

## 考虑界面散射的金属纳米线热导率修正\*

李静<sup>1)</sup> 冯妍卉<sup>1)†</sup> 张欣欣<sup>1)</sup> 黄丛亮<sup>1)</sup> 杨穆<sup>2)</sup>

1) (北京科技大学机械工程学院, 北京 100083)

2) (北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2013年1月4日收到; 2013年6月5日收到修改稿)

理论分析了声子和电子输运对 Cu, Ag 金属纳米线热导率的贡献. 采用镶嵌原子作用势模型描述纳米尺寸下金属原子间的相互作用, 应用平衡分子动力学方法和 Green-Kubo 函数模拟了金属纳米线的声子热导率; 采用玻尔兹曼输运理论和 Wiedemann-Franz 定律计算电子热导率; 并通过散射失配模型和 Mayadas-Shatzkes 模型引入晶界散射的影响. 在此基础上, 考察分析了纳米线尺度和温度的影响. 研究表明: Cu, Ag 纳米线热导率的变化规律相似; 电子输运对金属纳米线的导热占主导地位, 而声子热导率的贡献也不容忽视; 晶界散射导致热导率减小, 尤其对电子热导率作用显著; 纳米线总热导率随着温度的升高而降低; 随着截面尺寸减小而减小, 但声子热导率所占份额有所增加.

关键词: 纳米线, 热导率, 表面散射, 晶界散射

PACS: 65.80.-g, 44.10.+i, 31.15.xv

DOI: 10.7498/aps.62.186501

## 1 引言

纳米线由于界面效应 (如: 材料表面散射和晶界散射, 统称界面散射)、量子尺寸效应, 使得其热传导的机理有别于宏观块材, 其热导率表现出不同寻常的变化, 受到广大学者的关注.

金属块材的导热主要依靠电子输运, 声子作用可忽略不计; 但声子输运对金属纳米材料热导率的贡献不容忽视<sup>[1-3]</sup>. 晶体材料的物理性质不仅与单个晶粒的结构和性质相关, 还与晶粒的形状、大小、取向、边界等诸多因素相关<sup>[4]</sup>. 理论研究表明, 块体材料的低维结构如薄膜、超晶格以及纳米结构中, 减小晶粒尺寸均可显著减小声子的热导率<sup>[5-8]</sup>. 实验发现, 当改变材料内部结构, 将规整的结构打乱时, 例如掺杂、替换或不同材料之间形成固溶体等均可提高声子的散射能力, 从而达到减小材料热导率的目的<sup>[9-12]</sup>. Ju 和 Liang<sup>[13]</sup> 估算了多晶 Ar 中平均晶界界面热阻, 认为多晶材料中大量存在的晶界所引起的界面热阻是造成纳米

多晶材料热导率远低于单晶材料的主要原因之一. Maiti 等<sup>[14]</sup> 发现晶界附近存在明显的温度跳跃. Crocombette 和 Gelebart<sup>[15]</sup> 模拟了 SiC 材料的倾斜晶界界面热阻, 但其值随着晶界倾斜角度变化非常不规则, 且与倾斜晶界能之间没有明显的依变关系. Schelling 等<sup>[16]</sup> 模拟了三种扭转晶界界面热阻, 预测晶界界面热阻随着温度的升高呈现微弱降低趋势, 但随着晶界能的增加而增加.

相对宏观块材, 纳米线由于结构的表面积与体积比显著上升, 表面散射所占比重增加, 并可能与内部散射 (如正常散射、倒逆散射、缺陷散射、晶界散射等) 作用相当, 对纳米线导热性能起决定作用. Ziman<sup>[17]</sup> 指出了晶界结构特征以及由于晶界两端不匹配所带来的剪切应力的不同, 但是并未提及由于晶界所造成的纳米线热导率的变化; 他通过声子/电子平均自由程阐述了声子、电子的输运及相应的尺寸效应与表面效应, 但并未与热导率直接建立关联. Dames 和 Chen<sup>[18]</sup>, 以及 Chen<sup>[19]</sup> 在求解玻尔兹曼输运方程的同时, 考虑了不同的表面散射条件 (弹性、非弹性、镜面、漫散射), 得到了 Si/Ge

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB720404)、国家自然科学基金重点项目 (批准号: 50836001) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: FRF-AS-12-002, FRF-TP-11-001B) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn

周期性超晶格薄膜平行和垂直方向上的热导率. Lu 等<sup>[20]</sup>考虑 Na, Au 纳米线存在的晶界散射、表面散射, 求解玻尔兹曼输运方程, 得到考虑界面散射的纳米线电子热导率更接近于实验值.

可以看出, 关于纳米线热导率的研究仍然有限, 热输运机理探索远远不够. 因此, 本文拟开展 Cu, Ag 纳米线的热导率分析, 考察表面效应和晶界散射效应. 分别采用分子动力学方法、玻尔兹曼输运理论求解纳米线的声子热导率和电子热导率, 分析电子和声子输运对热导率贡献的相对大小, 以及纳米线截面尺寸、长度和环境温度的影响.

