

中国工程热物理学会

Chinese Society of Engineering Thermophysics

2023 年度传热传质学术年会 论文集

微小尺度传热分册

中国工程热物理学会

2023·北京

铜/碳化硼/金刚石复合材料的热特性模拟

崔帅¹, 孙方远^{1*}, 冯妍卉^{1*}

(1.北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 10083)

(Tel: 010-62332711, Email: sunfangyuan@ustb.edu.cn, yhfeng@me.ustb.edu.cn)

摘要: 采用分子动力学模拟, 分析了碳化硼的(010)晶向、层数及界面粗糙度对铜/碳化硼/金刚石复合材料中界面热导(ITC)的影响。结果表明, 引入碳化硼的(010)晶向改性层, 界面热导(ITC)显著提高; 并且, 在这个晶体方向上, 界面热导随碳化硼层数的增加先上升后下降, 碳化硼改性层为3层(厚度约为2 nm)时, 界面热导达到了 $286.52 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, 是无改性铜/金刚石界面热导的14.1倍; 构建了三维正弦粗糙界面, 发现粗糙界面可以进一步提高热传输效率。

关键词: 界面热导 分子动力学模拟 层数 粗糙度

0 前言

随着信息与光电技术的快速发展, 电子器件的小型化, 集成化和功率化越来越高^[1], 这将引起电子器件温度的升高, 导致对高效散热材料的需求越来越大, 并对散热设备的稳定性和使用寿命提出了更高的要求^[2], 因此迫切需要高导热性能的电子封装材料来支撑信息技术工业的发展。金刚石具有很高的热导率($2\times 10^3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)和低的热膨胀系数(1.0×10^{-6})^[3], 理论上铜和金刚石的导热性能很好, 但是由于铜和金刚石之间的化学润湿性很差, 因此界面结合不好, 难以形成较强的化学结合^[4]。同时, 铜与金刚石的热载流子不同, 金刚石纯依靠声子传热, 而铜以电子为主传热, 从而导致界面处仅依靠声子传热, 并且铜的德拜温度(325K)远低于金刚石的德拜温度(2200K), 因此界面热阻已经成为限制其复合材料传热的主要因素。

为解决上述问题, 研究者主要通过金刚石表面金属化或铜基体合金化方法在铜和金刚石之间加入碳化物改性层, 连接金刚石与铜基体, 改善界面结合状态, 从而改善界面导热^[5]。Wan^[6]等采用磁控溅射法, 在金刚石表面沉积 65~950 nm 的金属钛, 界面层形成碳化钛, 结果表明, 当碳化钛层厚度为 220 nm 时, 复合材料的热导率最高值为 $811 \text{ W/}(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Xie^[7]等通过将铜基体铬合金化的方法增强了金刚石/铜复合材料的导热性能, 当铬含量达到 0.5wt%时, 复合材料的导热系数可达 $696 \text{ W/}(\text{m}\cdot\text{K})$ 。与此同时, 也有人通过调整界面形状来提升界面热导, Termentzidis^[8]等使用 MD 模拟, 人工构建了具有大声学差异的复合材料结构, 通过改变界面形态(随机、三角形、正方形和波浪形)获得不同界面状态下的界面热导, 结果表明当界面呈波浪形时, 界面热导最大。Wu^[9]等人蚀刻金刚石表面以形成锯齿状结构, 这增加了界面接触面积, 并使铜/金刚石复合材料界面热导提高了 125.3%。由此可见, 碳化物改性层和界面粗糙度的增加对界面热导有很大的改善作用。

本文以碳化硼作为铜/金刚石的改性层，研究了碳化硼的（010）晶向和厚度对复合材料界面热导的影响，其次，构建了具有不同粗糙度尺寸（振幅 A ）和起伏数量（角频率 ω ）的 3D 粗糙度模型，计算了不同粗糙度的界面实际面积和面积比，并使用 MD 模拟计算了具有不同粗糙度的铜/碳化硼/金刚石的界面热导。

1 模拟方法和步骤

金刚石的晶体结构是晶格常数为 0.357 nm 的金刚石结构；铜的晶体结构是晶格常数为 0.362 nm 的面心立方结构；碳化硼的晶体结构采用正交后的晶格结构，如图 1 所示，其中黄色的是硼原子，蓝色的是碳原子，具体的晶体尺寸如表 1 所示。

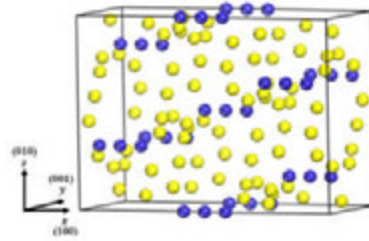


图 1 碳化硼三维图

表 1 晶体尺寸图

晶体类型	x (nm)	y (nm)	z (nm)
Cu	0.357	0.357	0.357
Diamond	0.362	0.362	0.362
B ₄ C	1.181	0.682	1.655

采用非平衡态分子动力学（Non-equilibrium molecular dynamics, NEMD）**错误!未找到引用源。**模拟进行计算，采用嵌入原子法（EAM）势函数^[11]来描述铜-铜相互作用， Tersoff 势函数^[12]来描述金刚石结构晶体的相互作用，采用 BNC.tersoff 势函数^[13]来描述碳化硼晶体内部的相互作用，剩余晶体之间均采用 L-J 势函数^[14]。三个方向上均使用周期性边界条件，首先，NVT 系综（恒定温度和恒定体积）用于在 300 K 下平衡 1 ns，时间步长为 0.5 fs。在实现平衡结构之后，在 z 方向的两端固定两个 0.5 nm 厚的层以稳定系统。然后，使用 NVE 系综下继续平衡 1 ns。在随后的 NEMD 过程中，选择固定原子附近 0.5 nm 内的原子作为热源和冷源。使用 LanITCevin 恒温器，将热源和冷源的温度分别设置为 380 K 和 220 K，以建立温度梯度。NEMD 过程运行 2.5 ns，前 0.5 ns 用于使系统达到稳定状态，后 2 ns 数据用来获得计算界面热导的热流和温度分布，热源释放的能量和冷源的吸收能量如图 2 所示，通过拟合这两条曲线来计算热流 (q)，随后根据傅立叶定律计算界面热导 (ITC)。

$$ITC = \frac{q}{A \cdot \Delta T} \quad (1)$$

式中， ITC 为界面热导 ($\text{MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)， A 是界面的横截面积 (m^2)， ΔT 是界面附近的温度降 (K)。

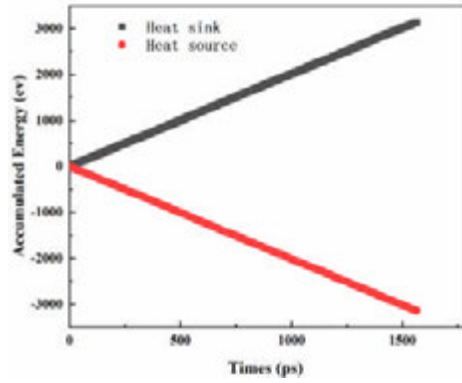


图2 热源和冷源的累积能量

本文建立了三种结构模型，铜和金刚石晶体方向均采用(001)作为Z轴上的传热方向，碳化硼晶体方向采用最薄的(010)方向作为Z轴上的传热方向，无改性层碳化硼的结构如图3(a)和(b)，尺寸为 $36 \times 64 \times 147 \text{ \AA}^3$ 。

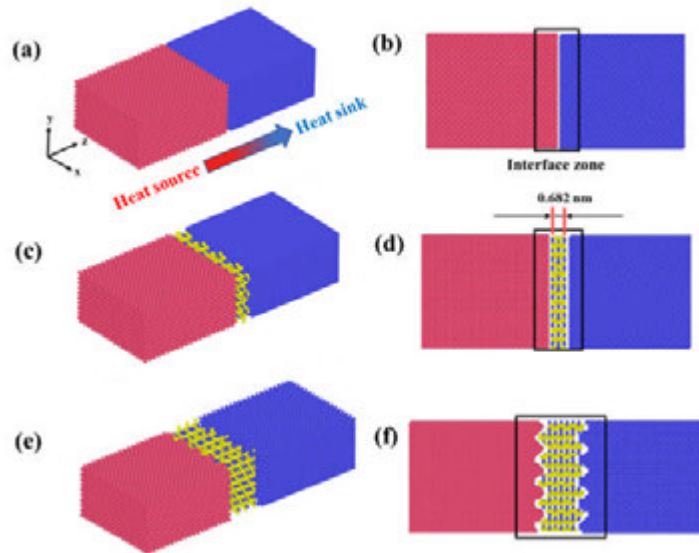


图3 模拟结构图. (a)铜/金刚石(立体图); (b) 铜/金刚石(平面图); (c)一层碳化硼改性层(立体图); (d)一层碳化硼改性层 (平面图); (e)粗糙界面(3D, $A=3\text{ \AA}$, $\omega=5$) 立体图; (f) 粗糙界面(3D, $A=3\text{ \AA}$, $\omega=5$) 平面图

含有一层碳化硼的复合结构如图3(c)和(d)所示，尺寸为 $36 \times 64 \times 156 \text{ \AA}^3$ ，通过改变改性层碳化硼的层数(1-5)，得到不同厚度碳化硼改性层的铜/碳化硼/金刚石结构模型。

我们对碳化硼层数为3的复合结构构建了具有不同粗糙度尺寸和起伏数量的粗糙度模型，保证改性层厚度不变的前提下，通过改变正弦函数的振幅(A ，表示界面波动的高度，单位为 $\text{\AA}$)和角频率(ω ，表示界面起伏的次数，单位为 $1/\text{\AA}$)，我们对铜和碳化硼改性层之间的界面以及碳化硼改性层和金刚石之间的界面，构建了相同的粗糙结构，方程(2)所示，振幅控制界面波动的大小，角频率控制界面波动次数。

$$Z_{3D} = A \cdot \sin\left(\omega \cdot x \cdot \frac{\pi}{32}\right) \cdot \sin\left(\omega \cdot y \cdot \frac{\pi}{18}\right) \quad (2)$$

图三 (e) 和 (f) 显示了粗糙界面 (3D, $A=3\text{\AA}$, $\omega=5$) 的复合结构图, 我们对三层碳化硼改性层的复合材料创建了两类类型的表面: 振幅和角频率变化 (3D 结构, 沿三个方向的界面波动); 当 A 从 1 变到 5 时, $\omega=3$ 保持不变, 当 ω 从 1 变为 5 时, $A=3$ 保持不变。图 4 (a) 显示了粗糙界面 (3D, $A=5\text{\AA}$, $\omega=3$) 的铜中间界面, 图 4 (b) 显示了粗糙界面 (3D, $A=5\text{\AA}$, $\omega=3$) 的中间界面波动结构。

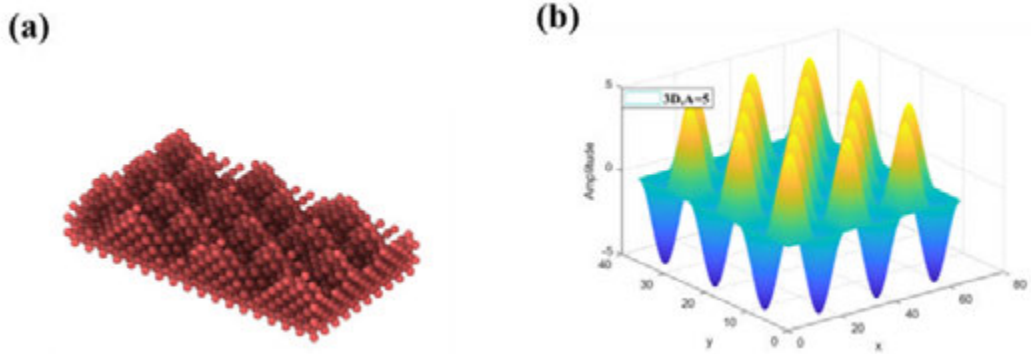


图 4 粗糙界面(3D, $A=5\text{\AA}$, $\omega=3$) (a)铜的中间界面图; (b)中间界面波动图

2 结构和讨论

2.1 碳化硼层数对界面热导的影响

图 5 中显示了不同碳化硼层数的稳态温度图, 最明显的特征是无碳化硼改性层时, 在铜/金刚石界面处存在很大的界面温差, 达到了 152.43K , 这意味着存在显著的界面热阻 (ITC 的倒数), 这限制了界面之间的热传递。然而, 当加入一层碳化硼时, 铜和金刚石之间的界面温差显著降低到 132.42K , 继续增加碳化硼的层数, 图 5 中显示, 界面温差随层数的增加先下降后升高, 最低降到了 118.06K , 对于冷热端定温, 此时界面热阻最小。

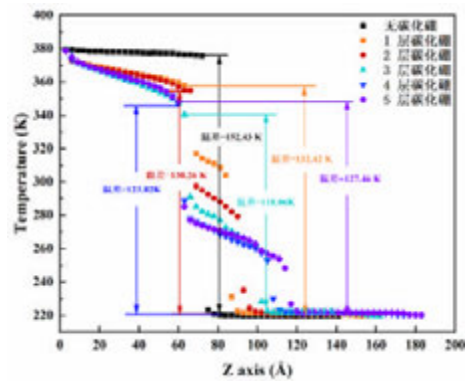


图 5 不同碳化硼层数的稳态温度图

同时, 图 6 为计算所得界面热导与碳化硼厚度的关系图, 可见随着碳化硼界面层厚度的增加, 复合材料的界面热导呈现先上升后下降的趋势, 这是因为随着碳化硼厚度的增加, 界面相互作用增强, 有利于改善界面热导; 但碳化硼本征热阻的影响也随之增加,

导致复合材料的界面热导下降，两者形成竞争关系。因此，当界面层的层数少于 3 时，界面相互作用的影响占主导地位，界面热导呈现上升趋势；当层数进一步增加时，碳化硼本征热阻占主导地位，呈现下降趋势；当碳化硼界面层厚度为 3 层时，铜/碳化硼/金刚石复合材料的界面热导最佳。因此，在探索后面粗糙度影响的模拟中，将以涂覆 3 层碳化硼界面层的复合材料作为研究对象。

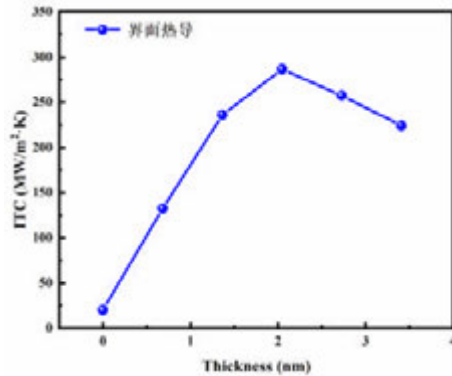


图 6 铜与金刚石之间界面热导和碳化硼厚度的关系图

2.2 界面粗糙度对界面热导的影响

2.2.1 模拟的温度分布

图 7 显示了不同界面结构稳态温度图，从图中可以看出，随着角频率或者振幅的增加，铜和金刚石的界面温差在减小。铜和金刚石的界面温差数值如图 8，当界面为平面界面时，铜和金刚石的界面温差为 118.06K，然而，当界面粗糙度变得凹凸不平时，与平面界面相比，温度间隙开始减小，温度间隙随着界面波动幅度和角频率的增加均逐渐减小，在振幅 $A=3$ 时， $\omega=5$ 下界面温差最低为 101.3K；在角频率 $\omega=3$ 时， $A=5$ 下界面温差最低为 106.4K。

