

氩晶体薄膜法向热导率的分子动力学模拟^{*}

吴国强[†] 孔宪仁 孙兆伟 王亚辉

(哈尔滨工业大学卫星技术研究所 哈尔滨 150001)

(2005 年 3 月 24 日收到, 2005 年 6 月 6 日收到修改稿)

结合卫星“微型核”的特点, 研究电介质薄膜中的导热机理以及薄膜厚度对导热系数的影响. 以结构较为简单、具有可靠势能函数, 实验数据较为丰富和可靠的氩的(fcc)晶体为模型, 采用平衡分子动力学方法(EMD)和各向异性非平衡分子动力学方法(NEMD)计算了氩晶体及其法向薄膜的热导率, 并与实验结果进行比较. 模拟结果表明, 氩晶体纳米薄膜的热导率显著小于对应大体积晶体的实验值, 具有明显的尺寸效应. 在氩薄膜厚度为 2.124—5.310nm 的模拟范围内, 薄膜的法向热导率随着薄膜厚度的增加而呈近似线性增加.

关键词: 热导率, 纳米薄膜, 尺寸效应, 平衡分子动力学, 非平衡分子动力学

PACC: 0200

1. 引 言

分子动力学计算机模拟是研究微尺度热传输特性的有力工具, 特别是对于一些理论上难以说明或实验中难以观察的现象给出基于物质微观结构及分子动力学关系的解释, 尤其适合研究薄膜材料的微尺度热传导特性. 热量传递在几何尺度微细化、时间超快速条件下具有超常效应. 当传热体系在时间和空间尺度上偏离经典热传导理论所基于的假设时, 经典热传导理论不能正确解析体系内非常规传热特性, 如热波、热流与温度梯度之间相位不同步、导热系数随物体尺度发生明显变化并对热过程的历史有记忆等^[1]. 传热学及传热分析方法正面临着从宏观向细观(介观)微观理论和方法过渡, 许多理论及研究方法急需从更高层次和深度来观察与解决. 探求微尺度条件下热现象的规律和内在机理, 就需要从其微观细节着手, 研究热载流子的行为, 并依据统计力学原理得到系统的宏观性质. 研究表明, 薄膜材料的热导率是薄膜厚度的函数, 但实验测定薄膜材料热导率, 不仅对设备要求很高, 技术上也有相当大的难度. 因此分子动力学模拟在确定微尺度热物性参数方面发挥着重要作用. 目前, 随着半导体技术和计

算机技术的高速发展, 在国内使用分子动力学的方法从事微观尺度下材料的物理特性的研究逐渐增多, 并取得了一些采用分子动力学研究材料微尺度特性的最新成果^[2-7]. 从统计物理的角度可以将分子动力学分为平衡分子动力学模拟(EMD)和非平衡分子动力学模拟(NEMD)两种模拟方法. 本文采用 EMD 和 NEMD 计算了氩晶体热导率, 并得出了氩晶体薄膜法向热导率随厚度和温度变化的规律性.

2. 分子动力学模拟

分子动力学模拟(MD)是一种用来计算一个经典多体体系的平衡和传递性质的方法, 即组成系统的粒子的核心运动遵守经典力学定律. 即 MD 方法将组成系统的微观粒子(分子/原子)视为经典粒子, 将所研究的粒子系统视为经典多体系统. 选定描述系统中粒子之间相互作用规律的势能函数及系统外加约束条件, 积分所有粒子的 Newton 运动方程(或广义坐标下的 Lagrangian 和 Hamiltonian 方程), 纪录在各时刻系统中粒子的位置和动量, 从而模拟系统随时间演化的微观过程, 进一步通过有关统计方法计算系统的各种参数和输运性质. 通过使用分子动力学方法模拟真实情况, 计算材料的热导率. 分子动力学模拟的基本思想是计算粒子系统随时间的演

^{*} 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 5131201)资助的课题.