## 2 纳米线声子热导率

### 2.1 表面散射

求解纳米线的声子热导率, 采用平衡分子动力学 (equilibrium molecular dynamics, EMD) 方法. 金属 Cu, Ag 都具有面心立方体 (fcc) 结构, 要形成纳米线, 需在纳米线轴向上 ( $z$  方向) 施加周期性边界条件. 本文采用原子内嵌法<sup>[21]</sup> (embedded atom method, EAM) 多体势函数来描述金属铜原子间的相互作用, 该势函数考虑了原子在局域背景电子云密度环境下的结合能, 第  $i$  个原子总势能为两体势和嵌入能之和:

$$E_{Pi} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \Phi(r_{ij}) + U(\rho_i), \quad (1)$$

其中:  $\Phi(r_{ij})$  为原子  $i$  和  $j$  间的两体势;  $U(\rho_i) = D \cdot \rho_i \ln(\rho_i)$  为将原子  $i$  嵌入到密度为  $\rho_i$  的背景电子云中的嵌入能函数, 其具体表达式和参数值见文献<sup>[21]</sup>.

第  $i$  个原子总能量为动能和势能之和,  $E_{Ti} = \frac{1}{2} m v_i^2 + E_{Pi}$ ,  $v_i$  为原子  $i$  的速度矢量;  $m$  为原子质量. 声子热导率由 Green-Kubo 关系式<sup>[22]</sup> 得到:

$$k_{ph} = \frac{1}{3V k_B T^2} \int_0^\infty \langle J(t) \cdot J(0) \rangle dt, \quad (2)$$

其中,  $V$  为模拟区域体积, 单位为  $m^3$ ;  $k_B$  为玻尔兹曼常数;  $T$  为绝对温度;  $J$  为热流; 角括号表示系综平均, 计算中通常用自相关函数代替.

$$J(t) = \sum_i v_i E_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} r_{ij} (F_{ij} \cdot v_i) + \sum_i \sum_{j \neq i} r_{ij} (F_i \cdot v_i), \quad (3)$$

其中,  $F_{ij}$  为原子  $i$  由于两体势作用受到原子  $j$  的作用力;  $F_i$  为原子  $i$  由于嵌入能所产生的作用力. 作用

力  $F = -\nabla U_P = -\left(i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z}\right) U_P$ ,  $U_P$  为作用势.

本文采用 Verlet 算法来求解分子的牛顿方程, 并采用 Fortran 语言编程建立声子热导率平衡分子动力学法模拟计算平台. Cu, Ag 分别取长度参数为原子直径  $\sigma = 2.5566 \times 10^{-10}$  和  $2.8897 \times 10^{-10}$  m, 能量参数为 1 电子伏  $\varepsilon = 1.6022 \times 10^{-19}$  J, 时间步长由  $\nabla t \sqrt{\varepsilon/m}/\sigma = 0.001$  来计算.

为验证上述数理模型的正确性, 首先计算了在温度  $T = 300$  K 和压力 0.1 MPa 下 Cu, Ag 块材的声子热导率. 声子热导率计算中, Cu, Ag 的基本单元尺寸分别为  $5.0610 \text{ nm} \times 5.0610 \text{ nm} \times 5.0610 \text{ nm}$  和  $5.7204 \text{ nm} \times 5.7204 \text{ nm} \times 5.7204 \text{ nm}$ , 各个方向为周期性边界条件.

从正则 NVT (固定粒子数、体积、温度) 系综的温度变化曲线图 (图 1) 可看出, NVT 系综温度在 300 K 左右趋于平缓, 可认为系统已处于平衡状态. 随即启动微正则系综模拟, 得到能量守恒系综中各原子的各项运动参数, 最终通过自相关函数计算得到平均热流. 热流无量纲自相关函数见图 2, 可见此时热流已基本收敛, 所得数据可用于热导率的计算.

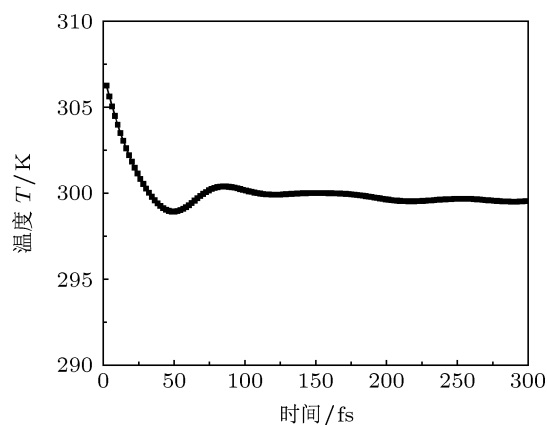


图 1 NVT 系综的温度变化曲线

得到的 Cu, Ag 块材的声子热导率, 如表 1 所示. 与文献分子动力学模拟值和通过玻尔兹曼输运理论得出的结果相比较可以看出, 声子热导率计算结果与文献值和玻尔兹曼输运理论的结果符合得比较好. 同时, 本文采用 Stojanovic 等<sup>[3]</sup> 的模型计算了 Cu, Ag 块材的电子热导率, 将块材的电子热导率与声子热导率值相加, 得到块材的总热导率, 与块材的实际测量值符合得很好, 由此证明了本文模拟方法的正确性和可靠性. 此外可见, 金属块材的

