

固体氩的晶格热导率的非简谐晶格动力学计算

鲍华[†]

(上海交通大学密西根学院, 上海 200240)

(2013年4月15日收到; 2013年6月3日收到修改稿)

用一种非简谐晶格动力学方法, 使用相互作用势作为惟一的输入参数, 准确地计算了固体氩的各个声子的频率和弛豫时间. 并将这些结果进一步和玻尔兹曼输运方程相结合, 预测了固体氩从 10 K 到 80 K 区间的热导率, 并得到了与实验值非常符合的结果. 分析了运用非简谐晶格动力学方法进行数值计算过程中的各个相关的计算参数, 包括布里渊区中倒格子矢量的选取, δ 函数的展宽的选择等对热导率和声子弛豫时间预测结果的影响. 通过对各个声子模式对热导率贡献的分析, 发现随着温度升高, 高频声子对于热导率的贡献率也逐渐变大, 结果和理论预测完全一致.

关键词: 热导率, 固体氩, 非简谐晶格动力学, 声子

PACS: 63.20.kg, 66.70.-f

DOI: 10.7498/aps.62.186302

1 引言

热导率是傅里叶导热定律和热扩散方程中基本的输入参数, 对于工程和热物性的相关研究有着重要意义. 其中, 晶体材料的晶格热导率一般是通过声子理论来描述: 声子是晶格振动的简正模式的量子化描述, 可以携带一定的能量在固体中传播, 从而产生了热量的传递^[1]. 而声子和声子之间的碰撞, 导致了能量传播方向的改变, 从而产生了材料的本征热阻^[1].

虽然声子理论早已建立, 但是可以用于准确预测材料的热导率的模拟计算方法却较为有限. 其中最重要的方法是分子动力学方法 (molecular dynamics, MD)^[2], 该方法通过牛顿力学方程描述材料中原子的相互作用、实时的模拟体系中每一个原子的运动轨迹, 然后通过非平衡分子动力学的直接法^[3] 或者平衡分子动力学的 Green-Kubo 方法计算材料的热导率^[4]. 由于分子动力学有着相对简单和直观的特点, 被广泛应用于体材料和纳米材料的热物性研究中^[2-4]. 然而, 由于分子动力学用经典粒子的轨迹描述原子运动, 因此一般只能近似地描述

材料高温下的行为 (一般要高于材料的德拜温度). 分子动力学的另外一个缺陷在于对经验的相互作用势的依赖, 由于该方法一般使用解析的势函数来描述复杂的原子相互作用, 导致其准确性较为有限. 近些年发展起来的第一原理分子动力学通过密度泛函理论求解薛定谔方程来获得原子的受力, 尽管可以不需要经验相互作用势, 却由于计算量过大, 一般只能模拟小于 500 个原子的体系, 很难用于热导率的计算^[5]. 近两年, 随着非简谐晶格动力学方法 (anharmonic lattice dynamics, ALD) 的发展, 使得人们可以直接通过计算原子体系的能量对位移的微分, 预测晶体中所有声子模式的频率和弛豫时间, 然后进一步通过玻尔兹曼方程获得其本征热导率^[6-9]. ALD 通过对体系能量的泰勒展开, 获得能量对于位移的二阶和三阶偏导, 然后导出声子的振动频率和弛豫时间. 该模型属于微扰理论, 在低于德拜温度的情况下, 从原理上说要比分子动力学更加准确. 例如 Esfarjani 等^[6] 将该非简谐晶格动力学和第一原理相结合, 预测了硅的热导率, 并获得了与实验值较为接近的结果. Brodido 等^[7] 使用类似的方法, 预测了锆、金刚石等材料的热导率. ALD 使用费米黄金法则计算三声子散射的矩阵元并对所

[†] 通讯作者. E-mail: hua.bao@sjtu.edu.cn

有散射过程进行积分,可以预测材料中每个声子的弛豫时间,因此可以用于详细地分析晶体中每个声子模式的传热过程.

固体氩是面心立方结构晶体,原子间通过范德华力相互作用,作用势可以用 Lennard-Jones 势函数较为准确地进行描述^[2]. 固体氩作为一种典型的晶体材料,被广泛用于晶体传热和界面传热的机理研究^[10-13]. 如果能够使用 ALD 深入分析其声子性质,并计算其热导率,有助于解决传热研究中的很多未解决的问题,例如分子动力学方法预测结果的准确性^[14],声子弛豫时间随声子频率和温度的变化等^[15]. 另一方面,ALD 方法本身虽然是基于量子力学的理论,然而在具体数值计算过程中,不可避免地要进行一定的离散化,例如倒格子矢量(简称 k 点)的选取必须选择一个有限的值,数值计算中要对 δ 函数进行一定的近似等等,这些因素如何影响 ALD 的计算结果,如何合理地选取计算参数以平衡计算结果的准确性和计算量,都有待深入探讨.