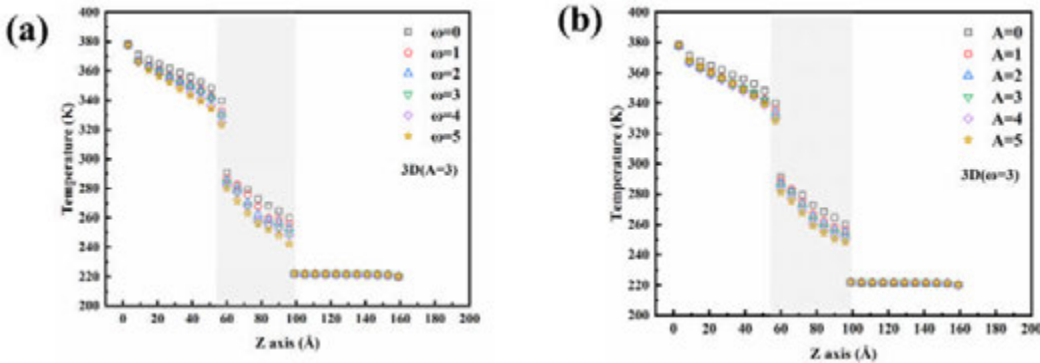


图 7 不同界面结构的稳态温度分布图. (a)3D($A=3$)下的角频率波动；(b)3D($\omega=3$)下的振幅波动

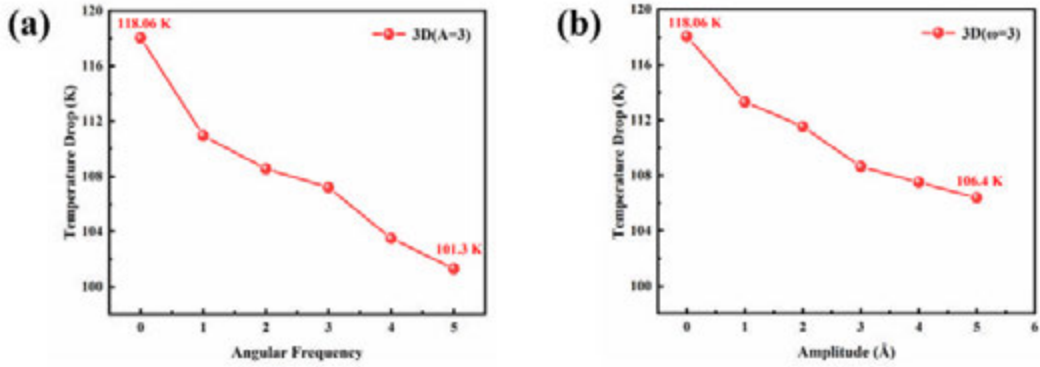


图 8 铜和金刚石界面温差. (a)3D($A=3$)下的角频率波动; (b)3D($\omega=3$)下的振幅波动

2.2.2 声子态密度和重叠能

为了进一步说明界面粗糙度对界面热导的增强作用，我们研究了不同界面结构下铜 (Cu)，碳化硼 (B_4C)，金刚石 (Diamond) 的声子态密度 (phonon densities of states)^[15]。声子态密度通常用于描述声子之间的相互作用和分析界面上的热输运行行为，这可以通过原子速度自相关函数 (VACF) 的傅立叶变换^[16]获得；声子态密度由以下等式使用：

$$D_{\alpha}(\omega) = \int_0^{\tau} \langle v_{\alpha}(0) \cdot v_{\alpha}(t) \rangle \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (3)$$

其中 ω 是频率， α 是热通量的方向 ($\alpha=x, y, z$)， $v_{\alpha}(0) \cdot v_{\alpha}(t)$ 是沿 z 方向的 VACF， $\langle \rangle$ 表示时间平均值， τ 表示 VACF 的总计算时间。

铜/金刚石平坦界面处的声子态密度有显著差异，如图 9 中显示了铜/金刚石和三层碳化硼的铜/碳化硼/金刚石平坦界面处的声子态密度，我们发现，无改性层时，金刚石的最大频率约为 60 THz，在 ~ 42 THz 的频率下显示峰值，这与铜在 ~ 15 THz 的截止频率下的峰值非常不同，这种显著的差异说明铜/金刚石是高度不匹配的，此外，在整个频率范围内，铜和金刚石在小于 15THz 的频率下重叠，金刚石的声子态密度在该区域中非常低，有限的声子态重叠表明铜和金刚石之间的振动耦合非常弱，这阻碍了铜/金刚石平坦界面的热传输。然而，我们加入三层碳化硼改性层后，两者的声子谱开始发生明显变化，铜的声子态密度整体向右移动，同时两个峰的峰值下降；金刚石的峰值也同样降低，同时，在 0-15THz 的范围内逐渐增大，这表明加入碳化硼后铜和金刚石的重叠区域变大，有助于热传输。

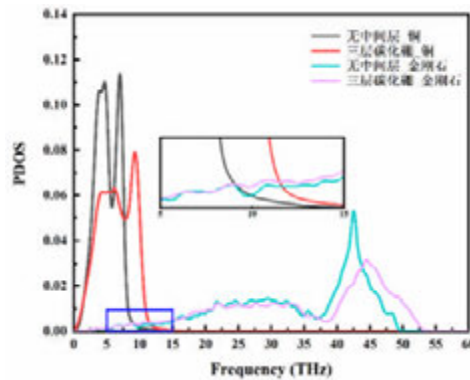


图9 有无改性层下的铜和金刚石的声子态密度

图10显示了不同粗糙度下铜的声子态密度，我们发现，在3D结构下，随着界面粗糙度的加深（振幅或角频率的增加），铜声子态密度的峰值逐渐减小，但整个声子谱开始变宽，表明铜的声子态密度谱在靠近金刚石的声子态密度谱。

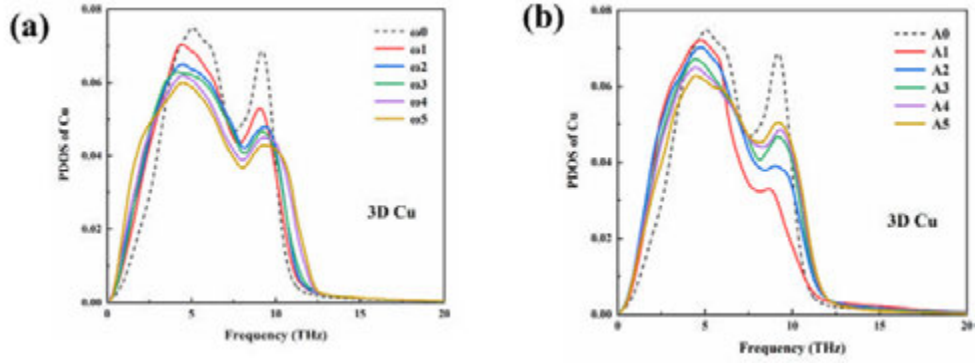


图10 不同粗糙度下铜的声子态密度. (a)3D($A=3$)下的角频率波动; (b)3D($\omega=3$)下的振幅波动

图11显示了不同粗糙度下金刚石的声子态密度，我们发现，在3D结构下，随着界面粗糙度的加深（振幅或角频率的增加），金刚石声子态密度的峰值在约45THz处开始减小，并在0-25THz范围内随着粗糙度的增加逐渐增大，表明更多的高频声子转变为低频声子，这样，进一步增加了铜和金刚石两者在低频范围内的重叠区域。

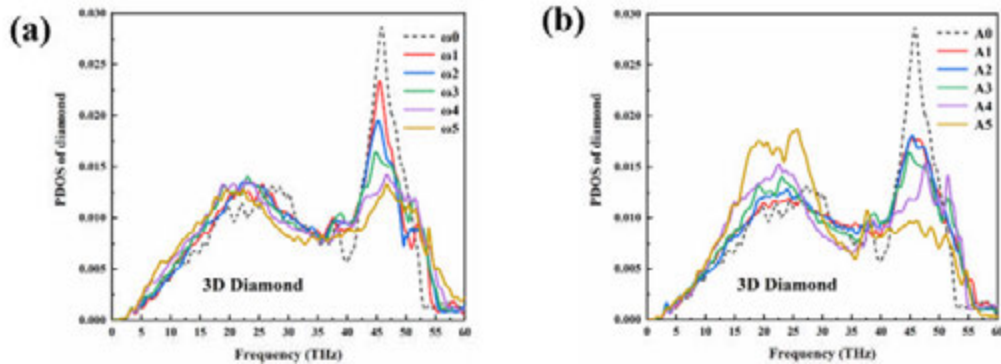


图11 不同粗糙度下金刚石的声子态密度. (a)3D($A=3$)下的角频率波动; (b)3D($\omega=3$)下的振幅波动

图12显示了改性层碳化硼的声子态密度，我们发现，在3D结构下，随着界面粗糙度的加深（振幅或角频率的增加），碳化硼声子态密度的峰值在约10THz和20THz处开始减小，并且两个峰越来越不明显，并在0-35THz范围内随着粗糙度的增加逐渐变宽，表明碳化硼的声子谱向两边延申，这样，进一步增加了铜和碳化硼以及碳化硼和金刚石之间声子态谱的重叠区域，有助于增强界面热导。

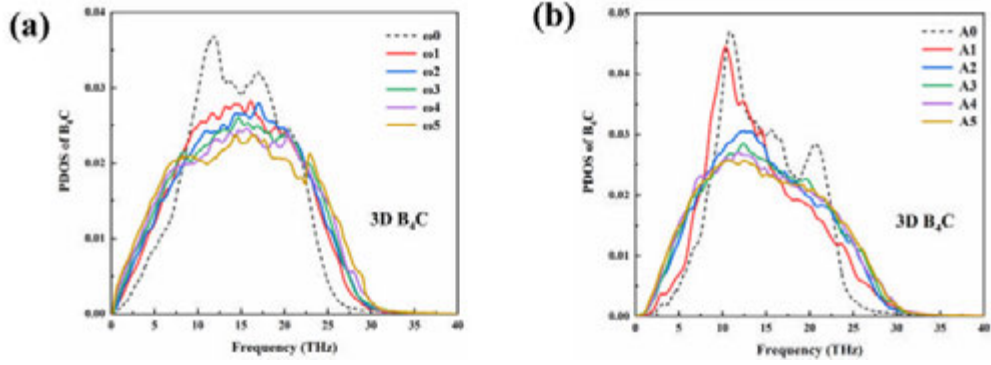


图 12 不同粗糙度下碳化硼的声子态密度. (a)3D($A=3$)下的角频率波动; (b)3D($\omega=3$)下的振幅波动

由于界面粗糙度可以改善界面热导, 因此我们以 3D($A=5$, $\omega=3$) 的复合材料为例, 如图 13 所示, 我们以 5 Å 为基础, 对铜一侧取了四个长度均为 5 Å 的 a, b, c, d 四个区域, 对碳化硼取了六个长度均为 5 Å 的 a, b, c, d, e, f 六个区域, 对金刚石取了四个长度均为 5 Å 的 a, b, c, d 四个区域, 计算了他们的声子态密度。

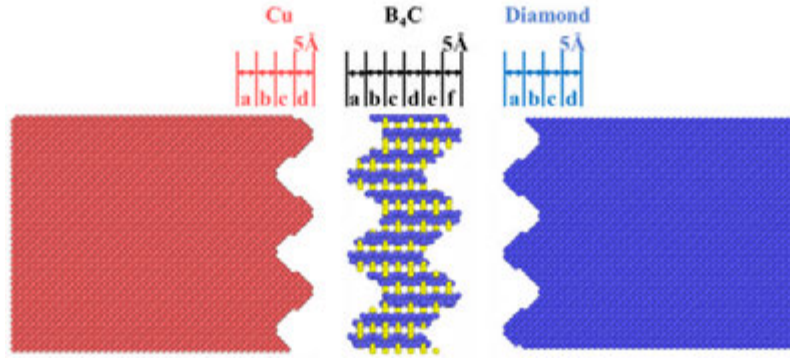


图 13 计算区域图

如图 14 所示, 对于铜, 区域从 $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$, 对应声子态密度的峰值逐渐变低, 并且更宽, d 区域达到了最宽, 对于金刚石, 我们发现当金刚石的区域从 $d \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a$, 峰值逐渐变低, 并且在 0-25THz 的范围内逐渐增大, 这表明, 对于铜和金刚石而言, 越接近界面, 他们的重叠区域越大。对于碳化硼, 在图 14(c)和图 14(d)中, 由于碳化硼中的 c 和 d 区域均是平滑的内部结构, 所以二者相差不大, 他们的峰值也是最大的, 在图 14(c)中, 当区域从 $c \rightarrow b \rightarrow a$, 即区域越来越靠近界面, 碳化硼的两个峰值变低, 并且更宽; 同理在图 14(d)中, 区域从 $d \rightarrow e \rightarrow f$, 峰值也是变低, 并且更宽。这证明了越接近界面处, 他们的声子态密度图表现的越好, 这些趋势都说明界面粗糙度的改变有助于增强界面热导。

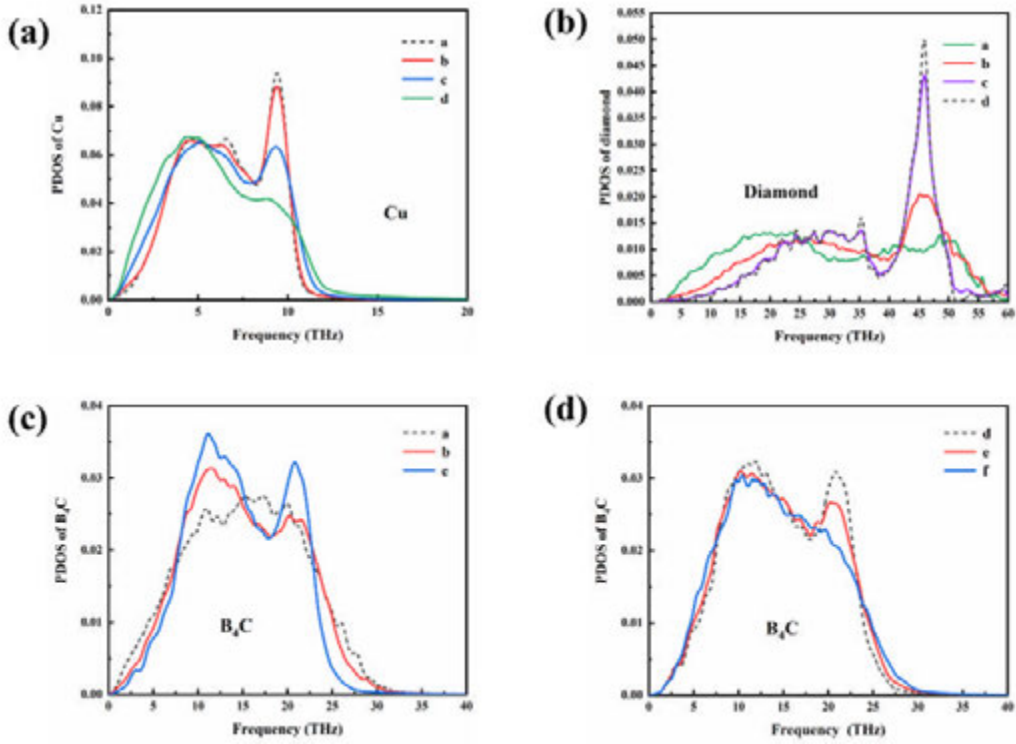


图 14 长度为 5 Å 不同区域的声子态密度. (a)铜(a,b,c,d); (b)金刚石(a,b,c,d); (c)碳化硼(a,b,c); (d)碳化硼(d,e,f)

进一步，为了定量评估不同界面结构对界面热导的影响以及不同原子之间的振动匹配度，我们计算了铜和碳化硼之间以及碳化硼和金刚石之间的重叠能，通过使用以下等式计算重叠能量^[17]:

$$E_{overlap} = \int g_0(\omega) \frac{h\omega}{\exp\left(\frac{h\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega \quad (4)$$

其中 $g_0(\omega)$ 是声子态密度的重叠区域， h 是普朗克常数， ω 是频率， $\exp\left(\frac{h\omega}{k_B}\right) - 1$ 是玻尔兹曼分布， k_B 是玻尔兹曼常数， T 是绝对温度，重叠能量越大，两个原子之间的振动就越和谐，也就越有利于能量的传递。