声子热导率仅仅占总热导率的2%—3%左右,可以忽略不计。

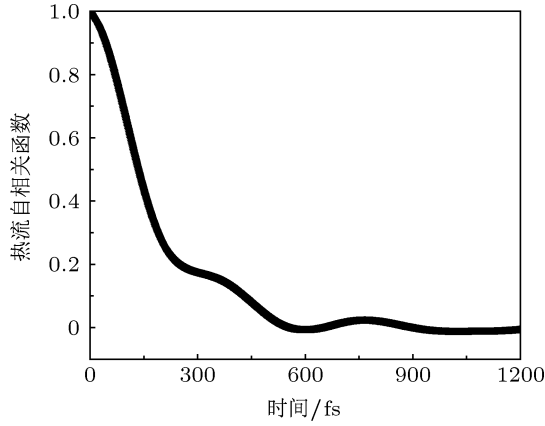


图2 热流自相关函数

表1 Cu, Ag 块材的热导率 ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) ( $T = 300 \text{ K}$ )

	声子热导率 (MD)	声子热导率 (文献值)	电子热导率	总热导率	总热导率 (测量值)
Cu	17.4	18 <sup>[23]</sup>	381.1	398.5	401 <sup>[25]</sup>
Ag	7.3	7.7 <sup>[24]</sup>	420.6	427.9	429 <sup>[25]</sup>

## 2.2 晶界散射

考察界面对声子热导率的影响时,可以采用经典的声学失配模型 (acoustic mismatch model, AMM)、散射失配模型 (diffuse mismatch model, DMM)<sup>[26]</sup>. 这两种模型描述了声子在不同材料交界面上的传输特性,给出了交界面热阻. AMM 为全镜面反射,忽略了声子在界面上的散射,且不能用于预测晶界热阻,而 DMM 模型为全扩散散射模型,受细致平衡原理 (principle of detailed balance) 的制约,能够较好地描述晶界界面上的能量传输. 细致平衡原理是对于有输运发生的平衡系统的每一对态  $q$  和  $q'$ ,从  $q$  到  $q'$  的速率与从  $q'$  到  $q$  的速率平衡. 故本文采用 DMM 预测晶界热阻. 在界面温差  $\Delta T$  趋于 0 时,可得界面热阻为

$$R_{\text{int}} = \left[ \frac{k_{\text{B}}^4 \pi^2}{30 \hbar^3} c_1^{-2} \alpha_{1 \rightarrow 2} \right]^{-1} T_2^{-3}, \quad (4)$$

其中能量传输系数  $\alpha$  由下式给出<sup>[25]</sup>

$$\alpha_{1 \rightarrow 2} = \frac{c_2^{-2}}{c_1^{-2} + c_2^{-2}}, \quad (5)$$

$c_i$  表示材料  $i$  中的声子群速度. 假设晶粒尺寸为  $d_{\text{g}} = \beta d$ , 其中  $d$  为纳米线截面尺寸,  $\beta$  取值

约为 1<sup>[27]</sup>, 可以得到引入晶界热阻后的纳米线声子热导率:

$$k'_{\text{ph}} = \frac{d_{\text{g}}}{\frac{d_{\text{g}}}{k_{\text{ph}}} + R_{\text{int}}}. \quad (6)$$

## 3 纳米线电子热导率

### 3.1 表面散射

基于 Fuchs-Sondheimer (FS) 模型<sup>[28,29]</sup>, 纳米线的电子热导率可由 Chamber 动力学理论<sup>[30]</sup> 得到. 假设电子在表面为全漫反射, 纳米线电导率与体材料电导率的比值为

$$\begin{aligned} \frac{\sigma}{\sigma_{\text{bulk}}} &= G(d) \\ &= \frac{3}{\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta \cdot \cos^2 \theta d\theta \left[ \int_0^{\frac{\pi}{4}} g_1(d, \theta, \phi) d\phi \right. \\ &\quad \left. + \int_{\frac{\pi}{4}}^{\frac{\pi}{2}} g_2(d, \theta, \phi) d\phi \right], \end{aligned} \quad (7)$$

其中,

$$\begin{aligned} g_1(d, \theta, \phi) &= 1 - \left[ \frac{SS}{\gamma} (1 + e^{-\gamma/SC}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{SC}{\gamma} (1 - e^{-\gamma/SC}) \times \left( 1 - \frac{2SS}{\gamma} \right) \right], \\ g_2(d, \theta, \phi) &= 1 - \left[ \frac{SC}{\gamma} (1 + e^{-\gamma/SS}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{SS}{\gamma} (1 - e^{-\gamma/SS}) \times \left( 1 - \frac{2SC}{\gamma} \right) \right], \end{aligned} \quad (8)$$

$SC = \sin \theta \cos \phi$ ,  $SS = \sin \theta \sin \phi$ ,  $\gamma = \frac{d}{l_e}$ ,  $l_e$  为电子平均自由程.