[†] E-mail: hitwgq@hit.edu.cn

化,主要涉及三个重要部分:1)确定分子间的相互作用势能;2)积分牛顿运动方程;3)从微观分子的运动力学(dynamics motion)信息推导该物质的宏观传输性质。

2.1. 作用势能模型

获得准确可靠的描述原子间相互作用的势能函数,是进行分子动力学模拟的基本环节。本文通过编写程序计算氩晶体材料的导热系数,势能函数采用 Lennard-Jones 12-6 双体势能函数^[8-11],该势能函数能准确描述处于气态、液态和晶体态氩的原子间相互作用。

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

其中, r 为原子间距, ϵ 和 σ 分别是能量和尺寸参数。

计算分子间作用势能和作用力是极其耗时的,所以必须提高计算效率。通常计算原子间作用势能和作用力有三种方法:遍历所有原子对(all pairs)法、Cell 列表法和 Velet 列表法。本文采用 Cell 列表法为 Velet 列表法建立列表,用 Velet 列表法计算原子间势能和作用力,以提高计算效率。

2.2. 薄膜稳态导热模型

图 1 给出了模拟中采用的薄膜稳态导热模拟系统。系统在 y 和 z 方向采用周期性边界条件,在厚度方向即 x 方向布置随机恒温墙,以建立温度梯度。但由于定温度梯度算法收敛速度较慢,而且收敛质量较差,不仅温度梯度不容易获得,而且高低温端的热流变化也是难以预测的,很难判断模拟是否可以结束。有必要改进该算法以提高计算效率。对于氩晶体薄膜的热导率模拟采用定热流算法。这两种算法的原理是相同的,仅仅实现方法不同。定热流方法是通过给系统施加一个给定的热流,在系统内部自然形成一个温度梯度。

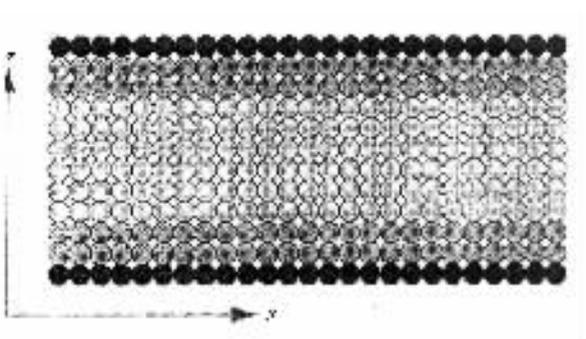


图 1 分子动力学模拟的薄膜模型

2.3. 局域温度的量子修正^[12]

MD 直接根据经典 Boltzmann 统计得到的第 j 层中局域温度 $T_{j,MD}$ 的计算公式

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_j} m_i v_i^2 = \frac{3}{2} N_j k_B T_{j,MD}, \quad (2)$$

其中 ... 表示在总的模拟时间内的统计平均; N_j 是第 j 层粒子数; k_B 是玻耳兹曼常数, $k_B = 1.38066 \times 10^{-23}$ J/K; $T_{j,MD}$ 是由 MD 得到的局域温度。

然而,经典统计只在温度远大于 Debye 温度,且热容与温度无关时成立。由于模拟的平均温度 45K 低于氩晶体的 Debye 温度 92K,须对(2)式给出的分子动力学温度进行修正。从微观上讲,温度总是根据能量来统计计算的。MD 将晶体中的原子视为经典粒子(2)式是经典粒子系统的温度计算公式,MD 可依据该式计算出经典背景下的局域温度。实际上,晶体中的声子满足 Bose-Einstein 统计,晶格温度是根据晶格振动产生的格波(声子是格波的量子化描述)的能量定义的。晶格振动的热能即为所有模式的声子能量之和^[13]

$$U = \sum_q \sum_p n_{q,p} \hbar \omega_{q,p}, \quad (3)$$

其中下标 q 表征波矢, p 表征极化方向(声子的纵波和横波), ω 是声子的频率, $n_{q,p}$ 对应于热平衡温度 T 的声子平均占有数(thermal equilibrium occupancy),该占有数满足 Planck 分布(即 Bose-Einstein 统计)

$$n = \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1}. \quad (4)$$

通常波矢 q 的求和转化为积分,以 $D(\omega)$ 表征单位频率范围内的声子模式密度(即态密度, density of states),则(3)式中的晶格振动的热能为

$$U = \sum_p \int D_p(\omega) n_p(\omega, T) d\omega. \quad (5)$$

在经典统计和量子统计下,系统的热能应该相等。又由于经典统计下的能量均分定理,则第 j 层中的能量等式为

$$3N_j k_B T_{j,MD} = \sum_p \int D_p(\omega) n_p(\omega, T) d\omega. \quad (6)$$

求解此方程,可以得到与 MD 的局域温度 $T_{j,MD}$ 相对应的真实晶格温度 T_j 。而求解(6)式,须引入晶格格波谱(或者称为声子频谱、晶格色散关系等),即格波波矢 q 与频率 ω 的关系。本文采用近似的 Debye 模型^[14]

$$\omega = vq, \quad (7)$$

Debye 模型假定声速 v 为常数并与格波的纵横模(极化)无关. Debye 模型给出的晶格热容为

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (8)$$

其中 N 为原子数; k_B 为 Boltzmann 常数; Θ_D 为 Debye 温度.