基于上述考虑,本文首先介绍了基于 ALD 的声子弛豫时间和热导率预测方法,然后以固体氩为例,分析计算参数的选取对声子弛豫时间和热导率的预测准确性的影响,计算了固体氩的每个声子的弛豫时间,并研究弛豫时间和频率、温度等的关系;根据弛豫时间的计算结果,预测了固体氩在不同温度下的热导率,并与实验结果、分子动力学预测结果进行比对和分析;最后分析了不同温度下各个声子模式对热导率的贡献.

2 理论模型

2.1 玻尔兹曼方程和晶格热导率

声子在固体中的输运可以通过玻尔兹曼输运方程(BTE)来描述. 对于单个声子模式, BTE 可以写为^[16]

$$\mathbf{u}_g \cdot \nabla f = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_s, \quad (1)$$

其中 \mathbf{u}_g 为声子的群速度, f 是声子分布函数,等式右边项表示声子散射造成的分布函数变化率. 如果假设 f 只是温度 T 的函数,并定义 f_0 为平衡态下的声子分布函数(即玻色-爱因斯坦分布), f 只是 f_0 基础上的一个小量变化,则有

$$\mathbf{u}_g \cdot \nabla f = \mathbf{u}_g \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \nabla T \approx \mathbf{u}_g \cdot \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T. \quad (2)$$

另外一方面,对于声子碰撞项的描述,一般使用弛豫时间近似,即

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (3)$$

其中 τ 是单个声子的弛豫时间. 如果考虑材料的本征热导率(即不考虑和杂质、缺陷、边界的碰撞),则声子的弛豫过程完全是由于声子之间的相互碰撞产生的.

对于一种晶体材料来说,声子的流动产生热量的传递,因此热流 \mathbf{q} 和声子的性质可以通过下列关系式联系起来

$$\mathbf{q} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\kappa} \sum_{\nu} \hbar \omega \mathbf{u}_g (f - f_0), \quad (4)$$

其中 Ω 是体系的体积,而两个连加分别代表对所有对应于不同声子的波矢和声子支的模式进行求和, \hbar 是普朗克常数, ω 是该声子振动的圆频率. 将(4)式代入傅里叶定律 $\mathbf{q} = -\mathbf{k} \nabla T$ 中,即可获得热导率和声子性质的关系

$$\mathbf{k} = \sum_{\kappa} \sum_{\nu} c_p \mathbf{u}_g \mathbf{u}_g \tau, \quad (5)$$

其中 c_p 是一个声子模式的热容,定义为

$$c_p = \frac{\hbar \omega}{\Omega} \frac{\partial f_0}{\partial T}. \quad (6)$$

需要注意的是,热导率在一般的情况下应该是一个张量. 而对于常见的各项同性的固体来说,热导率则是一个标量,因此可以简写为

$$k = \frac{1}{3} \sum_{\kappa} \sum_{\nu} c_p \mathbf{u}_g^2 \tau, \quad (7)$$

由上式可以看出,一旦求出体系中各个声子模式的频率、群速度、弛豫时间,即可获得材料的本征热导率.

2.2 声子的性质

晶体中声子的色散曲线可以通过简谐晶格动力学(harmonic lattice dynamics)来计算^[14]. 一般的方法是首先建立该体系的动力学矩阵

$$D_{bb'}^{\alpha\alpha'}(\boldsymbol{\kappa}) = \frac{1}{\sqrt{m_b m_{b'}}} \sum_{l'} \Phi_{0b,l'b'}^{\alpha\alpha'} \cdot e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}}, \quad (8)$$

其中 α 指代 xyz 三个方向, l 是原胞的序数, b 是原胞中的原子序数, m 是原子的质量, Φ 是简谐力常数; $\Phi_{0b,l'b'}^{\alpha\alpha'}$ 即晶格的能量关于第 0 个原胞中的第 b 个原子的第 α 方向,以及第 l' 个原胞中第 b' 个原子的第 α' 个方向的偏导数; \mathbf{R} 是该偏导对应的两个原子之间的距离. 对动力学矩阵进行对角化,可

以获得对应于波矢 κ 的声子的振动频率和特征向量,

$$D(\kappa)e_{\kappa\nu} = \omega_{\kappa\nu}^2 e_{\kappa\nu}, \quad (9)$$

其中 ν 是声子支的序数, $\omega_{\kappa\nu}$ 是波矢为 κ 的第 ν 个声子支的声子的频率, $e_{\kappa\nu}$ 是一个 $3n$ 维的矢量 (n 为晶体中一个原胞内的总原子数), 描述该声子模式对应的原子振动形态.