假设在纳米线轴向上 ( $z$  方向) 存在温度梯度, 采用电子的弛豫时间近似的线性玻尔兹曼输运方程为

$$\begin{aligned} -\frac{eE_z}{m_e} \frac{\partial f}{\partial v_z} + v_z \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \\ + v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} = -\frac{f - f_0}{\tau_e}, \end{aligned} \quad (9)$$

其中,  $E_z$  为电场强度,  $e$  为电荷,  $m_e$  为电子质量,  $f$  为电子分布函数,  $f_0$  为平衡态电子分布函数,  $\tau_e$  为电子弛豫时间,  $v_x, v_y, v_z$  分别为  $x, y, z$  三个方向上的速度分量.

在平衡条件下, 对于电子的平衡分布函数, 采用费米-狄拉克分布函数:

$$f_0 = 2 \left( \frac{m_e}{h} \right)^3 g_0, \quad (10)$$

其中,  $g_0 = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/k_B T] + 1}$ ,  $h$  为普朗克常数,  $E = \frac{1}{2}mv^2$  为电子能量,  $E_F$  为费米能 (或化学势). 电子分布函数  $f = f_0 + f_1(v, x, y)$ , 其中  $f_1(v, x, y)$  为由于温度梯度产生的小偏差. 忽略掉  $E_z f_1$ , 玻尔兹曼输运方程变为

$$-\frac{eE_z}{m_e} \frac{\partial f_0}{\partial v_z} + v_z \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} + v_x \frac{\partial f_1}{\partial x} + v_y \frac{\partial f_1}{\partial y} = -\frac{f_1}{\tau_e}. \quad (11)$$

由此可以得到通解:

$$f_1 = \tau_e \left[ \frac{eE_z}{m_e} \frac{\partial f_0}{\partial v_z} - v_z \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \right] \times \left[ 1 + l(v, x, y) \times e^{-x/\tau_e v_x} + l(v, x, y) e^{-y/\tau_e v_y} \right], \quad (12)$$

其中  $l(v, x, y)$  为速度与位置的函数, 由边界条件确定.

$z$  方向上的电流密度为

$$j_z = e \iiint v_z f_1(v, x, y) dv_x dv_y dv_z = \frac{eCA\Theta}{T} \left[ \left( eE_z + T \frac{\partial}{\partial T} \frac{dT}{dz} \right) I_{g3} + \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} I_{g4} \right], \quad (13)$$

其中,  $A = 16\pi\sqrt{2m}/3h^3$ ,  $\Theta$  为德拜温度,  $C$  为与材料性能相关的常数,

$$I_{gn} = - \int_0^\infty E^n G(d) \frac{\partial g_0}{\partial E} dE, \quad I_n = - \int_0^\infty E^n \frac{\partial g_0}{\partial E} dE.$$

求解得纳米线电子热导率与体材料电子热导率的比值为

$$\frac{k_e}{k_{\text{bulk},e}} = \frac{I_{g3}I_{g5} - I_{g4}^2}{I_3I_5 - I_4^2} \frac{I_3}{I_{g3}}. \quad (14)$$

在一阶近似下, Wiedemann-Franz 定律在纳米尺度下仍然适用<sup>[31]</sup>, 根据热电比拟, 可得纳米线电子热导率与体材料电子热导率的比值为

$$\frac{k_e}{k_{\text{bulk},e}} \approx \frac{\sigma}{\sigma_{\text{bulk}}}. \quad (15)$$

### 3.2 晶界散射

为了引入晶界散射对电子热导率的影响, 需要对上述热导率计算式进行修正.

根据 Mayadas-Shatzkes (MS) 模型, 在纳米线中, 由于表面散射和晶界散射, 其电子弛豫时间  $\tau_e^*$

会比块材的电子弛豫时间  $\tau_e$  要小,

$$\frac{1}{\tau_e^*} = \frac{1}{\tau_e} \left[ 1 + \frac{B}{|\cos\theta|} \right], \quad (16)$$

其中,  $B = \frac{l_e}{d_g} \frac{R}{1-R}$ ,  $R$  为晶粒边界电子反射系数.