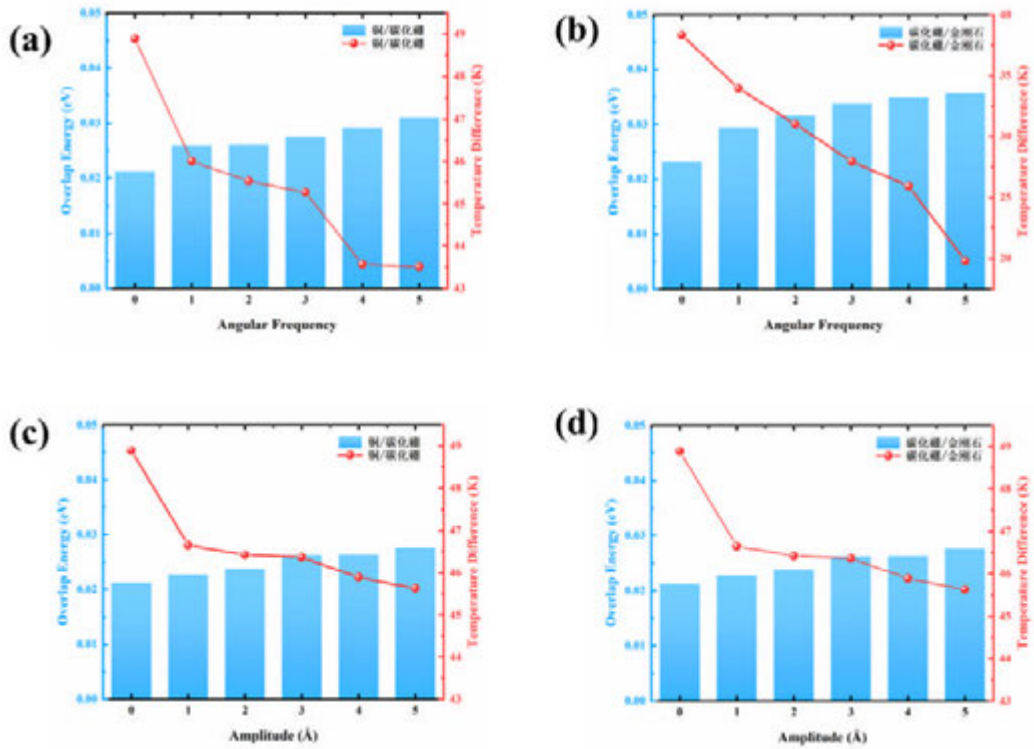


图 15 不同界面结构中重叠能和界面温差. (a)铜/碳化硼（角频率变化）；(b)碳化硼/金刚石(角频率变化)；(c) 铜/碳化硼(振幅变化)；(d) 碳化硼/金刚石(振幅变化)

图 15 展示了不同界面结构中重叠能和界面温差，不管是铜和碳化硼之间，还是碳化硼和金刚石之间，重叠能量均随着振幅或角频率的增加而逐渐增加，并且与之对应的界面温差逐渐降低，具有很好的一致性。这证明：首先，随着界面波动的增加，铜和金刚石与碳化硼的不相容性逐渐降低，进一步促进声子耦合，界面温差降低，从而提高界面热导。考虑到声子波长与界面粗糙度之间的关系，当界面变的粗糙，声子不再将界面视为平面，声子散射不再相干，通过界面的热流由真实界面面积控制，这种情况与平面界面下的投影面积不同，因此在粗糙界面下的界面热导大于平面界面。

2.2.3 实际界面接触面积和界面热导

为了进一步分析粗糙度对界面热导的影响，我们采用二重积分计算了不同界面结构变化时的实际面积和面积比，如图 16 所示。随着角频率或者振幅的增加，界面实际面积迅速增长，面积比也是一样。

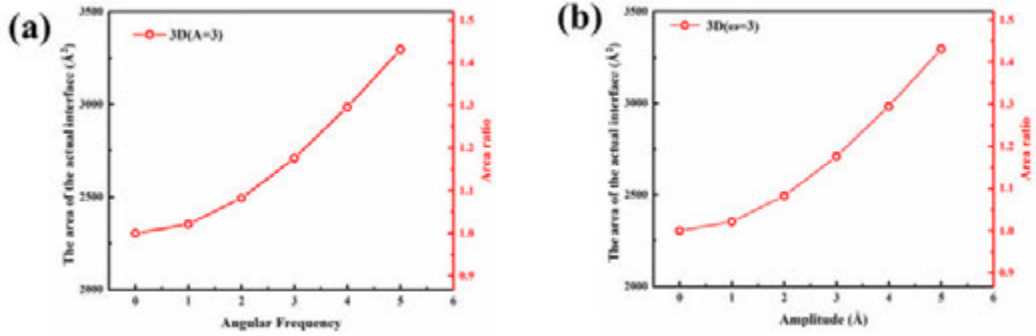


图 16 不同界面结构的实际面积和面积比. (a)角频率变化; (b)振幅变化

此外，我们计算了不同界面结构（界面面积）下铜和金刚石之间的界面热导，如图 17 所示。对于图 17 (a)，其中振幅 $A=3$ 时，从平滑到角频率 $\omega=1$ ，界面热导显著提高，是原来的 1.3 倍，当 $\omega=5$ 时，面积比达到最大值（约为 1.43），界面热导更是达到了 406.1 $\text{MW/m}^2 \cdot \text{K}$ ，约为平滑的 1.42 倍。对于图 17 (b)，当角频率 $\omega=3$ 时，同理从平滑到振幅 $A=1$ ，界面热导是原来的 1.24 倍，当振幅 $A=5$ 时，面积比达到最大值（约为 1.43），界面热导达到了 395.6 $\text{MW/m}^2 \cdot \text{K}$ ，约为平滑的 1.38 倍。总体而言，角频率增加或者振幅的增加，这些变化最终将影响界面的实际接触面积，最终导致界面热导都会增加。但是，我们发现界面热导增加的越来越慢，说明界面热导存在一个饱和值。其实，随着角频率增加或者振幅的增加，铜和碳化硼以及碳化硼和金刚石之间的重叠能增加，声子耦合增强，促使铜和碳化硼之间的界面热导 $ITC_{\text{Cu-Inter}}$ 以及碳化硼和金刚石之间的界面热导 $ITC_{\text{Inter-Dia}}$ 增加，而碳化硼改性层的厚度没变，即 $\frac{d}{k}$ 不变，对于公式(5)，进而铜和金刚石之间的界面热导 $ITC_{\text{Cu-Inter-Dia}}$ 增强。

$$\frac{1}{ITC_{\text{Cu-Inter-Dia}}} = \frac{1}{ITC_{\text{Cu-Inter}}} + \frac{d}{k} + \frac{1}{ITC_{\text{Inter-Dia}}} \quad (5)$$

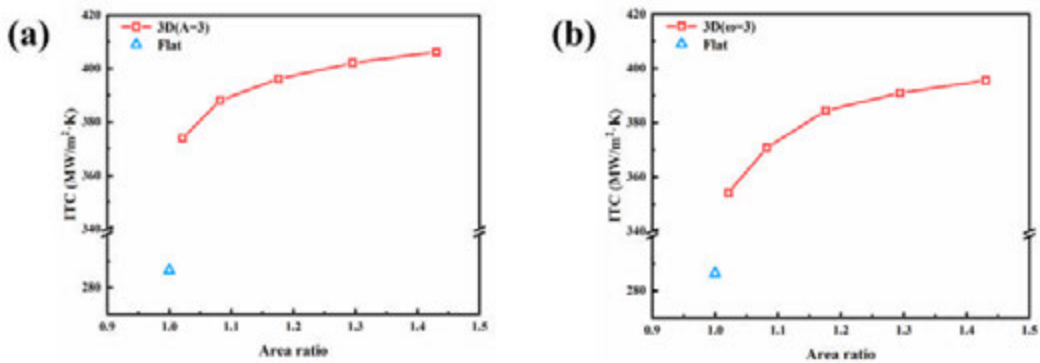


图 17 不同界面结构的界面热导. (a)角频率变化; (b)振幅变化

2.2.4 声子参与率

3 结 论

本文通过分子动力学软件包 (LAMMPS) 对铜/碳化硼/金刚石界面的热输运能力进行了模拟计算及分析, 得到了以下结论:

1) 我们研究了碳化硼厚度对界面热导的影响, 可见随着碳化硼界面层厚度的增加, 复合材料的界面热导呈现先上升后下降的趋势, 当碳化硼界面层厚度约为 2nm (3 层) 时, 铜 / 碳化硼 / 金刚石复合材料的界面热导最佳。

2) 我们还研究了界面粗糙度对铜/碳化硼/金刚石界面处界面传热的影响以及由此产生的界面热导增强, 我们认为, 正是声子反射位点和界面面积的增加促进了界面热输运, 设计了三维结构中不同类型的界面起伏模式, 通过 MD 模拟研究了界面热传输。首先, 声子态密度谱表明, 在粗糙的铜/碳化硼/金刚石界面上, 铜和碳化硼的声子谱向两边扩展, 金刚石的声子谱中高频声子可以转换为低频声子, 这都有利于声子之间的耦合, 并且, 界面的实际面积随着粗糙度的增加而增加, 界面粗糙结构中的界面热导与界面的实际面积有关, 此时, 通过界面的热流由实际界面面积控制, 并且传热通道的增加增强了界面热导, 但是发现界面热导随着面积比的增加越来越慢, 说明存在一个饱和值。

参考文献 (五号字)

- [1] ITCrier D A. The innovation curve [Moore's law in semiconductor industry] [J]. Computer, 2006, 39(2): 8-10.
- [2] Xie Z, ITCuo H, ZhanITC X, et al. Corrosion behavior of pressure infiltration diamond/Cu composites in neutral salt spray [J]. Materials, 2020, 13(8): 1847.1-1847.11.
- [3] Yoshida K, MoriITCami H. Thermal properties of diamond/copper composite material [J]. Microelectronics Reliability, 2004, 44(2): 303-308.
- [4] Yuan M, Tan Z, Fan ITC, et al. Theoretical modellinITC for interface desiITCn and thermal conductivity prediction in diamond/Cu composites [J]. Diamond and Related Materials, 2018, 81: 38-44.
- [5] WanITC F, Chu K, Li Y B, et al. Enhanced interfacial bondinITC and mechanical properties of ITCraphene/Cu composites: Amatrix-alloyinITC method [J]. Physica Status Solidi A, 2018, 215(18): 1800101-1800108.
- [6] WanITC L, Li J, Catalano M, et al. Enhanced thermal conductivity in Cu/diamond composites by tailorinITC the thickness of interfacial TiC layer [J]. Composites Part A: Applied Science and ManufacturinITC, 2018, 113: 76-82.
- [7] Xie Z, ITCuo H, ZhanITC X, et al. TailorinITC the thermal and mechanical properties of diamond/Cu composites by interface reITCulation of Cr alloyinITC [J]. Diamond and Related Materials, 2021, 114: 1083091-1083098.
- [8] Termentzidis K, Merabia S, Chantrenne, et al. Cross-plane thermal conductivity of superlattices with rouITCh interfaces usinITC equilibrium and non-equilibrium molecular dynamics [J]. Heat Mass Transfer, 2011, 54: 2014-2020.
- [9] Wu X, Li L, ZhanITC W, et al. Effect of surface rouITCheninITC on the interfacial thermal conductance of diamond/copper composites [J]. Diamond Relat Mater, 2019, 98: 107467.

- [10] Ikeshoji T, Hafskjold B. Non-equilibrium molecular dynamics calculation of heat conduction in liquid and throuITCh liquid-ITCas interface [J]. Mol Phys, 1994, 81(2): 251.
- [11] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S. Embedded-atom-method Functions for the Fcc Metals Cu, AITC, Au, Ni, Pd, Pt, and Their Alloys [J]. Physical Review B, 1986, 33(12): 7983–7991.
- [12] HunITC S W, Hu S, Shiomi J. Spectral control of thermal boundary conductance between copper and carbon crystals by self-assembled monolayers [J]. ACS Applied Electronic Materials, 2019, 1(12): 2594-2601.
- [13] Kınacı A, Haskins J B, Sevik C, et al. Thermal conductivity of BN-C nanostructures [J]. Physics Review B, 2012, 86: 115410.
- [14] WanITC X, WanITC X, WanITC Z, et al. EnhancinITC mechanism of interfacial metal element on the thermal transport across Cu-ITCraphene interfaces revealed by molecular dynamics simulations [J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 1014311-1014327.
- [15] FenITC D L, FenITC Y H, Liu Y Z, et al. Thermal conductivity of a 2D covalent orITCanic framework and its enhancement usinITC fullerene 3D self-assembly: A molecular dynamics simulation [J]. Phys Chem C, 2020, 124(15): 8386.
- [16] Dickey J M, Paskin A. Computer simulation of the lattice dynamics of solids [J]. Phys Rev, 1969, 188(3): 1407.
- [17] ZhanITC X, JianITC J. Thermal Conductivity of Zeolitic Imidazolate Framework-8: A Molecular Simulation Study [J]. Phys Chem C, 2013, 117: 18441–18447.

动压气体轴承微间隙粘性热耗散特性的跨尺度研究

蒋玉龙^{1,2*}, 杲东彦¹, 许波², 陈振乾²

(¹江苏开放大学 建筑工程学院, 南京 210036,

²东南大学 能源与环境学院, 南京 210096)

(Tel:18251898639, Email: jiangyl@jsou.edu.cn)

摘要: 动压气体轴承作为一类重要的旋转机械支撑元件, 广泛应用于航空航天领域高速负载设备场景。运行时, 该轴承微间隙具有强剪切、变截面、跨尺度的特点, 其间的气膜流动、传热机理复杂, 粘性热耗散对于该类轴承运行特性、使用寿命均可能产生不利影响。而以往对该类轴承间隙粘性热耗散特性的跨尺度研究相对有限。本文分别从宏观和介观尺度出发建立了动压气体轴承跨尺度模型, 对不同转速、载荷、偏心等工况下轴承间隙的气膜粘性热耗散、压力分布等进行研究, 并对比考虑了有无滑移和温度阶跃的影响, 且通过试验验证了数值模型的准确性。本研究旨在进一步探究其间隙粘性热耗散特性, 为工程设计提供理论依据。

关键词: 动压气体轴承 间隙流动 粘性热耗散 压力分布 剪切驱动

0 引言

动压气体轴承作为一类重要的旋转机械支撑元件, 因具有无油污染、强自适应性、高稳定性和可靠性、良好的启停特性和耐辐射等特殊环境的诸多优点, 常被应用于空气循环机、透平膨胀机以及微型燃气轮机等高速负载设备应用场景^[1-3]。高速运行条件下, 由于受强剪切、大速度梯度、变截面间隙等因素的影响, 该类轴承间隙流动、传热特性复杂。对动压气体轴承间隙内润滑气膜流热特性进行研究, 有助于提升其运行稳定性、可靠性以及高速高温条件下的适应性等, 从而吸引大量国内外学者的关注^[4-9]。

Reynolds 方程作为流体动力润滑的核心理论, 能够描述两运动表面间运动速度、表面几何形状、粘度与介质压力分布之间的关系, 常用于动压气体轴承旋转曲面间隙内润滑薄膜相关特性研究^[10-14]。2013 年有学者^[15, 16]提出了考虑一阶滑移和有效粘度的微/中尺度气膜轴承稀薄流动条件下的可压缩 Reynolds 方程。2016 年有学者^[17]比较了基于非线性时域仿真和线性化频域耦合 Reynolds 方程扰动的两种方法, 发现对于解法改进的研究表明, 在计算可压缩流体 Reynolds 方程的解法时, 必须在易用性和计算工作量两方面做出妥协。2017 年刚性内曲面轴非线性瞬态和稳态响应计算中考虑大下垂效应的动压气体轴承建模问题得到研究^[18]。2019 年有学者^[19]建立了基于有限元和非定常 Reynolds 方程的转子动力学模型, 研究了静载荷和不平衡载荷对气膜支承刚性轴颈非线性动特性的