如果一个晶格是完全简谐的 (晶格能量关于原子位移的三阶倒数严格为零), 那么晶格的各个声子模式是完全独立的, 不同声子模式之间不会有能量的传递, 意味着声子之间将没有任何散射, 那么晶格的热导率应该为无穷大. 而真实的晶格是非简谐的, 声子之间的散射过程和这种非简谐效应相关. 一般来说, 我们只考虑能量关于原子位移的三阶倒数 (即非简谐力常数). 声子之间的散射强度和声子之间的散射强度和非简谐力常数有关, 三个声子之间的散射强度 $V(\kappa_1\nu_1, \kappa_2\nu_2, \kappa_3\nu_3)$ 和非简谐力常数有如下关系^[6]:

$$\begin{aligned} & V(\kappa_1\nu_1, \kappa_2\nu_2, \kappa_3\nu_3) \\ &= \sum_{\alpha_1 b_1} \sum_{\alpha_2 b_2} \sum_{\alpha_3 b_3} \Psi_{0l_1 l_2 l_3, b_1 b_2 b_3}^{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3} \\ & \times \frac{e^{i(\kappa_1 \cdot \mathbf{R}_1 + \kappa_2 \cdot \mathbf{R}_2 + \kappa_3 \cdot \mathbf{R}_3)} e^{b_1 \alpha_1} \cdot e^{b_2 \alpha_2} \cdot e^{b_3 \alpha_3}}{\sqrt{m_{b_1} m_{b_2} m_{b_3} \omega_{\kappa_1 \nu_1} \omega_{\kappa_2 \nu_2} \omega_{\kappa_3 \nu_3}}}, \end{aligned} \quad (10)$$

其中 Ψ 是非简谐力常数, \mathbf{R} 是某个原子和中心原子 (序数为 0 的原子) 的相对位置矢量. 表达式中之所以用 0 替代 l_1 是考虑到了晶格的对称性, 可以选取任何一个原胞作为 l_1 对应的原胞. 而由于声子的散射必须满足准动量守恒, 因此只有当 $\kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3 = \mathbf{G}$ 时 (\mathbf{G} 是该晶体的一个倒格子矢量), 上述表达式中的 V 才不为零.

一个声子模式的线宽 (linewidth) 反映了该声子和所有其他声子散射的可能性. 因此线宽可以通过对该声子模式可能参与的各种散射过程的求和来获得, 于是有^[8]

$$\begin{aligned} \Gamma_{\kappa\nu} &= \frac{\pi\hbar}{16N_k} \sum_{\kappa'\nu'} |V(\kappa\nu, \kappa'\nu', \kappa''\nu'')|^2 \\ & \times \{ (f_{\kappa'\nu'} + f_{\kappa''\nu''} + 1) \delta(\omega_{\kappa\nu} - \omega_{\kappa'\nu'} - \omega_{\kappa''\nu''}) \\ & + (f_{\kappa'\nu'} - f_{\kappa''\nu''}) [\delta(\omega_{\kappa\nu} + \omega_{\kappa'\nu'} - \omega_{\kappa''\nu''}) \\ & - \delta(\omega_{\kappa\nu} - \omega_{\kappa'\nu'} + \omega_{\kappa''\nu''})] \}, \end{aligned} \quad (11)$$

其中 N_k 是布里渊区中的倒格子点数 (简称 k 点数), f 是声子的分布函数, 考虑到一般情况下声子的分

布只是平衡态的一个小量变化, 在计算线宽时 f 可以直接使用玻色-爱因斯坦分布函数. 声子的弛豫时间和声子的线宽有下面的简单的关系:

$$\tau_{\kappa\nu} = 1/(2\Gamma_{\kappa\nu}). \quad (12)$$

通过编程实现上述算法, 即可以求出每个声子的弛豫时间. 将每个弛豫时间和声子的群速度、热容代入 (7) 式中, 即可求出一种材料的本征热导率.