考虑晶界散射, 得纳米线电子热导率为

$$\frac{k_{e,2}}{k_{\text{bulk},e}} = 1 - \frac{3}{2}B + 3B^2 - 3B^3 \ln\left(1 + \frac{1}{B}\right). \quad (17)$$

结合 MS 模型和 FS 模型, 同时考虑其晶界散射和表面散射<sup>[32]</sup>, 得纳米线电子热导率的界面散射修正:

$$\frac{k'_e}{k_{\text{bulk},e}} = \frac{3}{\pi} \int_0^\pi \sin\theta \cdot \cos^2\theta d\theta \times \left[ \int_0^{\frac{\pi}{4}} g_1^*(d, \theta, \phi) d\phi + \int_{\frac{\pi}{4}}^{\frac{\pi}{2}} g_2^*(d, \theta, \phi) d\phi \right], \quad (18)$$

其中,

$$g_1^*(d, \theta, \phi) = 1 - \left[ \frac{SS}{\gamma^*} (1 + e^{-\gamma^*/SC}) + \frac{SC}{\gamma^*} (1 - e^{-\gamma^*/SC}) \times \left( 1 - \frac{2SS}{\gamma^*} \right) \right],$$

$$g_2^*(d, \theta, \phi) = 1 - \left[ \frac{SC}{\gamma^*} (1 + e^{-\gamma^*/SS}) + \frac{SS}{\gamma^*} (1 - e^{-\gamma^*/SS}) \times \left( 1 - \frac{2SC}{\gamma^*} \right) \right], \quad (19)$$

$\gamma^* = \frac{d}{\tau_e^* v_F}$ ,  $v_F$  为费米速度.

### 4 纳米线总热导率

纳米线总热导率  $k_t$  为电子热导率  $k_e$  和声子热导率  $k_{\text{ph}}$  之和. 以上研究均为无限长纳米线热导率. 现考虑有限长纳米线的长度对热导率的影响, 引入 FS 模型, 得到考虑界面散射的有限长纳米线的热导率<sup>[27]</sup>:

$$k'_{\text{eff}} = \frac{k'_t}{1 + \frac{C_0 \cdot d}{l \cdot (d + C_0)}}, \quad (20)$$

其中  $k'_t$  为考虑界面散射的无限长纳米线总热导率, 为电子热导率  $k'_e$  和声子热导率  $k'_{\text{ph}}$  之和,  $C_0 = 0.45l_e(1 - p_e)$ ,  $p_e$  为电子表面反射系数,  $l$  为纳米线长度.

## 5 结果与讨论

### 5.1 无限长纳米线模拟周期长度的确定

本文所考察的纳米线的长度均在平均热波长 (Cu 约 0.28 nm, Ag 约 0.32 nm)<sup>[33]</sup> 的 10 倍以上, 不考虑量子效应的影响。

在用分子动力学模拟无限长纳米线时, 为了兼顾统计模拟系统内足够的粒子数和提高计算效率, 通常选取合适长度的纳米线单元, 设定周期性边界条件. 这个周期性纳米线单元的长度称为“周期长度”. 模拟中, 当周期长度增长到一定值, 计算得到的热导率趋于稳定时, 我们认为此周期长度是合适的 (模拟系统内的粒子数是足够的), 可以代表无限长纳米线. 为了确定无限长纳米线的模拟周期长度, 考察了不同周期长度下的 Cu, Ag 纳米线的声子热导率, Cu, Ag 分别取截面尺寸为 4.338 和 4.9032 nm, 如图 3 所示. 可以看出, 随着周期长度的增加, 纳米线声子热导率也随之增大, 说明此时模拟系统的粒子数不足; 通过增加粒子数可以解决该“有限尺寸效应”, 这与低维导热理论<sup>[21]</sup> 是相符的. 故而, 当纳米线周期长度增加到一定程度, 研究表明, 当 Cu, Ag 纳米线周期长度分别增加到 5.061 nm 和 5.7204 nm 后, 声子热导率逐渐趋于一稳定值, 也就意味着由计算周期长度产生的尺寸效应已基本消失, 表现出与物理实际相一致的结果. 所以, 针对无限长纳米线的后续计算, 周期长度取值均在这之上。

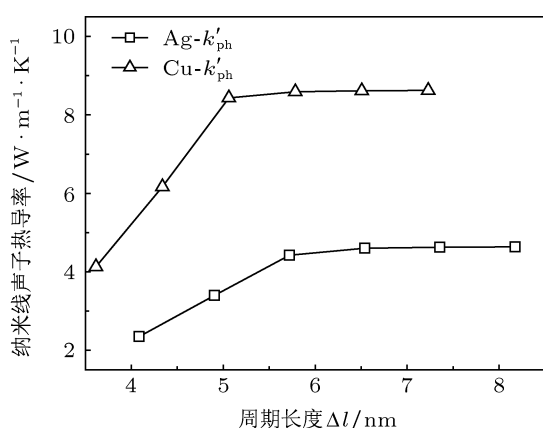


图 3 无限长纳米线声子热导率随模拟周期长度变化 ( $T = 300$  K)