影响。同年基于极限剪应力的可压缩流雷诺方程，有学者利用小扰动法，推导获得计算模型并建立计算方法^[20]。MATLAB 偏微分方程工具箱也被引入求解超薄气膜润滑动态 Reynolds 方程得到动态刚度和阻尼系数^[21]。

从已有研究工作看，以往对于轴承间隙流动和粘性耗散问题的研究相对较少。在动压气体轴承间隙内的流动研究方面模型种类繁多，缺少统一性；数值模拟结果与实验结果之间吻合度仍有待进一步提升；对于高速旋转条件下的动压气体轴承间隙流动特性的研究相对有限；由于受实验测量手段限制，动压气体轴承间隙内部相关实验参数难以获得；高速运转下的动压气体轴承内部粘性耗散作用产生的摩擦热的大小、分布规律等相关情况的研究有待加强。然而，动压气体轴承所处高转速工况运行，间隙气膜受轴颈壁面强剪切作用，粘性热耗散作用不能忽视，其往往对轴承工作性能产生消极影响。开展不同转速、载荷下粘性热耗散的产生、峰值、分布等相关研究，具有必要性。

本研究分别从宏观采用 Reynolds 方程耦合气膜厚度方程、薄膜粘性耗散热方程以及考虑滑移长度的滑移边界条件，以及从介观尺度采用考虑粘性热耗散和压缩功的有限差分形式的双分布函数格子 Boltzmann 模型，耦合滑移和温度阶跃边界条件，建立跨尺度下动压气体轴承间隙流热特性数值模型。分别研究了动压气体轴承在不同转速、载荷、偏心以及边界条件下的间隙气膜的粘性热耗散、压力分布变化等，对比了有无滑移和温度阶跃等的影响。并通过试验验证了数值模型的精度和准确性。并且本模型具有较好的计算经济性，具有良好的工程应用价值。本研究旨在进一步了解动压气体轴承流动传热特性，针对轴承运行过程中由于粘性热耗散导致轴承局部热蚀甚至失稳的问题，寻求优化和改进策略，为后续合适冷却方式的选择，以及改善工程设计提供理论依据。

1 数值模型建立

1.1 宏观数值模型的建立

动压气体轴承结构示意图如图 1 所示。由于气体动压支撑作用，高速旋转的轴颈悬浮于轴承壳内，气膜填充于轴颈和轴壳间隙。其润滑状态为流体动压润滑，其研究理论基本方程是 Navier-Stokes 方程。动压气体轴承润滑问题的最大特点在于流体膜的厚度远小于其它两个方向上的尺寸，从而为 N-S 方程的简化提供可能。

➤ 宏观 Reynolds 方程的建立

笛卡尔坐标系下一般形式的 Reynolds 方程可表示为：

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho h^3}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\rho h^3}{\eta} \frac{\partial p}{\partial y} \right) = 6 \left[\frac{\partial(u\rho h)}{\partial x} + \frac{\partial(v\rho h)}{\partial y} + 2 \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} \right] \quad (1)$$

(u, v, w) 为空间某一点流体在 x , y 和 z 轴方向的速度分量； p 为流体在该点的压力； h 为气膜厚度； μ 为流体在该点的动力粘度， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ； τ_{yx} 和 τ_{yz} 为对下标应面上的剪应力； ω 为轴承旋转速度， rpm ； R 为轴承半径， m ； ρ 为气体密度， $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。将 (1) 式转变为柱坐标系下形式，并引入相应无量纲参数，可得：

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(PH^3 \frac{\partial P}{\partial \theta} \right) + \left(\frac{2R}{L} \right)^2 \frac{\partial}{\partial z} \left(PH^3 \frac{\partial P}{\partial z} \right) = \Lambda \frac{\partial(PH)}{\partial \theta} + 2\Lambda\gamma \frac{\partial}{\partial \tau_s} (PH) \quad (3)$$

其中： $\theta = \frac{x}{R}$; $Z = \frac{z}{0.5L}$; $P = \frac{p}{p_a}$; $H = \frac{h}{C}$; $\Lambda = \frac{6\mu\omega}{p_a} \left(\frac{R}{C}\right)^2$; $\gamma = \frac{\omega_s}{\omega}$; $\tau_s = \omega_s t$

θ 为角坐标； Z 为无量纲轴向长度； P 为无量纲气膜压力； H 为无量纲气膜厚度； Λ 为轴承数； γ 为涡动频率比； ω_s 为涡动频率，rad/s； p_a 为环境温度，Pa； C 为初始平均气膜厚度，m； h 为气膜厚度，m； μ 为气体动力粘度， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ； τ_s 为无量纲时间； t 为时间，s。

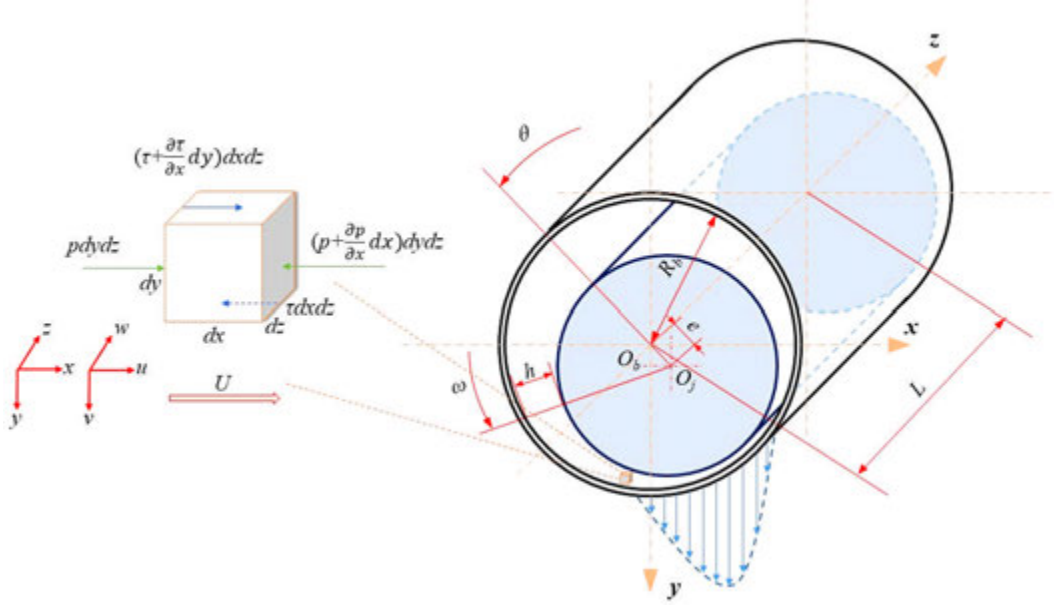


图 1 动压气体轴承结构示意图

➤ 宏观粘性耗散热模型的建立

单位体积流体粘性耗散产生热量的可利用其与变形速率 τ 和应力张量 $\mathbf{S}$ 之间的关系进行计算。[22-25]

$$Q_{vd} = \tau : \mathbf{S} \quad (4)$$

其中： $\mathbf{S} = \frac{1}{2}\mu\mathbf{S} - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{I}$; $\tau = 2\mu(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T)$ (5)

对于近似的薄膜流动，可以忽略高阶 h/l ，即忽略曲率对气膜的影响作用，

气膜中粘性耗散近似为： $Q_{vd} = \mu \left[\left(\frac{\partial v_{x'}}{\partial z'} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_{y'}}{\partial z'} \right)^2 \right] \tau : \mathbf{S}$ (6)

将速度表达式用气膜内压力代入，并沿膜厚度积分，可得单位面积粘性耗散热：

$$Q_{vd,A} = \frac{h^3}{12\mu} (\nabla_t p_f \cdot \nabla_t p_f) + \frac{h}{\mu(h+L_{sj}+L_{sb})} \{ h_L^2 \nabla_t p_f - \mu(\mathbf{v}^j - \mathbf{v}^b)t \} \cdot \{ h_L^2 \nabla_t p_f - \mu(\mathbf{v}^j - \mathbf{v}^b)t \} \quad (7)$$

其中： $h_L^2 = h_b^2 - h_j^2 - \left(\frac{3L_{sj}+L_{sb}}{2} \right) h_j + \left(\frac{3L_{sb}+L_{sj}}{2} \right) h_b$ (8)

h_b 是轴承内表面距离参考面高度， h_j 是轴颈表面距离参考面高度。 L_{sj} 和 L_{sb} 分别为轴颈和轴承表面的滑移长度。 $(\mathbf{v}^j - \mathbf{v}^b)t$ 是相对轴颈速度关于气膜面中切向速度分量。

➤ 宏观边界条件的确定

雷诺边界条件：

求解时，常采用 Reynolds 边界条件来确定其位置。对于可压缩气体雷诺方程：

$$\text{轴向方向:} \quad P|_{z=\pm 1} = 1; \quad \frac{\partial p}{\partial x}|_{z=0} = 0 \quad (9)$$

$$\text{周向方向:} \quad P|_{\theta=0} = P|_{\theta=2\pi} \quad (10)$$

滑移边界条件：

对于间隙气体，边界滑移长度通常采用平均自由程 λ 和切向动量调节系数 α 来表示。

$$\text{后者值可以由文献}^{[26]}\text{查询。其中:} \quad \lambda = \frac{\mu}{p} \left(\frac{2RT}{M_n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

$$\text{滑移长度} L_s \text{ 定义为:} \quad L_s = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \left(\frac{2-\alpha}{\alpha} \right) \quad (12)$$

1.2 宏观网格划分与独立性验证、宏观模型验证

➤ 宏观网格划分与独立性验证

对动压气体轴承间隙进行网格划分结构示意和网格独立性验证，如图 2 所示。数值计算结果一定程度上受网格划分方式影响，对网格进行逐渐加密，并进行间隙压力最大值对比，相应计算参数见表 1。将网格数从 3×10^3 加密至 1.9×10^4 ，发现加密至 7×10^3 后数值解基本不变，数值解平均偏差在 0.9% 左右，综合考虑计算时长和精度因素，遂将此时的结果作为网格独立解。

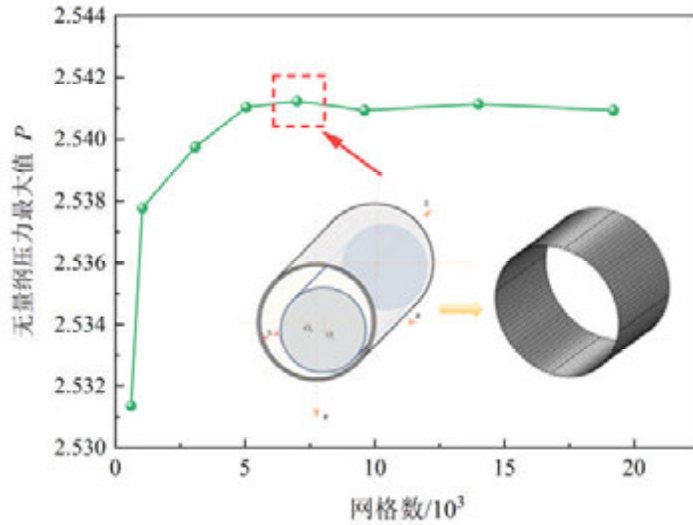


图 2 宏观方法网格划分结构示意和独立性验证

➤ 宏观模型验证

图 3 为动压气体轴承间隙轴向中截面内气膜压力分布和气膜厚度分布的数值分析结果与文献^[27]中实验数据曲线对比。相关计算参数如表 2 所示。图 3 (a) 为动压气体轴承间隙气膜压力沿周向展开分布，由图可见，本文模型计算结果与文献实验数据基本吻合，最大误差出现在最大气膜压力处，其值不超过 3%。图 3 (b) 为动压气体轴承间隙气膜厚度沿周向展开分布，如图所示，气膜厚度分布与文献数据基本完全重合，最大误差值

小于 3%。本模型对动压气体轴承间隙流动模拟精度较高。

表 1 计算参数

变量	数值
轴承宽度 L/mm	25
轴颈半径 R/mm	10.95
半径间隙 C_0/mm	0.05
环境压力 p_a/Pa	1.013×10^5
载荷/ N	25
轴转速 ω/rpm	6×10^4
气体动力粘度/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	1.87×10^{-5}

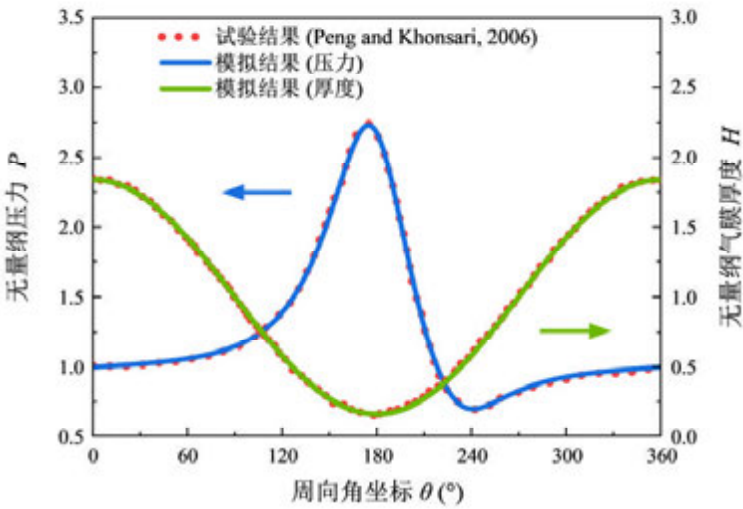


图 3 宏观方法模型验证 (a) 压力分布; (b) 厚度分布

表 2 文献对比算例参数

变量	数值
轴承宽度 L/mm	75
轴颈半径 R/mm	50
半径间隙 C_0/mm	0.1
环境压力 p_a/Pa	1.013×10^5
环境温度 T/K	323
偏心率 ε	0.84
轴转速 ω/rpm	1.013×10^4

1.3 介观数值模型的建立

➤ 有限差分形式双分布函数格子 Boltzmann 模型

采用包含粘性热耗散和压缩功的总能形式双分布函数离散速度模型，其基于 Hermit

多项式展开，并保留至二阶项。它由密度分布函数和总能分布函数构成，其中总能包括了内能和机械能，两个分布函数的演化方程为

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla f_i = -\frac{1}{\tau_f} [f_i - f_i^{eq}] + F_i \quad (13)$$

$$\frac{\partial h_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla h_i = -\frac{1}{\tau_h} [h_i - h_i^{eq}] + \frac{Z_i}{\tau_{hf}} [f_i - f_i^{eq}] + q_i \quad (14)$$

其中， f_i 和 h_i 分别为密度分布函数和总能分布函数， h^{eq} 为对应的平衡态分布函数， τ_i 和 τ_h 分别为动能和内能松弛时间，而 $\tau_{hf} = 1/\tau_h - 1/\tau_f$ ， $Z_i = \mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u} - \mathbf{u}^2/2$ ， F_i 和 q_i 为外力项。对于 D2Q9 模型，平衡态分布函数为

$$f_i^{eq} = w_i \rho \left[1 + \frac{\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u}}{R_g T_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u}}{R_g T_0} \right)^2 - \frac{\mathbf{u}^2}{2 R_g T_0} \right] \quad (15)$$

$$h_i^{eq} = w_i p_0 \left[\frac{\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u}}{R_g T_0} + \left(\frac{\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u}}{R_g T_0} \right)^2 - \frac{\mathbf{u}}{R_g T_0} + \frac{\mathbf{c}_i^2}{2 R_g T_0} - 1 \right] + E f_i^{eq} \quad (16)$$

其中， T_0 为参考温度， $p_0 = \rho R_g T_0$ ，总能 $E = c_v T + \frac{\mathbf{u}^2}{2}$ ， c_v 为定容比热容。