3 计算方法

本文以固体氩为例实现上述算法. 固体氩是分子动力学相关研究中的常用材料, 为面心立方晶体, 每个原胞 (primitive cell) 中有 1 个氩原子, 而每个立方体惯用晶胞 (conventional unit cell) 中有 4 个原子. 固体氩的原子之间相互作用主要是范德华力, 可以较为准确地用 Lennard-Jones 二体相互作用势来描述:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (13)$$

其中 r 是两个原子的距离, ϕ 是相互作用势. 对于固体氩来说, $\epsilon = 1.67 \times 10^{-21}$ J, $\sigma = 3.4 \times 10^{-10}$ m. 势能计算的截止距离取为 2.5σ , 势能的计算中使用一个 $4 \times 4 \times 4$ 的立方体晶胞 (共 256 个原子), 并使用周期性边界条件. 在常压下优化后晶格常数为 5.2687 \AA . 范德华力可以用 Lennard-Jones 相互作用势较为准确地描述, 因此这里使用了经验作用势. 需要注意的是, 对于其他种类的材料, 实现 ALD 本身是可以不需要经验作用势的, 例如对于离子或者共价晶体来说, 就完全可以通过第一原理方法计算体系的总能量. 计算简谐力常数和声子频率时要求能量对原子位移的偏导数, 可以用有限差分方法实现. 求简谐力常数时截止距离选取为 2.5σ , 非简谐力常数时截止距离使用 1.5σ (即只考虑最近的相邻的原子). 每个声子的群速度定义为 $u_g = d\omega/d\kappa$, 同样可以用有限差分方法实现.

另外一方面, 由于数值计算的实际需求, 计算声子时只能在布里渊区中选取有限数量的 k 点, 这里我们将选用 $N \times N \times N$ 的均匀点阵 (其中 $N = 8, 12, 16$), 并讨论点阵密集程度对结果的影响. 用 (10) 式计算三声子散射强度时, 程序编写中需要注意去掉 $\kappa = 0, \omega = 0$ 的声子, 该声子尽管是动力学矩阵的解, 但是由于其对应于整个晶格的宏观平移运动, 不应该参与声子的散射过程. 而 (11) 式中的 δ 函数

为狄拉克 δ 函数, 保证了声子碰撞过程中的能量守恒. 然而在数值计算过程中, 由于只能选取有限的 k 点, 必须通过一定的方法近似该 δ 函数. 常用的方法则是选取一个展宽系数 ζ 对 δ 函数进行展宽^[8]:

$$\delta(\omega) \approx \frac{1}{\pi} \frac{\zeta}{\omega^2 + \zeta^2}. \quad (14)$$

需要注意的是, 尽管这个展宽系数没有物理意义, 但是它的合理选择对于计算结果非常重要, 如果 ζ 选择太小, 则没有足够的声子模式之间可以进行碰撞, 如果 ζ 选择过大, 则让一些本来无法碰撞的声子能够进行碰撞, 从而得出不正确的结果. 对于该参数的选取, Turney 等^[8] 建议对所有的三声子散射过程选择

$$\zeta = \Gamma_{\kappa\nu} + \Gamma_{\kappa'\nu'} + \Gamma_{\kappa''\nu''}, \quad (15)$$

这样在计算弛豫时间的步骤中, 需要另外加一个迭代运算来实现自洽. 而很多文献中则对所有的声子散射过程选择一个固定的 ζ . 一般来说, 如果计算中 k 点本身选择的比较密集, ζ 应该适当选择的小一些, 反之 ζ 则应当取的较大一些. 该参数的选择如何影响计算结果, 以及如何选择合适的参数, 后面将进行讨论.

4 计算结果与讨论

首先分析不同的 ζ 取值对热导率预测结果的影响. 图 1 对比了不同 ζ 取值, 以及迭代方法计算 ζ 时, 预测的固体氦热导率. 其中左图表示在选取倒格子矢量时, 使用了 $8 \times 8 \times 8$ 的均匀布置的 k 点网格, 右图使用 $16 \times 16 \times 16$ 的 k 点网格. 由于后者比前者使用了更密集的 k 点, 所以 ζ 的取值也较小, 以保证 ζN_k 为定值以进行比较. 不难看出, 热导率会随着 ζ 的取值变大而减小, 而且当 ζ 较小时, 热导率的预测值随 ζ 的变化较大, 同时低温的情况下 (20 K), 热导率随 ζ 取值的变化较大. 需要注意的是, ζ 是近似 δ 函数时人为引入的一个展宽系数, 并没有实际的物理意义, 因此其选择有一定的任意性. 我们的结果表明, 在选择区间之内 (ζ 变化 20 倍), 热导率的预测值可以有近 20% 的区别. 不难看出 ζ 的取值从一定程度上影响了预测结果的准确性, 但是只要 ζ 的选取不是非常不合理, 预测的热导率差异也不会太大. 如果比较迭代算法和固定 ζ 计算出来的热导率就会发现: 在 50 K 时, 迭