在 Debye 近似下, 能量等式(6)转化为

$$3N_j k_B T_{j,MD} = 9N_j k_B T_j \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (9)$$

本文通过数值求解(9)式, 实现了对 MD 得到的局域温度的量子修正.

3. 计算结果与分析

3.1. 采用平衡分子动力学的方法计算大体积氩晶体的热导率

在线性响应范围内, 热导率的计算公式可由 Green-Kubo 关系式给出, 如下式:

$$k = \frac{1}{3Vk_B T^2} \int_0^{\infty} J_x(t) \cdot J_x(0) dt, \quad (10)$$

表 1 氩的 L-J 12-6 势能的参数无量纲化时各物理量的单位

能量参数 $\epsilon/k_B J$	尺寸参数 $\sigma/10^{-10} m$	原子质量 $m/10^{-26} kg$	特征时间 $\tau_0 = \sigma(m/\epsilon)^{1/2}/10^{-12} s$
119.8	3.405	6.64	2.16

其中, T 是温度(K). 由此可得, 在该模拟温度 $T = 45K$, 氩晶体热导率实验值 $\lambda^{\text{Experimental}} = 0.55807$ ($W/m \cdot K$). 计算结果与实验值的相对误差是

$$\eta = \frac{\lambda^{\text{Experimental}} - \lambda^{\text{result}}}{\lambda^{\text{Experimental}}} = 0.06397. \quad (13)$$

理论计算值与实验值符合得比较好.

3.2. 采用各向异性的非平衡分子动力学方法计算氩晶体薄膜的热导率

从 EMD 到 NEMD, 直接的想法是推广线性响应理论. 在具有三个方向上的周期性边界条件的系统中添加扰动, 产生非平衡热流, 通过计算获得某一个方向上的温度分布和热流. 各种 NEMD 计算模型具有大致类似的格式, 即把系统分成若干层, 分别在两端取相等层数的粒子分别用作加热层和冷却层(即热浴). 在计算过程中有两种情况: 一种是给定两端的温度(即温度梯度), 计算热流; 另外一种是根据系

其中 k 为热导率, ($W/m \cdot K$); V 为模拟体积, (m^3); k_B 为玻耳兹曼常数, $k_B = 1.38066 \times 10^{-23}$ J/K; T 为温度, K; $J_x(t)$ 为系统中的微观热流,

$$J_x(t) = \left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u(r_{ij}) \right] v_{ix} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ijx}} r_{ij} \cdot v_{ij}, \quad (11)$$

前两项分别代表动能和势能的通量, U 为双体势能函数, 下标 i 和 j 标示不同的粒子, 第三项代表在相互作用势场中运动时, 粒子所受的力对其所作的功, 实际计算中用 $-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\nabla u(r_{ij}) \cdot r_{ij}] v_{ix}$ 代替.

模拟在微正则系统中进行, 各个参数都以对比单位出现, 对比参数的物理量如表 1 所示. 截断半径 $r_c = 2.5$, 三个方向上采用周期性条件, $T^* = 0.375$ ($T = 45K$), 密度 $\rho^* = 1.0547$, 粒子数 $N = 256$, Leap-frog 积分, 模拟时间 $t^* = 8000$. 图 2 显示了计算机模拟的热导率随时间的波动, 最后围绕在 $\lambda^{\text{result}} = 0.52237$ ($W/m \cdot K$), 即该次模拟的结果. 冯晓利^[15]根据文献[16, 17]的试验数据拟合出了氩晶体材料的热导率随温度的变化, 即

$$\lambda = 25.113 T^{-1}, \quad (12)$$

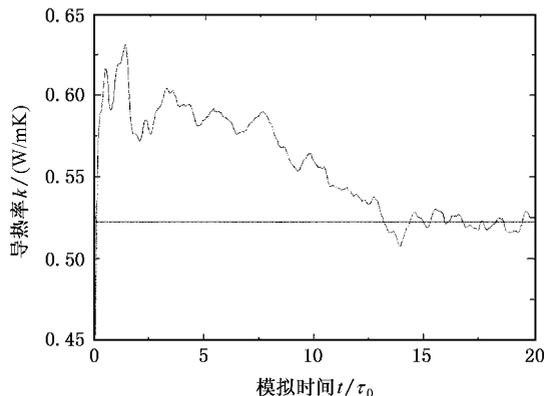


图 2 EMD 方法计算氩晶体热导率结果

统的热流, 计算温度梯度. 通过计算获得温度分布和热流, 由 Fourier 定律计算系统的热导率. 通过系统的热流都是通过动能的变化反应的. 如对于三维系统, X 方向为热流方向, 则

$$q_x = \frac{(\Delta Kin_H + \Delta Kin_c)2}{\Delta t \cdot L_y \cdot L_z} \quad (14)$$