外力项的表达式为

$$F_i = w_i \rho \left[\frac{\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u}}{R_g T_0} + \frac{(\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{a})(\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u})}{(R_g T_0)^2} - \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{u}}{R_g T_0} \right] \quad (17)$$

$$q_i = w_i \rho E \frac{\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{a}}{R_g T_0} + f_i \mathbf{c}_i \cdot \mathbf{a} \quad (18)$$

其中， $\mathbf{a}$ 是质量力，为稳定可靠的求解离散方程(13)-(14)，对其进行有限差分格式离散，并在时间 $[t_n, t_{n+1}]$ 内进行求积

$$f_i^{n+1} - f_i^n + \delta t \mathbf{c}_i \cdot \nabla f_i^n = \int_0^{\delta t} (\Omega_f^{n+1} + F_i^{n+1}) dt \quad (19)$$

$$h_i^{n+1} - h_i^n + \delta t \mathbf{c}_i \cdot \nabla h_i^n = \int_0^{\delta t} (\Omega_h^{n+1} + S_i^{n+1}) dt \quad (20)$$

式中， $t_{n+1} = t_n + \delta t$ ，碰撞算子 $\Omega_f = (f_i^{eq} - f_i)/\tau_f$ ， $\Omega_h = (h_i^{eq} - h_i)/\tau_h$ ，而 $S_i = -\frac{\tau_f Z_i \Omega_i}{\tau_{hf}} +$

q_i ，上式右边的积分运算至少要满足二阶精度的，采用梯形公式求解：

$$f_i^{n+1} - f_i^n + \delta t \mathbf{c}_i \cdot \nabla f_i^n = \frac{\delta t}{2} (\Omega_f^{n+1} + F_i^{n+1}) + \frac{\delta t}{2} (\Omega_f^n + F_i^n) \quad (21)$$

$$h_i^{n+1} - h_i^n + \delta t \mathbf{c}_i \cdot \nabla h_i^n = \frac{\delta t}{2} (\Omega_h^{n+1} + S_i^{n+1}) + \frac{\delta t}{2} (\Omega_h^n + S_i^n) \quad (22)$$

为显示求解上式，引入两个新的分布函数

$$\tilde{f}_i = f_i - \frac{\omega_f}{2} (f_i^{eq} - f_i) - \frac{\delta t}{2} F_i \quad (23)$$

$$\tilde{h}_i = h_i - \frac{\omega_h}{2} (h_i^{eq} - h_i) - \frac{\delta t}{2} S_i \quad (24)$$

其中, $\omega_f = \delta t / \tau_f$, $\omega_h = \delta t / \tau_h$, 将新分布函数代入式(1.9)–(1.10), 可获得用于贴体网格中有限差分形式的 Boltzmann 方程

$$\tilde{f}_i^{n+1} + \delta t \mathbf{c}_i \cdot \nabla f_i^n = \left(1 - \frac{\omega_f}{2}\right) f_i^n + \frac{\omega_f}{2} f_i^{eq,n} + \frac{\delta t}{2} F_i^n \quad (25)$$

$$\tilde{h}_i^{n+1} + \delta t \mathbf{c}_i \cdot \nabla h_i^n = \left(1 - \frac{\omega_h}{2}\right) h_i^n + \frac{\omega_h}{2} h_i^{eq,n} + \frac{\delta t Z_i}{2\tau_{hf}} (f_i^n - f_i^{eq,n}) + \frac{\delta t}{2} q_i^n \quad (26)$$

式中, $f_i^n = (\tilde{f}_i^n + 0.5\omega_f f_i^{eq,n}) / (1 + 0.5\omega_f)$, 宏观密度 ρ , 宏观速度 $\mathbf{u}$, 总能 E 分别由下式计算

$$\rho = \sum_i \tilde{f}_i, \quad \rho \mathbf{u} = \sum_i \mathbf{c}_i \tilde{f}_i + 0.5\delta t \rho \mathbf{a}, \quad \rho E = \sum_i \tilde{h}_i + 0.5\delta t \rho \mathbf{u} \cdot \mathbf{a} \quad (27)$$

动能和内能的松弛时间存在如下关系

$$\mu = \tau_f p, \quad \kappa = c_p \tau_h p \quad (28)$$

式中, μ 为动力粘度, κ 为热传导系数, c_p 是定压比热容, 则普朗特数为 $Pr = \mu c_p / \kappa = \tau_f / \tau_h$ 。

为将上述方程应用于曲线坐标系 ξ 中, 以(1.13)方程为例, 对其空间梯度项进行离散

$$\mathbf{c}_i \cdot \nabla f_i = c_{i,\alpha} \frac{\partial f_i}{\partial x_\alpha} = \tilde{c}_{i,\beta} \frac{\partial f_i}{\partial x_\beta} \quad (29)$$

式中, $\tilde{c}_{i,\beta}$ 为转置速度, $\partial f_i / \partial \xi_\beta$ 理论上可以采用中心差分格式或者二阶迎风差值格式进行离散求解, 则

$$\left. \frac{\partial f_i}{\partial \xi_\beta} \right|_{central} = \frac{1}{2\Delta \xi_\beta} [f_i(\xi_\beta + \Delta \xi_\beta, \cdot) - f_i(\xi_\beta - \Delta \xi_\beta, \cdot)] \quad (30)$$

$$\left. \frac{\partial f_i}{\partial \xi_\beta} \right|_{central} = \begin{cases} \frac{1}{2\Delta \xi_\beta} [3f_i(\xi_\beta, \cdot) - 4f_i(\xi_\beta - \Delta \xi_\beta, \cdot) + f_i(\xi_\beta - 2\Delta \xi_\beta, \cdot)], & \tilde{c}_{i,\beta} \geq 0 \\ -\frac{1}{2\Delta \xi_\beta} [3f_i(\xi_\beta, \cdot) - 4f_i(\xi_\beta + \Delta \xi_\beta, \cdot) + f_i(\xi_\beta + 2\Delta \xi_\beta, \cdot)], & \tilde{c}_{i,\beta} < 0 \end{cases} \quad (31)$$

式中, $\Delta \xi_\beta$ 是 ξ_β 方向的网格间距, 中心差分格式数值耗散少, 而不稳定; 尽管迎风插值格式相对稳定, 但是存在较强数值耗散, 为此, 可将上述两种方法组成混合差分格式

$$\left. \frac{\partial f_i}{\partial \xi_\beta} \right|_{mixed} = \vartheta \left. \frac{\partial f_i}{\partial \xi_\beta} \right|_{upwind} + (1 - \vartheta) \left. \frac{\partial f_i}{\partial \xi_\beta} \right|_{central} \quad (32)$$

式中, $0 < \vartheta \leq 1$ 是调节中心差分和迎风插值格式权重的系数。

至此已建立常规尺度热模拟的 FDLBM 模型, 为处理微尺度热流动问题, 仍需解决以下两个问题, 其一, 是将松弛时间 τ_f 与流动 Kn 数进行关联, 通过结合动理学理论和 LBM 的运动粘度表达式, 得到

$$Kn = \sqrt{\frac{\pi}{6}} \frac{\tau_f}{H \delta t} \quad (33)$$

其中, H 为气膜厚度, 由于轴承间隙内的流场压力和温度分布不均, 因此对上式进行如下修正

$$Kn = \sqrt{\frac{\pi}{6}} \frac{\tau_f}{H \delta t} \frac{\rho}{\rho_0} \frac{T_0}{T} \quad (34)$$

➤ 热边界条件

其二，是对速度滑移和温度阶跃边界条件的处理，这里可以引入温度边界 Langmuir 滑移模型，其可表示为：

$$T_{jump} = (1 - \alpha_T)T_g + \alpha_T T_w \quad (35)$$

式中，下标 w 代表壁面处的局部值，下标 g 代表靠近壁面处的局布值， α_T 是与气体种类和壁面材料属性有关的调节系数。为便于确定该调节系数，可将 Langmuir 滑移模型与 Maxwell 滑移模型进行联立

$$T_{jump} = \frac{2-\sigma_T}{\alpha\sigma_T} \left(\frac{2\gamma}{\gamma+1} \right) \left(\frac{Kn}{Pr} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_w \quad (36)$$

式中， σ_T 是热调节系数，本研究中取 1， γ 是比热比，令 $C_T = \frac{2-\sigma_v}{\sigma_v} \left(\frac{2\gamma}{\gamma+1} \right) \left(\frac{1}{Pr} \right)$ ，于是

$$\alpha_T = \frac{1}{1+C_T Kn N} \quad (37)$$

式中， $N = 1/\delta_x$ 表示网格数。同样在这里将 Langmuir 模型的处理方法应用到非平衡外推边界中，最终得到了适用于当前模型的温度阶跃边界格式：

$$\tilde{h}_i(x_w, t) = \alpha_T [h_i^{eq}(\rho_g, u_w, E_w, t) - h_i^{eq}(x_g, t)] + \tilde{h}_i(x_g, t) \quad (38)$$

式中， x_w 是边界处的节点， x_g 是与边界相邻的节点。

1.4 介观网格划分与独立性验证、介观模型验证

➤ 介观网格划分与独立性验证

对动压气体轴承间隙进行网格划分结构示意图和网格独立性验证如图 4 所示。在将介观模型推广到动压气体轴承间隙粘性热耗散研究之前，需要先验证网格独立性。为此，将网格数目逐渐由 1.38×10^5 个加密至 2.2×10^6 个，观测轴承间隙最大无量纲压力值随网格数的变化情况。发现，当介观方法网格数目超过 5.5×10^5 个后轴承间隙最大无量纲压力值基本不发生变化，数值解平均偏差在 0.9% 左右，综合考虑计算时长和精度因素，遂将此时的结果作为网格独立解。

➤ 介观方法模型验证

为验证本模型的精度，现以圆柱热 Couette 流为测试案例，其内外圆柱半径比 $R_\beta = r_1/r_2 = 3/5$ ，圆周方向和半径方向的网格数分别为 $NX=188$ ， $NY=20$ 。内圆柱是温度为 T_1 的热壁面，外圆柱是温度为 T_2 的冷壁面，量壁面温差为 ΔT ，可以采用无量纲数 Eckert 数来表征

$$Ec = \frac{(\omega R_1)^2}{c_p \Delta T} \quad (39)$$

圆柱热 Couette 流的无量纲温度 T^* 的解析解表达式为

$$T^* = \frac{T-T_2}{T_1-T_2} = \left(1 + \frac{PrEc}{1-R_\beta^2} \right) \frac{\ln r^*}{\ln R_\beta} - \frac{PrEc R_\beta^2}{(1-R_\beta^2)^2} \left(\frac{1}{r^{*2}} - 1 \right) \quad (40)$$

其中， $r^* = R/R_1$ 为无量纲半径。

在 $Pr=0.7$ 的情况下，分别模拟得到了 Ec 数为 1、5、10 的三中径向温度分布，结果见图 5。可以发现，在相同网格分辨率下，数值模拟结果与理论界吻合良好，最大相对

误差不超过 0.8%，表明本模型精度较高。

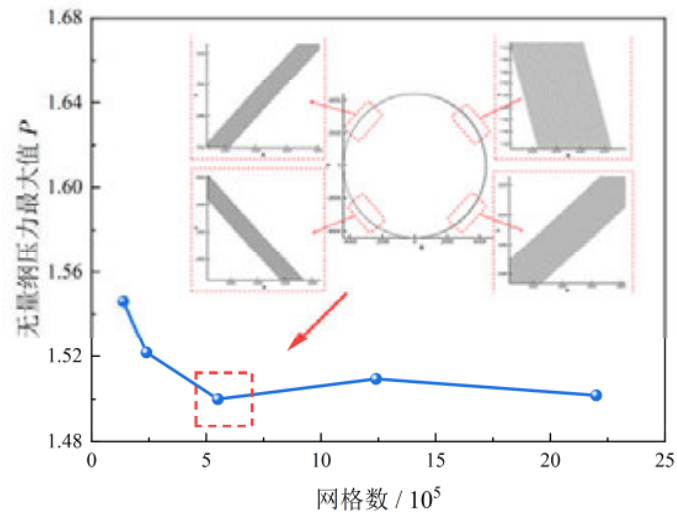


图 4 介观方法网格划分结构示意图和独立性验证

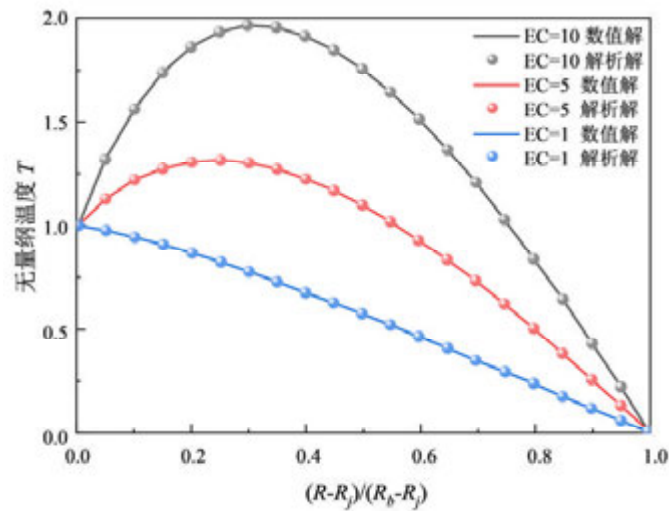


图 5 介观方法模型验证

1.5 试验方法介绍

➤ 试验对象

径向轴壳元件 1：周向多孔测压模块，8 测孔，进口亚克力，透明（因需保证内孔表面光洁度），结构采用密封式（两端有端盖带油封），具体如图 6(a)所示。径向轴壳元件 2：温度分布测试模块，结构采用开放式和密封式（两端带油封，与开放式结构共用一个轴瓦），具体如图 6(b)所示。轴瓦预留 4 个温度传感器安装位置，预留红外仪测温沉孔。二者均为内径 31 mm、外径 50 mm、厚度 36 mm。

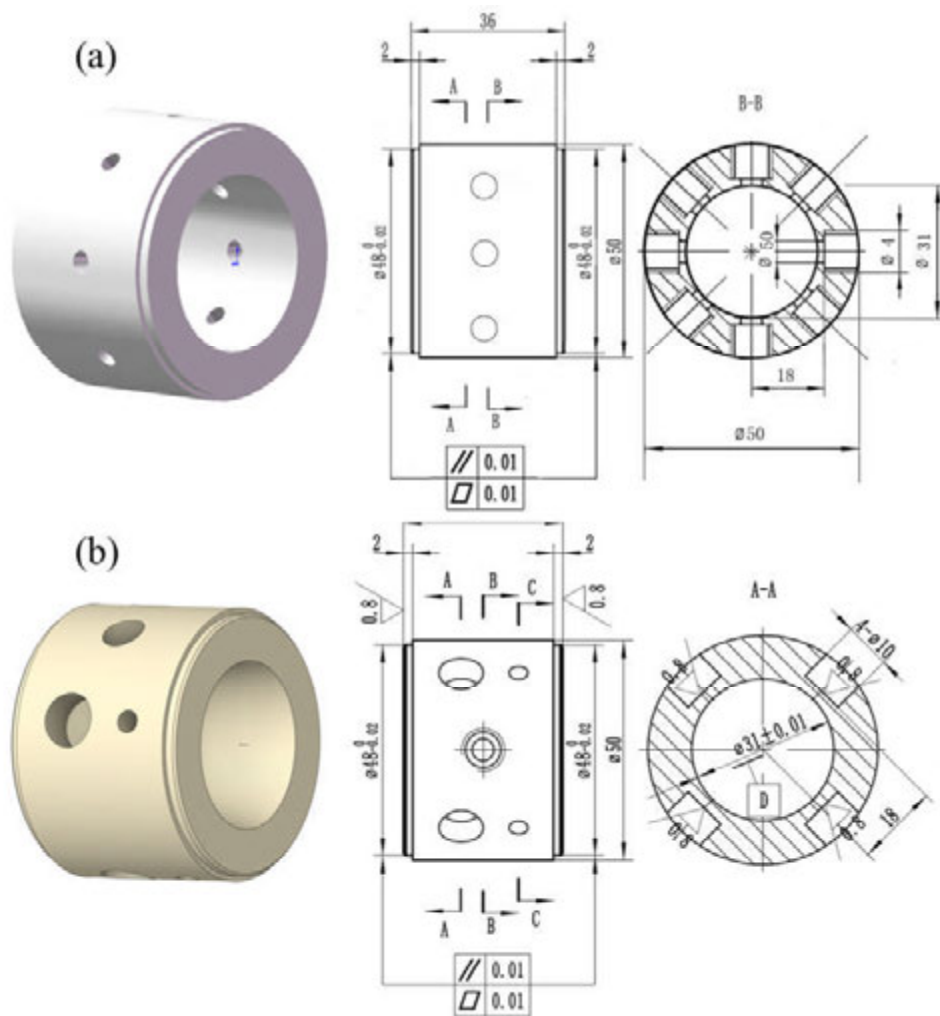


图 6 径向轴承示意图 (a) 周向多孔测压模块 (b) 温度分布测试模块

➤ 试验系统与装置

试验系统包括基础试验平台以及按试验内容不同需求，分别相应增加的间隙流场压力模块、间隙流场温度模块以及后续的间隙流场速度分布 PIV 观测设备模块等。其中，试验基础平台结构示意和实物图分别如图 7(a)和图 7(b)所示。试验系统基础试验平台主要由底板、转轴、支撑用轴承座、高速电机、轴承试验件、二维升降滑台、变频控制器等部分组成。各模块安装固定在光学隔震平台的底板至上，以确保整套试验台的精度及稳定性。此外还配备有高精度差压传感器、PT100 温度传感器、转速计、千分尺、红外温度仪、数据采集仪等观测或数据采集设备。