代方法可以算出的热导率和固定 ζ 的结果类似; 而对 20 K 时, 如果使用较稀疏的 $8 \times 8 \times 8$ 的 k 点网格, 递归方法会算出比固定 ζ 更大的热导率, 而对于 $16 \times 16 \times 16$ 的 k 点网格, 迭代的方法会算出较小的热导率. 从 (15) 式不难看出, 使用迭代算法时 ζ 的取值和网格的密集程度基本无关. 在 k 点取值非常密集的极限情况下, ζ 的理论值根据定义应该是无穷小, 而迭代算法则仍然会给出一个较大的 ζ 取值. 因此我们认为, 尽管使用一个固定的 ζ 使得热导率的预测有一定的不准确性, 但是迭代方法从原理上来说应该是更不准确的.

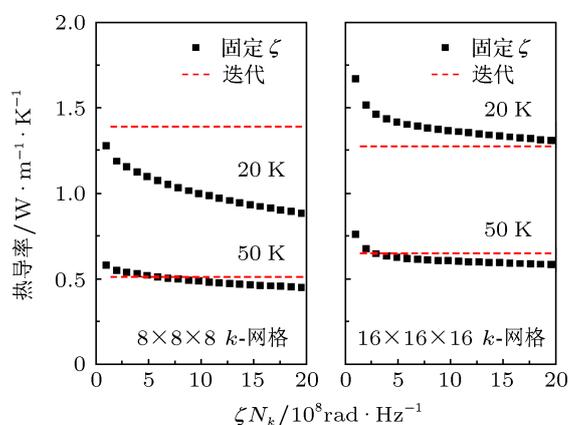


图 1 不同 ζ 取值对热导率的计算结果的影响 (红线表示使用迭代方法计算出来的热导率)

热导率是所有声子的散射过程的平均效应. 而在研究中子散射, 以及拉曼和红外光谱时^[17], 我们也会关心单个声子的弛豫时间. 因为 ALD 方法也让我们可以在不需要拟合参数的情况下计算出单个声子的弛豫时间, 对于预测中子散射、拉曼和红外光谱相关的研究也有非常重要的意义. 因此本文也研究 ζ 的取值对单个声子弛豫时间预测结果的影响. 为了便于对比, 我们选择了一个长波模式和一个短波模式 (波矢分别为 $\kappa = (0, 0, 0.125)$ 和 $(0, 0, 1)$). 计算结果如图 2 所示, 图中 LA 表示纵波声学声子, TA 表示横波声学声子, 并使用了最密集的 $16 \times 16 \times 16$ 的 k 点网格以确保其准确性. 可以看出, 与热导率不同的是, 声子弛豫时间的大小并不全是随 ζ 的取值单调减小: 横波声子的弛豫时间仍然是随 ζ 单调减小, 而纵波声子的弛豫时间随着 ζ 迅速增大到一个极值之后, 开始慢慢地减小, 这样的效应在不同温度下均可以观察到. 特别需要注意的是, 当 ζ 的值较小时, 预测的弛豫时间随 ζ 的变化较大, 而当 ζ 较大时, 弛豫时间随 ζ 取值的变

化会变得很小. 尽管我们发现热导率和单个声子弛豫时间的预测结果都随着 ζ 的选取有一定的变化, 并观察到其变化规律, 但是仍然无法确切地给出一个特定条件下合理的 ζ 取值. 因此, 后面的讨论中, 将使用固定的 ζ 取值, 使得 $N_k \zeta = 5 \times 10^8 \text{ rad}\cdot\text{Hz}^{-1}$. 这是一个折中的取值, 该 ζ 的选取可以使得体系的联合态密度 (joint density of states) 曲线比较平滑. 另外, 后面的讨论中如果没有明确说明, 也均使用了 $16 \times 16 \times 16$ 的 k 点网格.

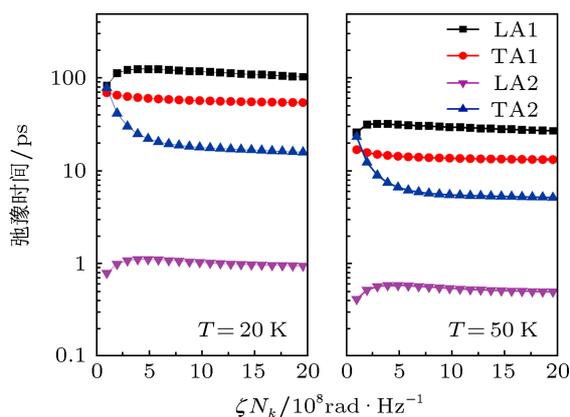


图2 不同 ζ 对单个声子的弛豫时间预测的结果的影响 其中声子 1 对应于 $\kappa_1 = (0,0,0.125)$, 声子 2 对应于 $\kappa_2 = (0,0,1)$