### 5.2 截面尺寸的影响

在环境温度  $T = 300$  K 时, 分别对 Cu, Ag 无限长纳米线取模拟周期长度 5.784 nm 和 6.5376 nm, 改变截面尺寸, 考察其对电子热导率的影响. 纳米

线截面 ( $x, y$  方向) 采用壁面边界条件; 长度  $z$  方向为无限长, 采用周期性边界条件, 结果如图 4 所示. 可以看出, 考虑了晶界散射的声子、电子热导率比未考虑晶界散射的要低, 晶界散射不容忽视, 但晶界散射对电子热导率的作用较大. 此外, 纳米线声子、电子热导率均与截面尺寸相关, 截面尺寸越大, 声子热导率越大, 但是其增大的趋势变缓, 同时, 电子热导率近似呈线性增长. 分析认为, 相对于块材, 纳米线特征尺度减小, 结构的表面积与体积比显著增大, 边界散射增加, 致使声子、电子平均自由程下降, 声子、电子弛豫时间减小, 导致热阻增大, 进而热导率减小. 此外, 在相同截面尺寸下, Cu 的电子热导率比 Ag 要大, 这是由于 Ag 的电子平均自由程较 Cu 大, Ag 的电子热导率下降得较快。

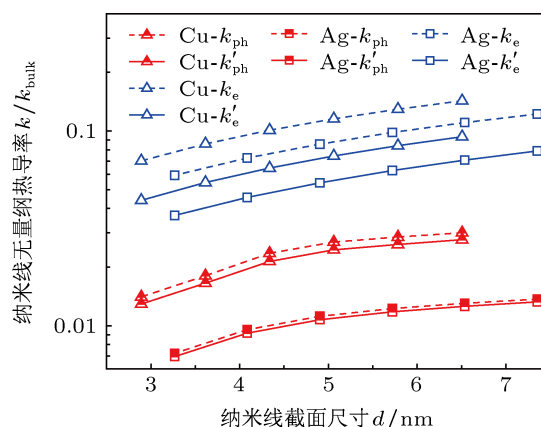


图 4 无限长纳米线无量纲声子、电子热导率随截面尺寸变化 ( $T = 300$  K)

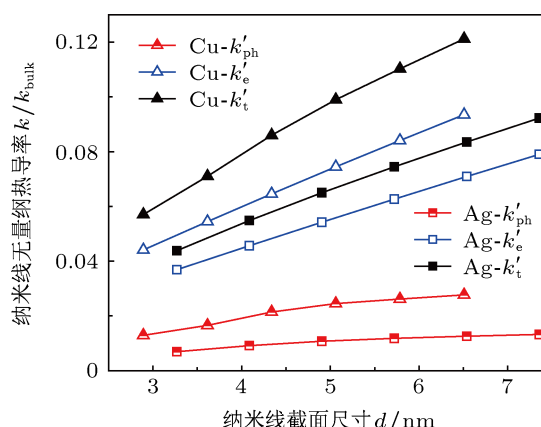


图 5 无限长纳米线无量纲声子、电子和总热导率随截面尺寸变化 ( $T = 300$  K)

考察总热导率随截面尺寸变化以及声子、电子热导率所占的比重, 如图 5 所示. 可见, Cu, Ag 纳米线热导率的变化规律相似, 其热导率仅达到块材的 20% 以内. 截面尺寸越大, 纳米线总热导率越大,

其中电子热导率占总热导率的 70%以上, 截面尺寸对电子导热影响更加明显. 虽然在纳米尺度下, 金属的电子热导率仍然占主导地位, 但是声子热导率占总热导率的 10%—30%, 其贡献已不容忽视, 且声子热导率占总热导率的份额随着截面尺度的减小逐渐增加.

### 5.3 有限长纳米线截面尺寸和长度的影响

以上分析针对的是无限长纳米线. 本节针对有限长纳米线开展分析. 首先考察有限长纳米线 (长度  $l$  为 20 nm) 热导率随着截面尺寸的变化, 如图 6 所示. 随着截面尺寸的增加, 纳米线总热导率逐渐增加, 但上升的趋势略有变缓.