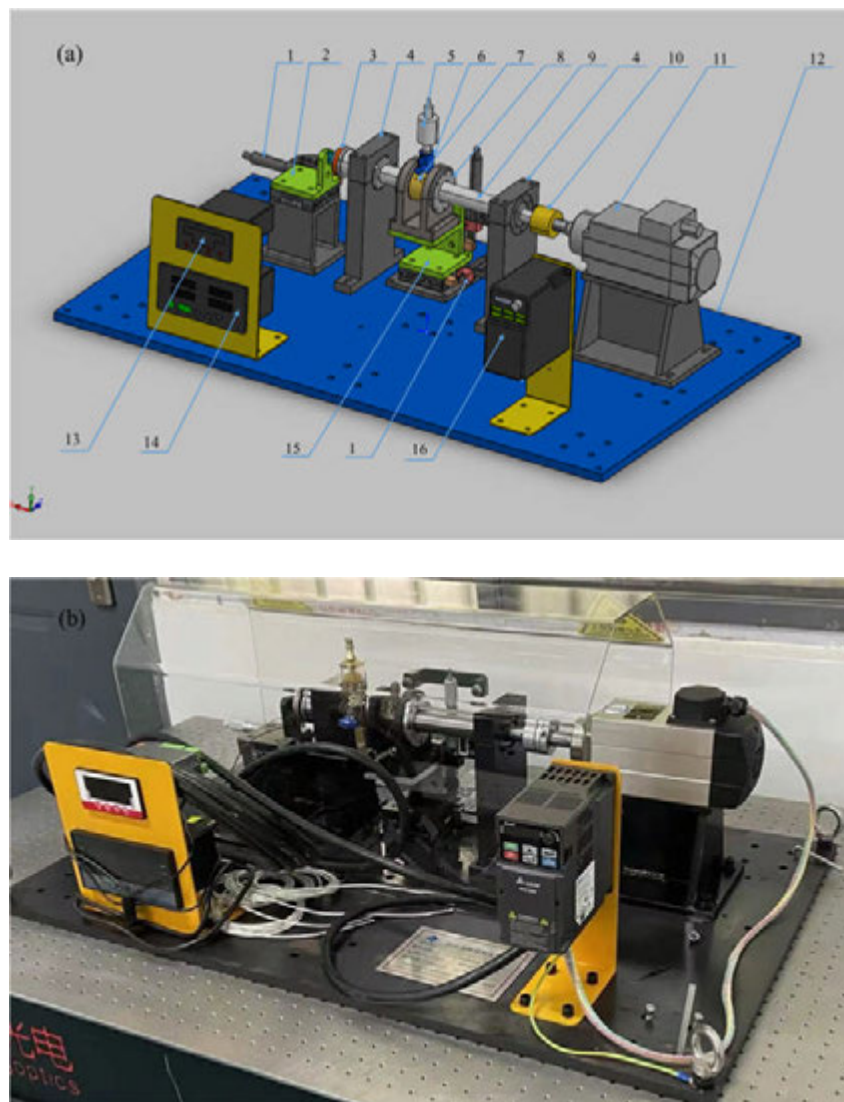


图7 试验平台示意图和实物图 (a)示意图 (b)实物图

- 1.千分度尺 2.平移滑台 3.止推轴承 4.轴承座(含滚动轴承) 5.油杯 6.阀门
7.径向轴承壳(嵌套于转轴外) 8.轴封 9. 转轴 10.联轴器 11.高速电机
12.底板 13.拉压力传感器 14.温度传感器 15.二维滑台(含千分尺) 16.变频控制器

➤ 试验不确定度和误差分析

由于标准不确定度的 A 类评定存在统计方法受限或经济性不佳等问题，通常采用标准不确定度的 B 类评定方法^[28]。直接测量结果合成不确定度如表 3 所示。

➤ 压力测试以及温度分布拍摄

进行间隙压力或温度测试试验时。首先启动压力传感器电源，观察示数是否归零。启动轴承台电源，采用变频器试运转电机驱动转轴运行，确认无卡阻等问题后，借助千分尺和二维滑台将轴承试验件调节到相应位置，再次确认转轴无卡阻后方可正式启动电

机开展相关试验。试验过程中，可借助变频器改变转速，且与激光测速仪的示数进行对比，以确保转速调节的准确性。对于压力测试试验，可借助压力传感器测量各点压力，并记录相关示数。轴壳间隙流动流体压力测量试验流程图如图 8(a)所示。

表 3 直接测量不确定度分析

名称	精度	量程	不确定度
1#差压传感器	$\pm 0.1\%$	$\pm 100\text{Pa}$	$\pm 0.1\text{Pa}$
2#差压传感器	$\pm 0.02\%$	$\pm 500\text{Pa}$	$\pm 0.1\text{Pa}$
PT100 温度传感器	$\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-50\text{ }^{\circ}\text{C}-200\text{ }^{\circ}\text{C}$	$0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$
转速计	$\pm 0.02\%$	$1-99999\text{ rpm}$	$1\sim 20\text{ rpm}$
千分尺	$\pm 0.002\text{mm}$	$0-25\text{mm}$	$\pm 0.002\text{mm}$
红外温度仪	$\pm 1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}-150\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\pm 1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$

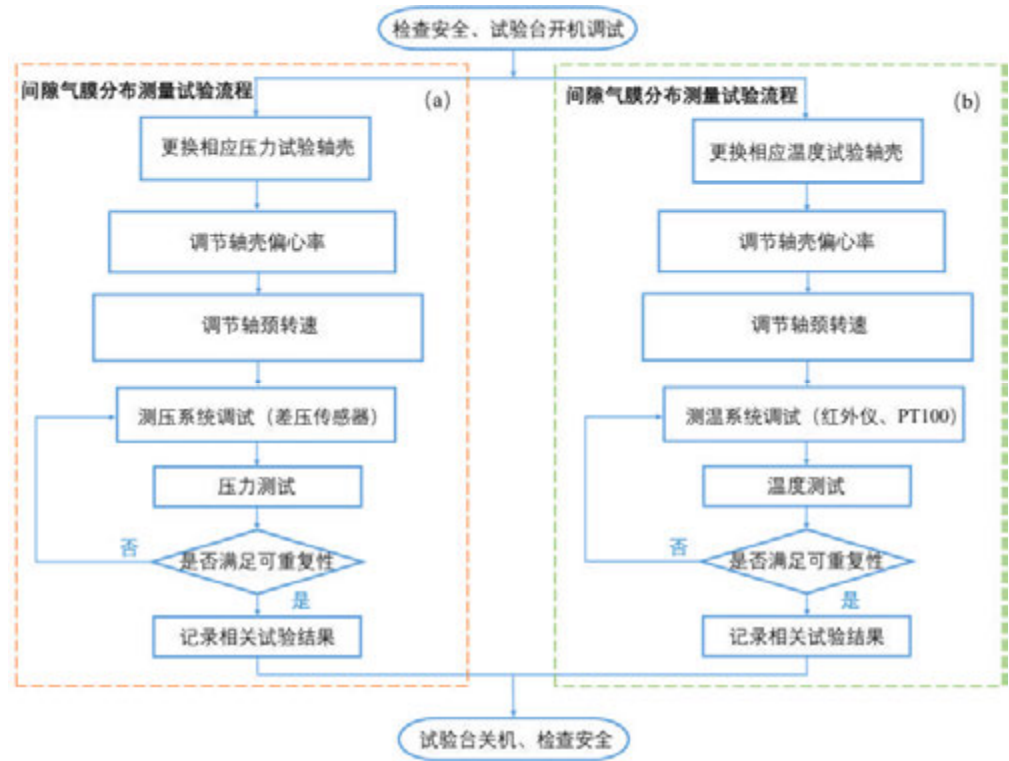


图 8 轴壳间隙流动流体压力和温度测试试验流场图

对于温度测试试验，可借助 PT100 温度传感器测量各测点温度，并记录相关示数。采用手持式热成像仪，观测拍摄对应位置的轴承间隙温度分布情况，同步将数据保持。与测压试验类似，需要注意的是，为确保试验安全，单次试验完毕待转速降低归零后，方可借助千分尺和二维滑台调节轴承试验件相对于转轴的偏心率，以研究不同偏心率下间隙压力和温度随转速的变化规律等。各工况下均重复至少 3 次以保证试验结果的正确性和可重复性。轴壳间隙流动流体温度分布测试试验流程图如图 8(b)所示。

2 结果与讨论

2.1 相关研究参数

本研究中动压气体轴承相关结构和运行参数及其组合，分别汇总如下表所示：

表 4 动压气体轴承相关结构和运行参数

参数名称	数值
半径间隙 C_θ/mm	0.05
载荷 W/N	10~50
环境压力 p_d/Pa	1.013×10^5
转子转速 $\omega/(\text{rpm}, \text{r/min})$	$3\times 10^4\sim 6\times 10^4$
偏心率 ε	0.5~0.9

表 5 动压气体轴承相关运行参数组合

转速/ rpm	载荷/ N	10	50
		(a)1	(a)2
3×10^4			
6×10^4		(b)1	(b)2

2.2 宏观气膜压力和速度矢量分布情况

图 9 为模拟研究了不同转速和载荷下（见表 4 和表 5），超高速旋转曲面间隙气膜压力分布和速度矢量分布的变化情况。图 10 为对应的最大和最小压力峰值随载荷和转速变化情况。由图 9 和 10 可见，单一提升转速时，高压力区域的面积有所提升，速度矢量密度显著增大。单一增大载荷时，最高压力峰值提升，且高压力区域面积有所减少，出现了聚拢现象；同时，最低压力峰值降低，低压力的区域面积有所扩大。速度矢量方向扭曲程度增加。此外，超高速旋转曲面间隙最高气膜压力和最低气膜压力这两处峰值，随着内曲面轴转速的增大分别降低和升高，气膜间隙两峰值的压差在增大。

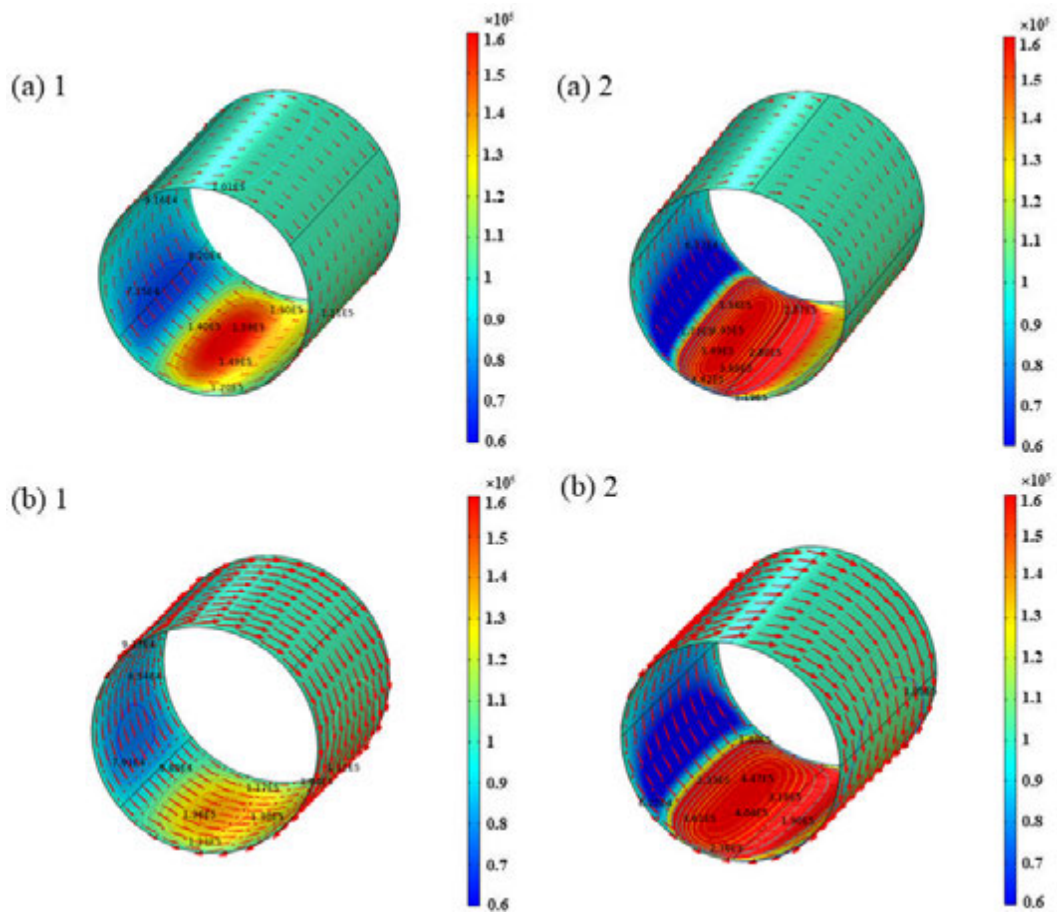


图 9 压力和速度矢量分布情况

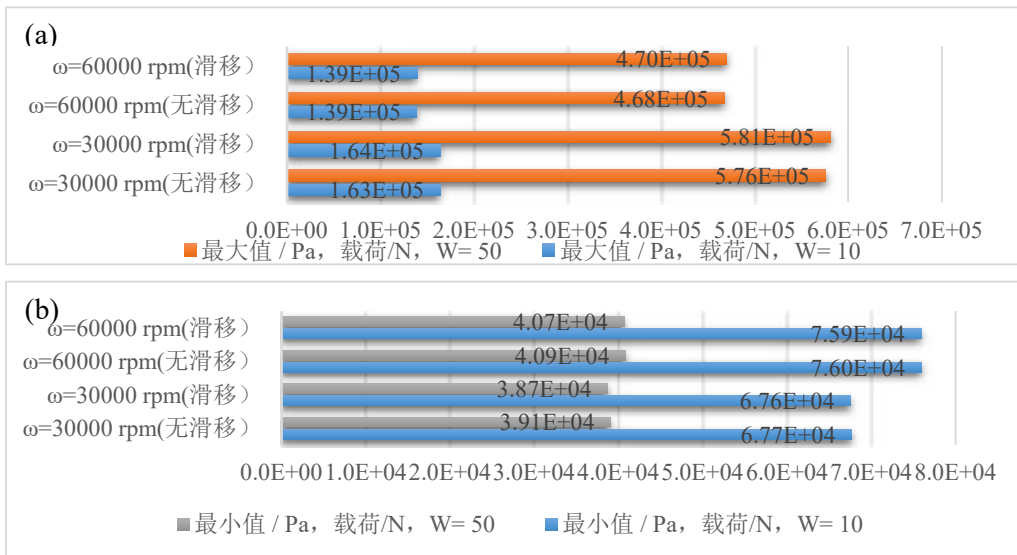


图 10 不同转速、载荷之下气膜压力分布比较 (a) 最大值; (b) 最小值

2.3 宏观气膜粘性热耗散分布情况

图 11 和图 12 分别展示了无滑移和滑移边界条件下超高速旋转曲面的间隙气膜粘性耗散热随转速和载荷改变分布变化情况。具体组合见表 5。单一转速提升，气膜中红色区域面积明显增大，这意味着高粘性耗散区域在迅速增加；粘性耗散最大值出现在轴承最小间隙处的径向中部位置。单一提升载荷时，动压气体轴承间隙气膜粘性耗散热的最大值出现的位置有所不同，产生了角度偏转。这是由于气膜方位角的变化所引起的。其次，高粘性耗散区域范围会随着载荷提升而迅速聚拢。这是因为，更大的载荷对于气膜的挤压作用更强，使得气膜最小间隙处变小，粘性耗散作用被集中在更小范围产生。