图 3 给出了体系中所有声子的弛豫时间和声子频率之间的关系. 可以看出, 总体来说频率越大声子弛豫时间越小, 这与理论预测的结果一致. 弛豫时间和声子频率的关系一直是固体传热研究中较为重要的内容, 前期的理论研究给出了弛豫时间模型的一般形式是 [16]

$$\frac{1}{\tau} = B\omega^n T^m, \quad (16)$$

其中 n 为 1, 2, 3, m 为 1, 3, 4. 具体的取值和声子散射过程的类型 (normal N 过程或 umklapp U 过程)、温度区间以及声子的偏振特性有关. 需要说明的是, 一些文献中通过对硅的弛豫时间和频率的关系进行拟合后认为, 对于 N 过程, n 的取值应该为 2, 而对于 U 过程, n 的取值应该为 3. 很多年来学术界一直认为 N 过程和 U 过程是两个不同的过程, 而且只有 U 过程会引起声子传播方向的改变, 所以只有 U 过程才会产生热阻. 然而, Turney 等 [18] 的研究表明, N 过程和 U 过程其实并没有本质的区别. 例如, 对于一个原子间距为 a 的一维单原子链, 如果选取原胞大小为 a , 那么布里渊区的范围是 $(-\pi/a, \pi/a)$, 两个 $\kappa = 0.1 \cdot (2\pi/a)$ 之间的散射是一个 N 过程. 然而, 如果选取一个包含两个原子,

长度为 $2a$ 的原胞, 那么布里渊区的范围缩小一半为 $(-\pi/2a, \pi/2a)$, 同样波矢的两个原子的散射就是一个 U 过程. 由于原胞选取的任意性导致物理过程的本质改变是不应该的, 因此我们赞同 Turney 等 [18] 的观点并认为 N 过程和 U 过程应该没有本质的区别. 因此我们对所有声子的弛豫时间进行拟合, 而不区分 N 过程和 U 过程. 我们发现, 20 K 时 $n = 1.88$, 50 K 时 $n = 1.10$. 也就是说, 对于固体氦来说 n 的取值应该在 1 和 2 之间, 这个取值属于理论预测的范围之内, 但是与硅的计算结果有较大的不同 [6]. 另一方面, 从图 3 中也可以发现, 在 0.5 和 1.5 THz 的区间之内, 声子的弛豫时间是随着声子频率增加而增加的, 这个现象是理论模型无法描述的.

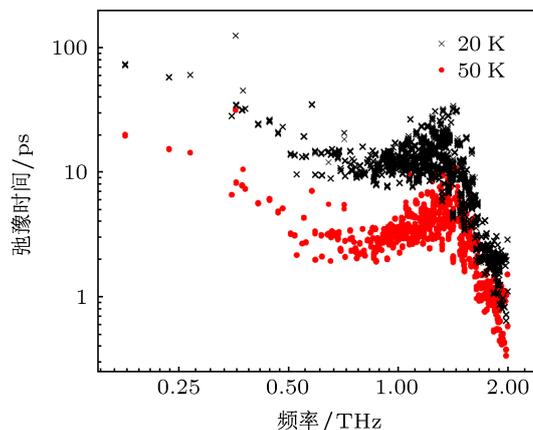


图3 声子弛豫时间和频率的关系

为了研究声子弛豫时间和温度的关系, 我们给出了 $\kappa_1 = (0,0,0.125)$ 和 $\kappa_2 = (0,0,1)$ 的两个波矢对应的横波声子和纵波声子的弛豫时间, 如图 4 所示. 不难看出, 温度越高的情况下声子的弛豫时间越短. 这与理论预测也是一致的, 因为高温下更多的声子被激发, 声子之间的碰撞也会更加激烈, 因此导致弛豫时间缩短. 从图 4 中也可以看出, 当把声子弛豫时间和温度的关系示于对数坐标时, 声子弛豫时间和温度之间几乎是一个线性关系, 这也与 (16) 式给出的结果完全一致.