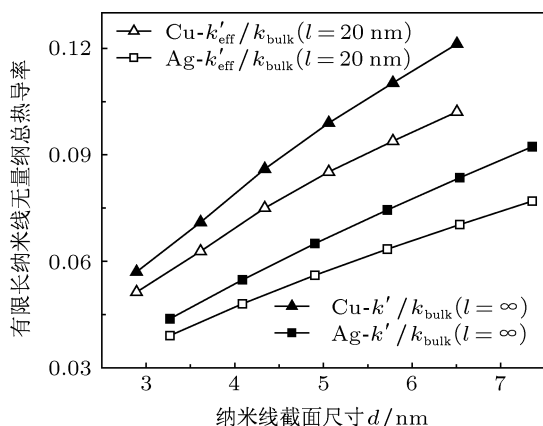


图 6 长度为 20 nm 的纳米线无量纲总热导率随截面尺寸变化 ( $T = 300$  K)

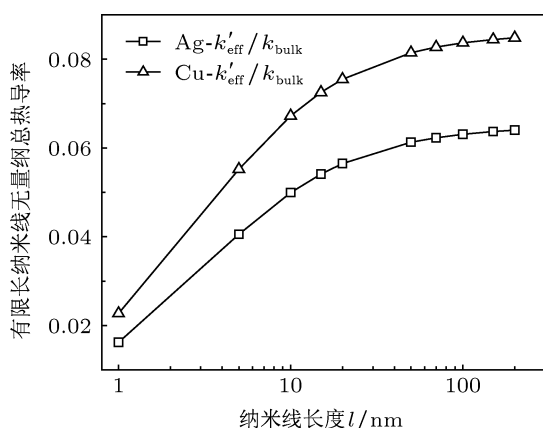


图 7 纳米线无量纲总热导率随长度的变化 ( $T = 300$  K)

进一步考察纳米线长度对热导率的影响, 针对截面尺寸分别为 4.338 nm 和 4.9032 nm 的 Cu, Ag 纳米线, 总热导率如图 7 所示. 可见, 随着纳米线长度的增加, 热导率逐渐增加, 当纳米线长度大

于 200 nm 时, 其热导率逐渐趋于一稳定值. 可以预测, 当纳米线大于 200 nm 时, 即可以看成是无限长纳米线.

### 5.4 温度的影响

图 8 给出了无限长纳米线 (截面尺寸 Cu 为 4.338 nm, Ag 为 4.9032 nm) 声子、电子和总热导率随温度的变化. 可见, 随着温度的升高, 纳米线热导率逐渐降低. 在高温情况下, 温度升高时, 微观粒子的无规则热运动加剧, 电子无规则热运动速度增大, 与晶格点阵碰撞频繁, 导致电子平均自由程缩短; 且高频高能量声子增多, 造成更多的声子间散射, 晶格对声子的散射强度增大, 从而限制了声子平均自由程. 从而电子、声子弛豫时间减小, 使得热阻增加, 故热导率降低. 同时, 随着温度的升高, 热导率受温度的影响逐渐减小.

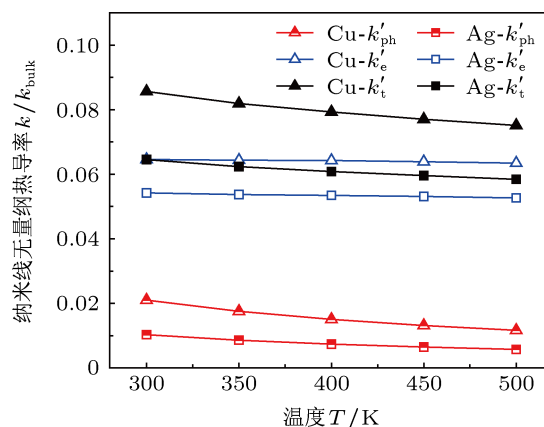


图 8 无限长纳米线无量纲声子、电子和总热导率随温度的变化

## 6 结论

本文针对 Cu, Ag 金属纳米线展开声子热导率和电子的热导率理论分析. 采用平衡分子动力学方法模拟了声子热导率, 并由 DMM 模型引入晶界热阻来修正声子热导率; 应用玻尔兹曼输运理论和 Wiedemann-Franz 定律计算了电子热导率, 并采用 MS 模型修正了晶界散射对电子热导率的作用. 最后分析了温度和尺寸对热导率的影响. 主要结论如下:

- 1) Cu, Ag 纳米线热导率的变化规律相似, 其热导率仅达到块材的 20% 以内;
- 2) 电子输运对金属纳米线的导热占主导地位, 而声子热导率的贡献也不容忽视, 占总热导率的 10%—30%; 截面尺寸对电子导热影响更加明显;

3) 晶界散射导致纳米线声子、电子及总热导率减小, 对电子热导率影响更为显著;

4) 有限长纳米线热导率随着长度的增加而增大, 但当长度大于 200 nm 时, 其热导率逐渐趋于

稳定值, 即可视为无限长; 纳米线总热导率随着温度的升高而降低, 随着截面尺寸的减小而减小, 但声子热导率所占份额有所增加.