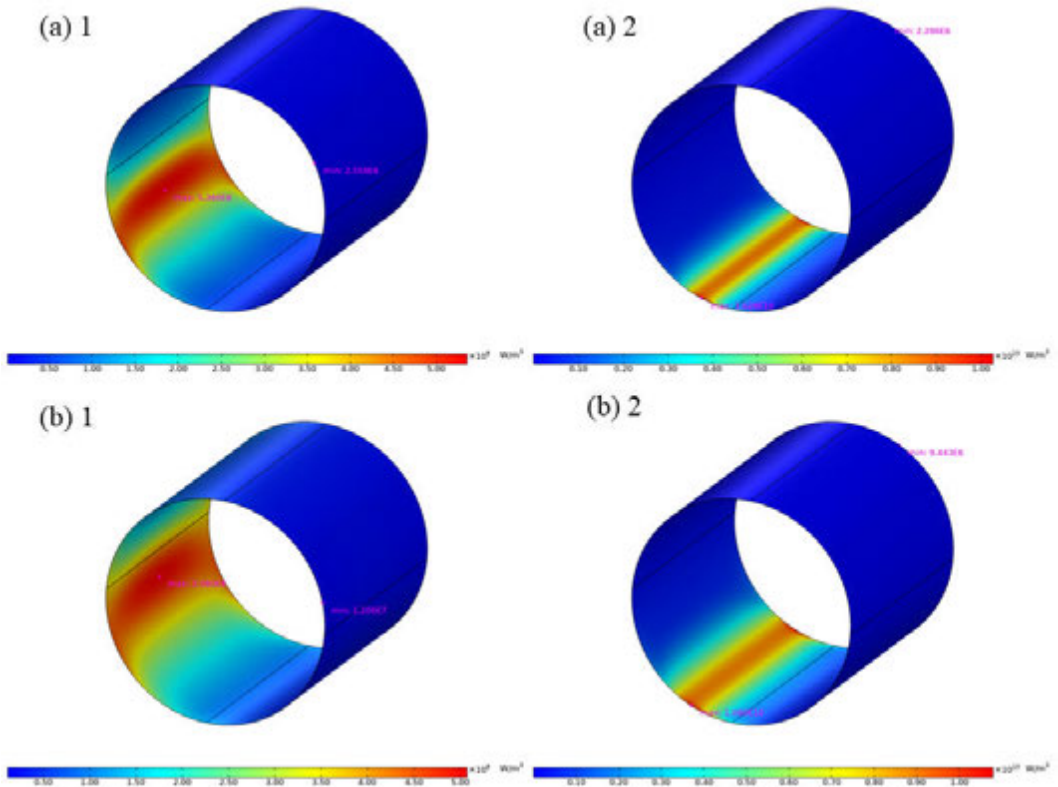


图 11 粘性耗散热分布情况（无滑移）

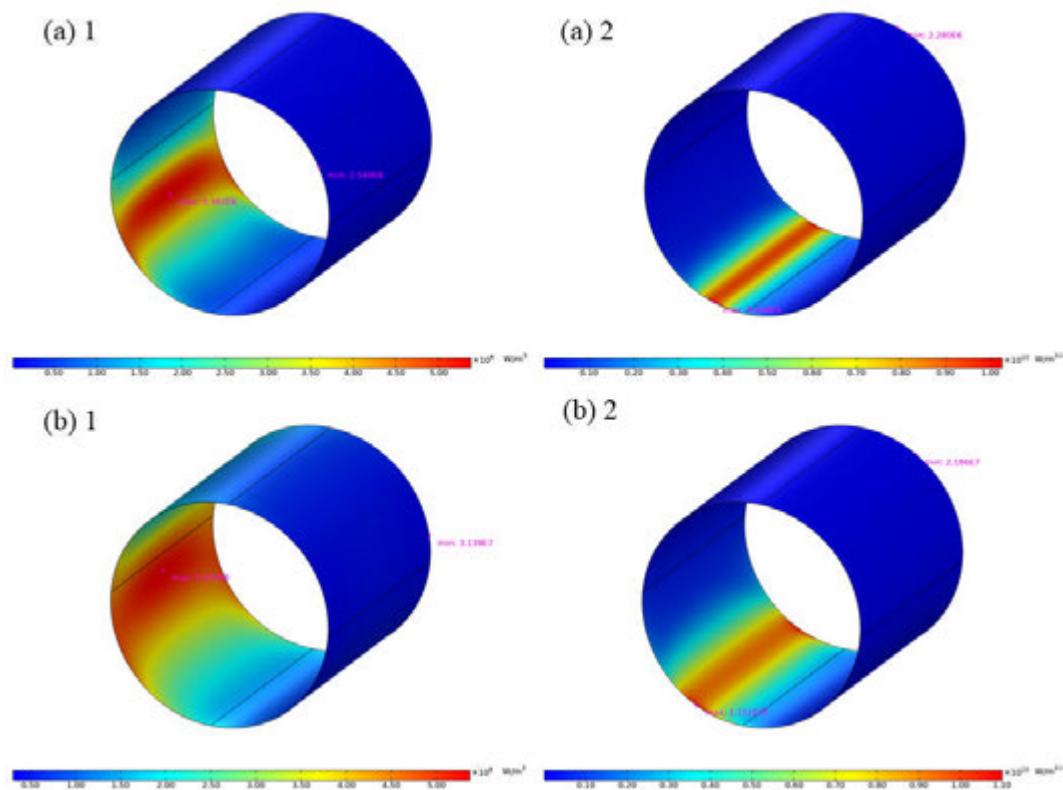


图 12 粘性耗散热分布情况（滑移）

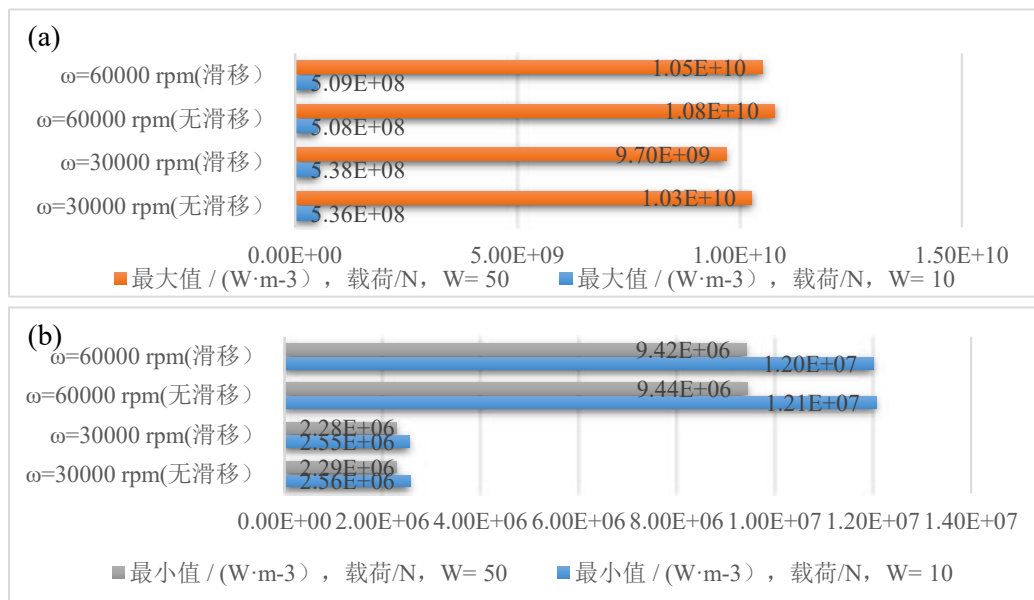


图 13 不同转速、载荷之下粘性耗散热分布比较 (a) 最大值; (b) 最小值

2.3 介观壁面温度对气膜粘性热耗散分布影响情况

对于上述施例的动压气体轴承间隙热粘性耗散进行模拟，控制其余参数不变，仅改变 Ec 数单一变量，计算获得了不同 Ec 数下最高气膜温度处径向无量纲温度分布情况。如图 14 所示，当 Ec 数从 1 增大到 10 时，气膜分布形状由线性形状向抛物线形状过渡明显，气膜温度最大峰值逐渐增大，较大 Ec 数下，温度分布几乎都高于轴颈侧温度 T_j ，表明由于粘性耗散作用的增强，粘性耗散热积累加剧，导致气膜温度峰值显著提升。与不考虑温度阶跃相比，考虑温度阶跃情况下，随着 Ec 数的增大，气膜最大温度峰值提升，温度阶跃的影响进一步加剧。

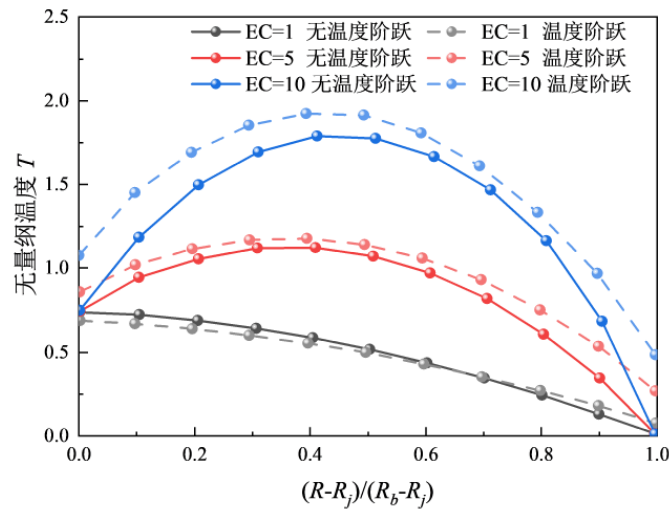


图 14 不同壁面温度下介观粘性耗散热分布情况

2.4 介观偏心率对间隙粘性热耗散分布影响情况

图 15 是控制其余参数不变，仅改变偏心率 ε 单一变量，计算获得了不同 ε 数下最高气膜温度处径向无量纲温度分布情况。如图 15 所示，当 ε 数从 0 增大到 0.8 时，气膜径向温度分布曲线形状大体相似，而气膜最高温度峰值不断提升。表明，偏心率增大后，受轴颈对气膜挤压作用加剧，轴颈与轴壳间隙内气膜粘性热耗散作用加剧，粘性耗散热积累增多，从而导致气膜最大压力峰值提升。与不考虑温度阶跃相比，考虑温度阶跃情况下，随着偏心率 ε 的增大，气膜最大温度峰值提升，温度阶跃的影响进一步加剧。

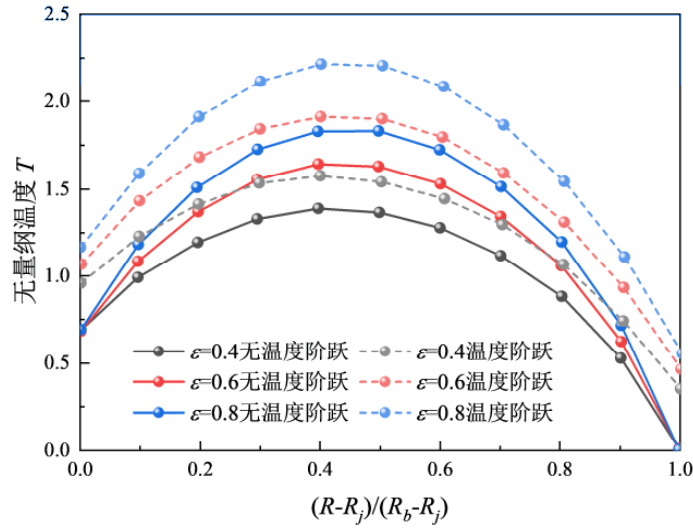


图 15 不同偏心率下介观粘性耗散热分布情况

2.5 介观轴承转速对间隙粘性热耗散分布影响情况

图 16 是控制其余参数不变, 仅改变轴承转速单一变量, 计算获得了不同轴承转速下最高气膜温度处径向无量纲温度分布情况。如图 16 所示, 当轴承转速从 3×10^4 rpm 增大到 1.1×10^5 rpm 时, 气膜径向温度分布曲线弯曲程度加剧, 气膜最高温度峰值不断提升。表明, 受轴承转速增大影响, 轴颈和轴壳间隙内气膜速度梯度增加, 剪切作用增强, 从而导致粘性热耗散作用加剧, 粘性耗散热积累增多, 使得气膜最大温度峰值提升。与不考虑温度阶跃相比, 考虑温度阶跃情况下, 随着轴承转速的增大, 气膜最大温度峰值提升, 温度阶跃的影响进一步加剧。

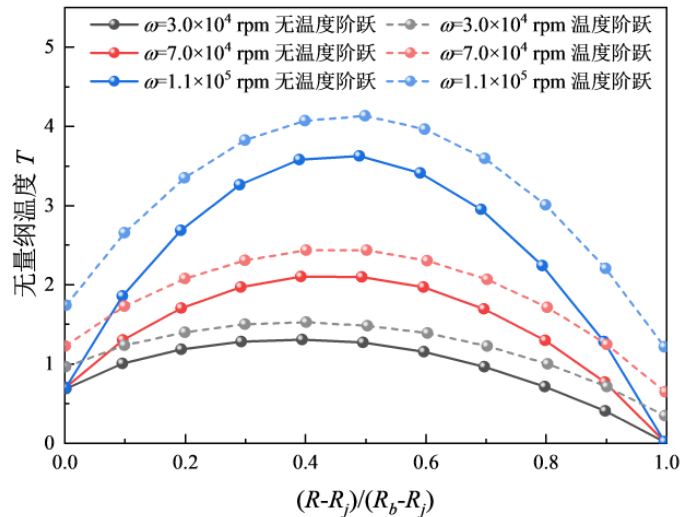


图 16 不同转速下介观粘性耗散热分布情况

2.6 介观轴承间隙尺寸对间隙粘性热耗散分布影响情况

图 17 是控制其余参数不变, 仅改变轴承间隙尺寸单一变量, 计算获得了不同轴承间隙尺寸下最高气膜温度处径向无量纲温度分布情况。如图 17 所示, 当轴承间隙尺寸从 $50\text{ }\mu\text{m}$ 减小到 $25\text{ }\mu\text{m}$ 时, 气膜径向温度分布曲线弯曲程度加剧, 气膜最高温度峰值不断提升。表明, 受轴承间隙尺寸减小影响, 环形间隙截面减小, 内部气体流速加快, 使得轴颈和轴壳间隙内气膜速度梯度增加, 剪切作用增强, 从而导致粘性热耗散作用加剧, 粘性耗散热积累增多, 使得气膜最大温度峰值提升。与不考虑温度阶跃相比, 考虑温度阶跃情况下, 随着轴承间隙尺寸减小, 气膜最大温度峰值提升, 温度阶跃的影响进一步加剧。这是由于间隙尺寸较小时, Kn 数相对较大, 气体的微尺度效应增强, 从而使得温度阶跃影响更加明显。这也表明, 小间隙尺寸下, 由于温度阶跃引起的粘性热耗散作用迅速增强, 从而可能引发的局部热蚀或热不稳定现象不容忽视。