图 5 中比较了 ALD 计算的固体氦热导率与实验值以及平衡态分子动力学预测值的比较. 需要说明的是, 由于具体计算中我们只能计算有限个 k 点, 而实际中 k 点应该是无穷大的, 因此这里运用了与文献中类似的外推方法 [6], 通过将 $N = 8, 12, 16$ 三种情况预测的热导率进行线性拟合, 从而外推

获得了无穷多 k 点情况下的热导率. 从图 5 中可以看出, 相比于平衡态分子动力学方法 [8], ALD 预测的热导率明显与实验值 [19] 更接近, 特别是在低温下符合得更好. 这是因为分子动力学使用了经典的牛顿力学方程描述原子的运动轨迹, 因此声子的分布函数为常数, 而不是玻色-爱因斯坦分布, 因此导致了预测结果的不准确. 将我们的结果和实验结果进行比对可以发现, ALD 方法可以在不需要任何经验和拟合参数的情况下, 几乎完全准确地预测了固体氙的热导率. 该方法将有可能替代现在普遍使用的分子动力学方法, 成为研究材料热导率的重要工具.

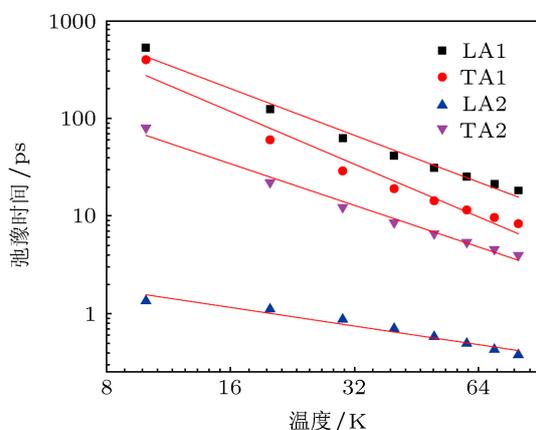


图 4 声子弛豫时间和温度的关系 其中声子 1 对应于 $\kappa_1 = (0, 0, 0.125)$, 声子 2 对应于 $\kappa_2 = (0, 0, 1)$

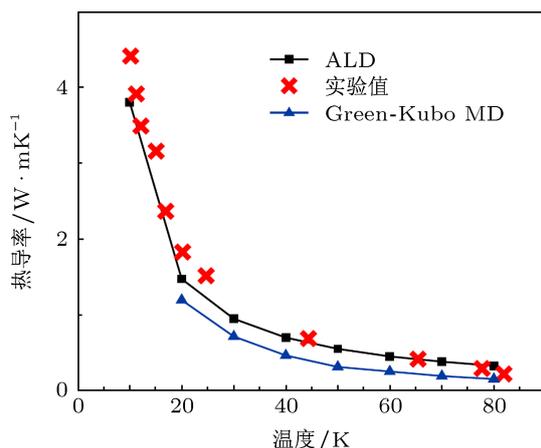


图 5 热导率的 ALD 预测值与实验值以及平衡态分子动力学 (Green-Kubo 方法) 预测值的比较

最后, 分析各个声子模式对热导率的贡献, 这也是 ALD 方法的重要优势. 图 6 中比较了不同温度下不同频率的声子模式对热导率的贡献率. 对比 20 K 和 50 K 的情况, 不难看出, 高温下高频声子对

热导率贡献较大, 这与理论预测也是完全一致的. 另外, 长波的低频声子对热导率也有一定的贡献, 然而由于低频声子的态密度较小, 其贡献率并不是特别大.

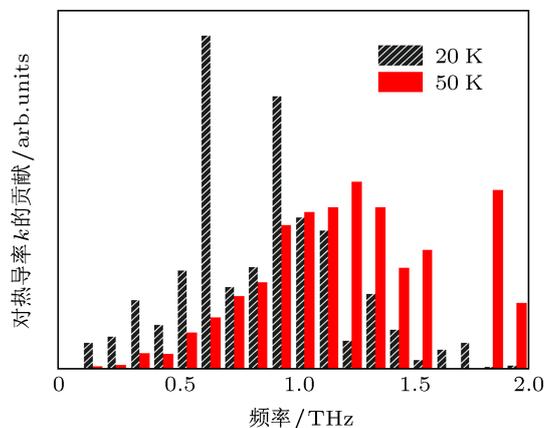


图 6 不同温度下不同频率的声子对热导率的贡献

5 结论

本文使用 ALD 方法研究了固体氙的声子弛豫时间和热导率. 发现展宽系数 ζ 越大, 热导率预测值越小, 通过分析认为 Turney 等 [8] 建议的迭代方法取值并不可靠. 只要 ζ 取一个较为合理的定值, 预测的热导率就不会有过大的误差. 我们通过 ALD 方法计算了每个声子的弛豫时间, 并发现常用的指数形式的模型确实可以基本反映声子弛豫时间随频率和温度的变化趋势. 通过与实验结果对比, 证明了 ALD 方法可以较为准确地预测氙固体的热导率, 而且预测结果明显优于目前普遍使用的分子动力学方法. 最后我们分析了不同温度下不同频率的声子对热导率的贡献率, 并发现高温下, 高频声子对热导率的贡献较大, 这也与理论预测较为符合. 综上, 非简谐晶格动力学方法可以在不需要经验和拟合参数的情况下, 通过分析能量对位置的三阶偏导, 计算三声子散射矩阵元, 从而获得每个声子的弛豫时间. 将该方法和玻尔兹曼输运方程相结合可以准确地预测材料的热导率.