- 
- [1] Stewart D A, Norris P M 2000 *Microscale Therm. Eng.* **4** 89
- [2] Lu X, Shen W Z, Chu J H 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 1542
- [3] Stojanovic N, Maithripala D H S, Berg J M, Holtz M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 075418
- [4] Wu D M 2007 *Fundamentals of Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) p5 (in Chinese) [吴代鸣 2007 固体物理基础 (北京: 高等教育出版社) 第 5 页]
- [5] Broido D A, Reinecke T L 2004 *Phys. Rev. B* **70** 081310
- [6] Glavin B A 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4318
- [7] Li D Y, Wu Y Y, Fan R, Yang P D, Majumdar A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3186
- [8] Zheng X J, Zhu L L, Zhou Y H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 242101
- [9] Wang T, Luo Z Y, Guo S S, Cen K F 2007 *J. Zhejiang Univ.* **41** 514 (in Chinese) [王涛, 骆仲决, 郭顺松, 岑可法 2007 浙江大学学报 **41** 514]
- [10] Nolas G S, Lyon H B, Cohn J L, Tritt T M, Slack G A 1997 *16th International Conference on Thermoelectrics*, University of Texas, August 26–29 1997 p321
- [11] Yang J, Morelli D T, Meisner G P, Chen W, Dyck J S, Uher C 2003 *Phys. Rev. B* **67** 165207
- [12] Nolas G S, Yang J, Takizawa H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5210
- [13] Ju S, Liang X 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 104307
- [14] Maiti A, Mahan G D, Pantelides S T 1997 *Solid State Commun.* **102** 517
- [15] Crocombette J, Gelebart L 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 083520
- [16] Schelling P K, Phillpot S R, Keblinski P 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 6082
- [17] Ziman J M 1960 *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids* (Oxford: Oxford University Press) pp460–469
- [18] Dames C, Chen G 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 682
- [19] Chen G 1998 *Phys. Rev. B* **57** 14960
- [20] Lu X, Shen W Z, Chu J H 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 1542
- [21] Doyama M, Kogure Y 1999 *Comp. Mater. Sci.* **14** 80
- [22] Patrick K S, Simon R P, Pawel K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 144306
- [23] Feng B, Li Z X, Zhang X 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 104315
- [24] Heino P, Ristolainen E 2003 *Microelectr. J.* **34** 773
- [25] Tritt T M 2004 *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications* (New York: Kluwer)
- [26] Swartz E T, Pohl R O 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 605
- [27] Maitrejean S, Gers R, Mourier T, Toffoli A, Passemard G 2006 *Microelectron. Eng.* **83** 2396
- [28] Fuchs K, Wills H H 1938 *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **34** 100
- [29] Sondheimer E H 1952 *Adv. Phys.* **1** 1
- [30] Chambers R G 1950 *Proc. R. Soc.* **202** 378
- [31] Yuan S P, Jiang P X 2006 *Int. J. Thermophys.* **27** 581
- [32] Lu X 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 094301
- [33] Ponomareva I, Srivastava D, Menon M 2007 *Nano Lett.* **7** 1155

# Thermal conductivities of metallic nanowires with considering surface and grain boundary scattering\*

Li Jing<sup>1)</sup> Feng Yan-Hui<sup>1)†</sup> Zhang Xin-Xin<sup>1)</sup> Huang Cong-Liang<sup>1)</sup> Yang Mu<sup>2)</sup>

1) (School of Mechanical 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 4 January 2013; revised manuscript received 5 June 2013)

## Abstract

The contributions of phonon and electron transport to the thermal conductivities of Cu and Ag nanowires are studied theoretically. The effects of surface and grain boundary scatterings are involved. The embedded atom method is employed to express the interatomic potential of nanowires. While the molecular dynamic simulation and Green-Kubo formulation are used to obtain the lattice thermal conductivity, a model derived from Boltzmann transport equation and the Wiedemann-Franz relation are used to calculate electronic thermal conductivity. In addition, diffuse mismatch model is used to calculate thermal resistance of grain boundary to modify the lattice thermal conductivity, meanwhile, Mayadas-Shatzkes model is used to consider the influence of grain boundary scattering on the electronic thermal conductivity. By coupling the lattice and electronic thermal conductivity, the effective thermal conductivity of nanowire is obtained. On this base, the influences of size and temperature are analyzed. It turns out that Cu and Ag nanowires have a similar tendency in the thermal conductivity. The contribution of electron transport to the thermal conductivity of nanowire is dominated, but the contribution of phonon transport cannot be ignored on the nanoscale. The thermal conductivity of nanowire decreases due to the grain boundary scattering. And it decreases with temperature increasing or size decreasing. The contribution of phonon transport becomes more important in the case of smaller size.

**Keywords:** nanowire, thermal conductivity, surface scattering, grain boundary scattering

**PACS:** 65.80.-g, 44.10.+i, 31.15.xv

**DOI:** 10.7498/aps.62.186501

\* Project supported by National Basic Research Program of China(Grant No. 2012CB720404), Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50836001) and Fundamental Research Funds for the Central Universities, China(Grant No. FRF-AS-12-002, FRF-TP-11-001B).

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