently used to model phonon transport carbon nanotubes, which justifies the applicability of continuum mechanics for nanomaterials. Furthermore, Kronig and Penny have solved the electron transport on periodic lattices. In a very similar way, for the periodic layered materials and superlattices, with Floquet and linear attenuation theory, the wave equations with and without damping are solved analytically. The wave equation decouples to Helmholtz equations in each direction with periodic excitation functions. In this paper, we propose to model the phonon transport by using Matthew-Hill equation, with which we can obtain the phonon spectrum (i.e. phonon dispersion relation). The proposed theory is justified by two-dimensional (2D) graphene/hexagon boron nitride superlattice and three-dimensional (3D) silicon/germanium superlattices. Like the carbon nanotube cases, using this continuum-mechanics method, we can reproduce the previous numerical results very quickly compared with using published molecular dynamics and density functional theory. The effects of interface modulation and phonon localization are shown over full phase space, which further enables the calculating of both high and low bounds of thermal conductivity for all possible superlattices and layered materials. In order to model real interfaces, with considering possible mixing and transition due to other mechanisms, we use the smooth transition function, which is further modeled via sinusoidal series. Very interestingly, interface grading is shown to erase band gaps and delocalize modes. This fact has been seldom reported and can be helpful for designing real materials. Likewise, we take phonon damping (equivalent to inter-phonon scattering) into account by adding damping into the wave equation. It is observed that phonon damping smears the originally sharp boundaries of phonon phase space. In this way, evanescent phonons and transporting phonons can be treated simultaneously on the same footing. The proposed method can be used for modeling the efficient and general thermal materials

Keywords: superlattices, layered materials, thermal conductivity, continuum model

PACS: 68.65.Cd, 63.20.-e, 65.40.-b, 63.22.-m

DOI: 10.7498/aps.65.116802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. DMR-0934206).

† Corresponding author. E-mail: zhusongli922@gmail.com

Contribute equally to this article and should be considered co-first authors.