由 Fourier 定律 $q_x = -\lambda \frac{dT}{dx}$ 得

$$\lambda = -\frac{(\Delta Kin_H + \Delta Kin_c)2}{\Delta t \cdot L_y \cdot L_z \cdot \partial T / \partial x} \quad (15)$$

其中 ΔKin_H ΔKin_c 分别是高温端和低温端在时间 Δt 内的动能变化, $L_y \cdot L_z$ 为 y - z 平面面积, Δt 为时间步长.

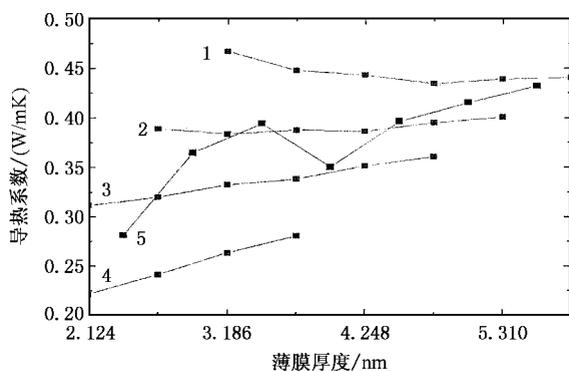


图 3 氙晶体薄膜材料导热系数随薄膜厚度的变化

模拟元胞的结构是晶向为(001)的面心立方(fcc), 计算温度为 $T = 0.5 \times 119.8K$, 密度 $\rho = 1.0547$, 晶格单元边长是 $0.531nm$, 对比参数化为 1.5595 , 截断半径对比参数化后是 2.5 , 所以垂直热流方向是周期性边界条件, 模拟元胞在这两个方向至少放置 4 个晶格单元, 即截面是边长为 $4 \times 0.531nm$ 的正方形, 为避免固定边界影响到导热区域, 冷热热浴的厚度至少设置两层晶格单元, 同理两端的固定边界的厚度也需要两层晶格单元; 热流方向上改变晶格单元数目, 实现不同的薄膜厚度, 采用固定边界条件. 高温端温度 $T_h = 0.6 \times 119.8K$, 低温端温度 $T_c = 0.4 \times 119.8K$, 则温度梯度是温差与厚度的比值. 时间步长 $\Delta t = 0.005\tau_0$. 温度 $T = 0.5 \times 119.8K$ 对应的大体积热导率 $k' = 0.419249 W/(m \cdot K)$. 图 3 给出了导热系数随薄膜厚度的变化, 其中图 3 中的导热系数是无因次的, 某一计算条件下的热导率值与大体积值的比值. 图 3 中曲线 1, 2, 3 分别表示把热浴的整个厚度、0.75 倍厚度、0.5 倍厚度计算在薄膜厚度内的情况, 曲线 4 表示热浴的

厚度不计算在薄膜厚度的情况, 曲线 5 是来自文献 [18] 的计算数据, 该数据是给定热流计算温度梯度, 获得的结果. 显然, 当把热浴厚度的 0.75 倍计算在薄膜厚度时, 两组时间符合得比较好, 这是因为截断半径 $R_c = 2.5\sigma$ 约等于 $0.75 \times (2 \times 1.5595)$, 这表示了导热部分受到影响的范围.

4. 结 论

1. 选取 Lennard-Jones 12-6 双体势能函数, 分别用平衡分子动力学方法(EMD)和各向异性非平衡分子动力学方法(NEMD)计算了氙晶体热导率.

2. 在模拟范围内, 氙晶体纳米薄膜的热导率显著小于对应大体积晶体的实验值, 具有明显的尺寸效应, 这种尺度效应的产生应归于薄膜边界对于声子的散射. 这反映出, 在微小尺度条件下, 影响传热性的各种因素的相对重要性发生了变化, 从而表现出不同于宏观系统的新特性和新规律.