感谢完美时空公司的赵然对编程实现非简谐晶格动力学算法的帮助. 感谢美国普渡大学 (Purdue University) 的 Bilsland 博士论文奖学金, 以及上海交通大学科研启动经费对本项目的资助.

- [1] Huang K, Han R Q 1988 *Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) p78 (in Chinese) [黄昆, 韩汝琦 1988 固体物理学 (北京: 高等教育出版社) 第 78 页]
- [2] Wu G Q, Kong X R, Sun Z W, Wang Y H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1 (in Chinese) [吴国强, 孔宪仁, 孙兆伟, 王亚辉 2006 物理学报 **55** 1]
- [3] Hou Q W, Cao B Y, Guo Z Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7809 (in Chinese) [侯泉文, 曹炳阳, 过增元 2009 物理学报 **58** 7809]
- [4] Huang C L, Feng Y H, Zhang X X, Wang G, Li J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 114401 (in Chinese) [黄丛亮, 冯妍卉, 张欣欣, 王戈, 李静 2011 物理学报 **60** 114401]
- [5] Martin R M 2004 *Electronic Structure* (Cambridge: Cambridge University Press) p373
- [6] Esfarjani K, Chen G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 085204
- [7] Broido D A, Malony M, Birner G, Mingo N, Stewart D A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 231922
- [8] Turney J E, Landry E S, McGaughey A J H, Amon C H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 064301
- [9] Curtarolo S, Hart G L W, Nardelli M B, Mingo N, Sanvito S, Levy O 2013 *Nat. Mater.* **12** 191
- [10] Sun C Z, Lu W Q, Bai B F, Liu J 2012 *J. Engin. Thermophys.* **33** 1908 (in Chinese) [孙成珍, 卢文强, 白博峰, 刘捷 2012 工程热物理学报 **33** 1908]
- [11] Wang S A C, Liang X G 2010 *Int. J. Thermophys.* **31** 1935
- [12] McGaughey A J H, Kaviany M 2004 *Int. J. Heat and Mass Transfer* **47** 1783
- [13] Chen Y F, Li D Y, Lukes J R, Majumdar A 2004 *J. Chem. Phys.* **20** 3841
- [14] Bao H, Ruan X L, Kaviany M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 125417
- [15] Qiu B, Bao H, Zhang G Q, Wu Y, Ruan X L 2012 *Comput. Mater. Sci.* **53** 278
- [16] Kaviany M 2008 *Heat Transfer Physics* (Cambridge: Cambridge University Press) p175
- [17] Bao H, Qiu B, Zhang Y, Ruan X L 2012 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **113** 1683
- [18] Turney J E 2009 *Ph. D. Dissertation* (Pittsburgh, Pennsylvania: Carnegie Mellon University)
- [19] Christen D K, Pollack G L 1975 *Phys. Rev. B* **12** 3380

Prediction of lattice thermal conductivity of solid argon from anharmonic lattice dynamics method

Bao Hua[†]

(University of Michigan-Shanghai Jiao Tong University Joint Institute, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(Received 15 April 2013; revised manuscript received 3 June 2013)

Abstract

Anharmonic lattice dynamics method is employed to investigate the phonon frequency and relaxation time without any fitting parameters. The phonon relaxation time is used in Boltzmann transport equation to predict the lattice thermal conductivity of solid argon between 10 K and 80 K, and the results agree very well with experimental data. The effects of calculation parameters on the prediction accuracy are also analyzed, including mesh size of the reciprocal lattice points, and the broadening factor of delta function. The contribution of each individual phonon mode to the thermal conductivity is investigated. It is found that higher frequency phonons contribute more to the thermal conductivity at higher temperature, which is consistent with previous theoretical results.

Keywords: thermal conductivity, solid argon, anharmonic lattice dynamics, phonon

PACS: 63.20.kg, 66.70.-f

DOI: 10.7498/aps.62.186302

[†] Corresponding author. E-mail: hua.bao@sjtu.edu.cn