3. 薄膜的法向热导率随着薄膜厚度的增加呈近似线性的增加. 声子气的动力论给出的晶格热导率为^[19]

$$\lambda = \frac{1}{3} C \bar{v} l \quad (16)$$

其中 l 为声子平均自由程, C 为单位体积的比热, \bar{v} 为声子平均速度. 而在模拟温度所属的“动力论”区域, 声子的平均自由程近似满足^[20]

$$l \sim \frac{20}{\gamma^2} \frac{T_m}{T} \alpha \quad (17)$$

其中, γ 为 Grüneisen 常数, 通常接近 2 的值, T_m 为熔点温度, α 为晶格常数. 本文模拟的薄膜厚度与相同温度下声子平均自由程具有相同的数量级, 即 $l \sim d$. 结合 (16) 式可得 $\lambda \propto d$ 的近似线性关系. 该规律与非平衡分子动力学方法计算的结果符合得较好.

4. 热域厚度的大小对计算结果有一定的影响, 选取合适的热域厚度也要作为构造薄膜导热模型的一个参考.

5. 采用平衡分子动力学方法计算的大体积氙晶体的热导率实验值的相对误差为 0.06397, 理论计算值与实验值符合得比较好. 因此, 在目前实验无法测量的尺度, 分子动力学模拟可以为探索纳米薄膜的热导率提供重要数据.

- [1] Puri P. 1998 *ASME J. Heat Transfer* **120** 44
- [2] Shi H, Yu M, Huang R *et al* 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 76
- [3] Tian W D, Ma Y G 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 306
- [4] Cai L C, Chen Q F 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 514
- [5] Hu G Q, Zhang X S, Tang X W 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4277 (in Chinese) [胡国琦、张训生、唐孝威 2004 物理学报 **53** 4277]
- [6] Geng C Y, Wang C Y, Zhu T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1320 (in Chinese) [耿翠玉、王崇愚、朱 弢 2005 物理学报 **54** 1320]
- [7] Liu Y Z, Luo C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 592 (in Chinese) [刘 玉真、罗成林 2004 物理学报 **53** 592]
- [8] Chou F C, Luke J R, Ling X G 1999 *Annual Review of Heat Transfer* **10** 141
- [9] Cook G A 1961 *Argon, Helium and the Rare Gases* (New York : Interscience Publishers Inc)
- [10] Allen M P, Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford : Clarendon Press)
- [11] Volz S, Saulnier J B, Lallemand M 1996 *Physical Review B* **54** 340
- [12] Feng X L, Li Z X, Guo Z Y 2001 *J. Tsinghua Univ.* (Sci. and Tech.) **41** 83 (in Chinese) [冯晓利、李志信、过增元 2001 清华大学学报(自然科学版) **41** 83]
- [13] Kotake S, Wakun S 1994 *JSME Int. J. B* **37** 103
- [14] Kittel C 1996 *Introduction to Solid States Physics* (New York : John Wiley & Sons Inc)
- [15] Feng X L, Li Z X, Guo Z Y 2001 *Journal of Engineering Thermophysics* **22** 195 (in Chinese) [冯晓利、李志信、过增元 2001 工程热物理学报 **22** 195]
- [16] Ciccotti G, Tenenbaum A 1982 *Phys. Rev. A* **25** 2778
- [17] Kotake S, Wakuri S 1984 *JSME International Journal Series B* **37** 103
- [18] Lukes J R, Li D Y, Liang X G, Tien C 2000 *Journal of Heat Transfer* **22** 537
- [19] Ziman J M, Biermasz T H 1960 *Electrons and Phonons* (Oxford : Clarendon Press)
- [20] Zim J M 1979 *Principles of the Theory of Solids* (London : Cambridge University Press)

Molecular dynamics simulation on the out-of plane thermal conductivity of argon crystal thin films ^{*}

Wu Guo-Qiang Kong Xian-Ren Sun Zhao-Wei Wang Ya-Hui

(Harbin Institute Technology Research Center of Satellite Technology, Harbin 150001, China)

(Received 24 March 2005 ; revised manuscript received 6 June 2005)

Abstract

Part of results of research on satellite heat control under the Harvest Project of the National 973 Program is reported. In accordance with the " minimized nucleus " requirement of the satellite ,the thermal conductivity of the dielectric FCC argon-crystal nano-film in the normal direction is predicted using the equilibrium molecular dynamic (EMD) and non-equilibrium molecular dynamic (NEMD) methods. The calculated results are compared with the experimental value of the bulk crystal. Our calculation shows that the thermal conductivity of the thin films is much lower than that of its bulk counterpart ,and the size-effect is significant .It increses nearly linearly with increasing thickness in the thickness range of 2.124—5.310nm.

Keywords : thermal conductivity , nanometer thin films , size effect , EMD , NEMD

PACC : 0200

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No.5131201).