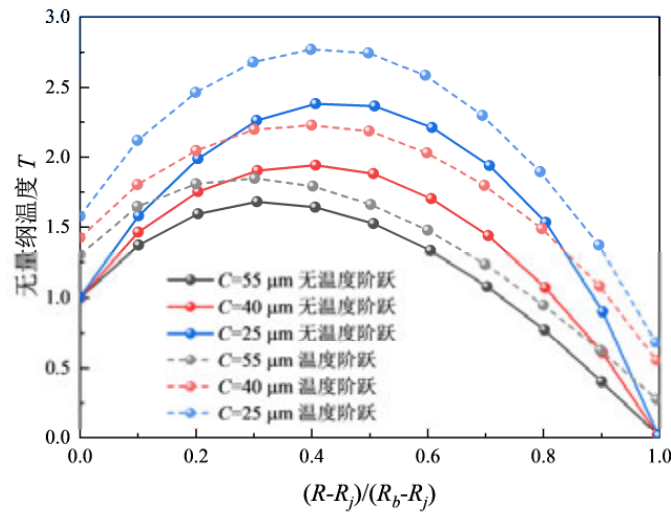


图 17 不同间隙尺寸下介观粘性耗散热分布情况

2.7 试验观测间隙压力分布情况

图 18 是控制其余参数不变, 仅改变轴承转速单一变量, 计算获得了不同轴承转速下的间隙润滑空气气膜压力分布情况的试验和数值模拟结果对比情况。如图 18 所示, 当轴承转速从 $5 \times 10^3\text{ rpm}$ 增大至 $8 \times 10^3\text{ rpm}$ 时, 气膜最大和最小压力峰值分别升高和降低, 峰值间的压差在逐渐扩大。这是由于, 当轴承转速增大时, 间隙速度梯度增加, 气膜受轴颈剪切驱动作用加剧, 一方面使得轴颈间隙气膜压力峰值扩大, 另一方面轴颈间隙的气膜粘性耗散作用增强, 这也可以用于解释图 16 中发现的随轴承转速提升, 最高气膜温度峰值升高的现象。比较发现, 试验结果和数值模拟结果总体趋势一致, 呈现相同的变化规律。并且在两处压力峰值附近吻合度较高。这验证了本研究中模型的精度与可靠性。

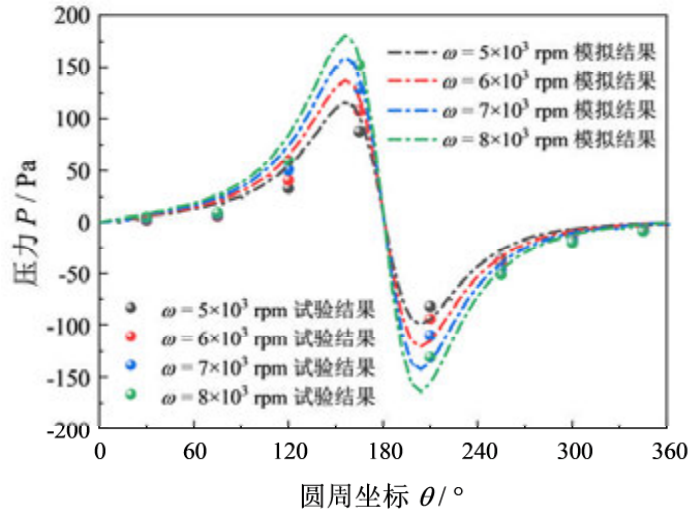


图 18 不同轴承转速下间隙压力分布数值和试验结果对比

图 19 是控制其余参数不变, 仅改变轴承偏心率单一变量, 计算获得了不同轴承偏心率下的间隙气膜压力分布情况试验和数值模拟结果对比情况。如图 19 所示, 当轴承偏心率从 0.5 增大至 0.9 时, 气膜最大和最小压力峰值分别迅速增大和减小, 变化幅度随偏心率的升高而增强, 并且峰值间压差快速扩大。这是由于, 随着偏心率的增大, 间隙楔形截面变化加剧, 最小间隙处缩小而最大间隙处扩大, 导致气膜通过最小间隙时受到的阻塞作用增强, 从而使得最大气膜压力峰值升高; 而最大间隙附近由于存在低于环境压力的负压区域, 当大偏心率下环境空气未能充分吸入轴承最大间隙时, 会使得最小压力峰值出现降低。对比试验结果和数值模拟结果发现, 两者变化趋势一致, 数值高度吻合。这也印证了本研究模型的精度和可靠性。

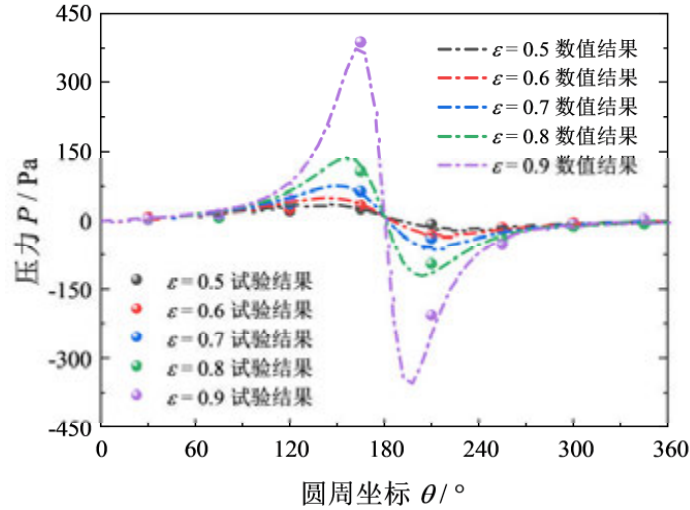


图 19 不同偏心率下间隙压力分布数值和试验结果对比

2.8 试验观测间隙温度分布情况

图 20 是试验过程中由红外热成像仪拍摄获得的，不同轴承转速下间隙内最小气膜厚度附近处的轴壳壁表面最高温度，以及周围温度分布情况。图中分别标记出了由测温窗口拍摄获得的最小间隙附近的最高气膜温度，以及其周围的温度平均值、最小值等情况。可以发现，温度分布情况与图 11 和图 12 中模拟获得的低转速、轻载荷下的粘性耗散热分布情形类似。这一方面解释了，间隙粘性热耗散是导致动压气体轴承间隙气膜温度升高的重要原因；另一方面，也验证了数值模拟结果的正确性。图 21 为控制其余参数不变，仅改变轴承转速单一变量时，气膜最大温度无量纲温差的试验和模拟数值对比情况。当轴承转速从 6×10^3 rpm 增加到 1×10^4 rpm 时，气膜最大无量纲温差随轴承转速提高近似呈线性升高变化，数值模拟结果和试验结果总体吻合度良好，但也存在一些差异。

导致出现该现象的原因可能有以下原因：其一、综合考虑到试验安全性和设备相关要求，现阶段试验轴承转速相对较低，使得气体粘性热耗散现象不够强烈，从而一定程度上扩大了数值模拟和试验结果间的差别；其二、考虑到计算效率和计算经济性，数值模拟中对于气膜粘性耗散热通过转轴传导的考虑相对有限，而实际工程中存在气膜部分热量沿转轴传导现象，故也会导致了两者间的差别；其三、为避免观测设备介入轴承间隙，引起气膜流场和温度场变化，故对于红外观测窗和 PT100 测温孔均留有一定壁厚，经计算，毕渥数 Bi 均远小于 0.1，在工程上已经可以视为两侧同温，但是还是难以避免可能产生 5% 及以上的温度误差。在后续的研究中，将对上述几点问题着手解决，以期改善研效果，进一步提高粘性热耗散数值模型和试验结果之间的吻合度。

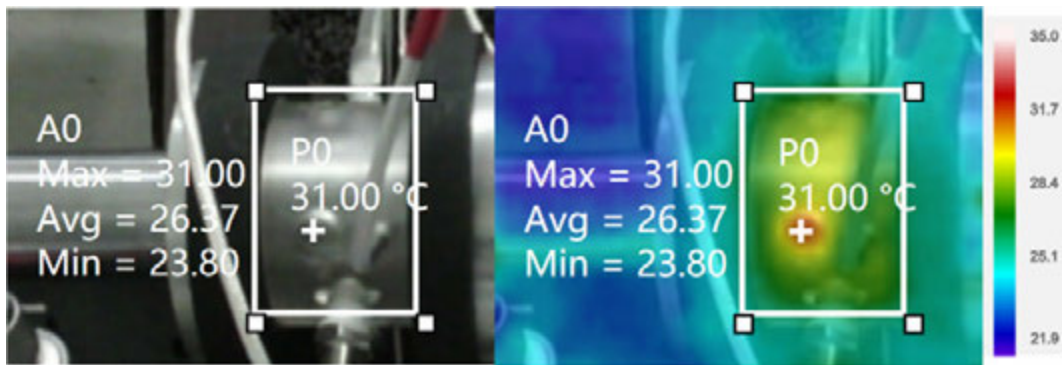


图 20 试验过程中轴壳间隙气膜温度分布情况

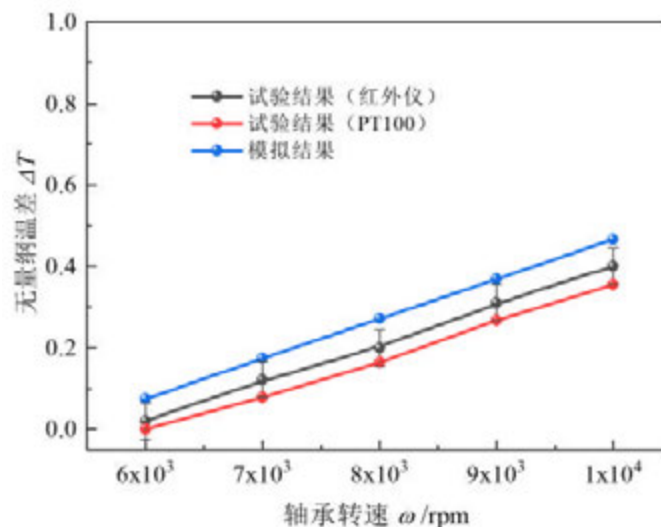


图 21 不同轴承转速下气膜最大无量纲温差试验和数值结果对比

3 结 论

动压气体轴承作为一类重要旋转机械支撑元件，广泛运用于空气循环机、透平膨胀机、微型燃气轮机以及相关航空航天设备等高速负载设备应用场景。作为一项卡脖子关键技术，其运行时内部流动、传热机理复杂，国外对其研究起步较早，而国内研究相对较晚，在其设备性能和工程应用推广方面仍落后于国外。本文对动压气体轴承在宏观、介观不同尺度下，采用数值方法对间隙润滑气膜压力、粘性耗散热、温度等在不同轴承运行和边界条件下的分布变化规律，分别考虑了滑移效应、温度阶跃效应等的影响。并结合试验手段，对相关数值模拟结果进行了验证，表明本研究中数值模型具有较高的精度和计算经济性，对该类轴承的优化设计具有良好的工程应用前景。具体结论归纳如下：

- (1) 数值模拟获得的数值模拟结果和试验结果吻合度良好，验证了模型的精确度和可靠性。宏观和介观模型具有良好的一致性。
- (2) 转速一定载荷提升时，动压气体轴承间隙气膜压力和粘性耗散热的最高和最低峰值均增大；载荷一定转速提升时，动压气体轴承间隙气膜压力最高和最低峰值分别减小和增大，而粘性耗散热的最高和最低峰值均随之增大。与不考虑滑移效应相比，滑移效应下的相关峰值变化幅度更大。
- (3) 与不考虑温度阶跃相比，考虑温度阶跃情况下，随着 Ec 数、偏心率 ε 、轴承转速 ω 增大，轴承间隙尺寸 C 的减小，气膜最大温度峰值提升，温度阶跃的影响进一步加剧。

对动压气体轴承变截面微间隙的粘性热耗散进一步进行跨尺度深入研究，改进试验条件、并结合试验结果研究优化相关数值模型，对于掌握完全自主知识产权，提升该类重要轴承元件的设计优化能力，推进相关重大装备的工程研发水平具有重要意义。

参考文献

- [1] Dousti S, Allaire P, Dimond T, et al. An extended Reynold equation applicable to high reduced Reynolds number operation of journal bearings[J]. Tribology International, 2016, 102: 182—197
- [2] Samanta P, Murmu N C, Khonsari M M. The evolution of foil bearing technology[J]. Tribology International, 2019, 135: 305—323
- [3] Gu L, Guenat E, Schiffmann J. A Review of Grooved Dynamic Gas Bearings[J]. Applied Mechanics Reviews, 2020, 72(1): 010802
- [4] White J. Surface roughness effects in the region between high wave number and high bearing number limited lubricant flows[J]. Journal of Tribology, 2013, 135(4): 041706
- [5] Feng K, Huang Z, Guo Z Y. Design of spherical spiral groove bearings for a high-speed air-lubricated gyroscope[J]. Tribology Transactions, 2015, 68(6): 1084—1095
- [6] Feng K, Liu W, Yu R, et al. Analysis and experimental study on a novel gas foil bearing with nested compression springs[J]. Tribology International, 2017, 107: 65—67
- [7] Feng K, Liu W, Zhang Z, et al. Theoretical model of flexure pivot tilting pad gas bearings with metal mesh dampers in parallel[J]. Tribology International, 2016, 94: 26—38
- [8] 舒行军, 徐刚, 郑越青等. 大承载波箔型空气动压轴承性能的工程实验研究[J]. 润滑与密封, 2017, 42(4): 125—131
SHU Xingjun, XU Gang, ZHENG Yueqing, et al. Engineering experimental investigation on the performance of large load capacity air foil bearing[J]. Lubrication Engineering, 2017, 42(4): 125—131
- [9] 张涛. 气体箔片轴承转子系统动力学性能实验研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018
ZHANG Tao. Experiment research on the rotordynamic performance supported by gas foil bearing [D]. Changsha: Hunan University, 2018
- [10] Heshmat C A, Xu D S, Heshmat H. Analysis of gas lubricated foil thrust bearings using coupled finite element and finite difference methods[J]. Journal of Tribology, 2000, 122(1): 199—204
- [11] Peng Z C, Khonsari M M. Hydrodynamic analysis of compliant foil bearings with compressible air flow[J]. Journal of Tribology, 2004, 126(7): 542—546
- [12] Lee Y B, Kwak H D, et al. Numerical prediction of slip flow effect on gas-lubricated journal bearings for MEMS/MST-based micro-rotating machinery[J]. Tribology International, 2005, 38(2): 89—96
- [13] 虞烈, 戚社苗, 耿海鹏. 弹性箔片空气动压轴承的完全气弹润滑解[J]. 中国科学 E 辑: 工程科学 材料科学, 2005, 35(7): 746—760
YU Lie, QI Shemiao, Geng Haipeng. Complete aero-elastic lubrication solution of elastic foil aerodynamic bearing[J]. Scientia Sinica Technologica, 2005, 35(7): 746—760
- [14] 虞烈. 弹性箔片轴承的气弹润滑解[J]. 西安交通大学学报, 2004, 38(3): 327—330
YU Lie. Solution of Elasto-Aerodynamic Lubrication for Compliant Foil Bearings[J]. Journal of Xi'an Jiang Tong University, 2004, 38(3): 327—330
- [15] Bhore S P, Darpe A K. Investigations on characteristics of micro/ meso scale gas foil journal bearings for 100–200W class micro power systems using first order slip velocity boundary conditions and the effective

- viscosity model[J]. *Microsystem Technologies*, 2013, 19(4): 509--523
- [16] Bhore S P, Darpe A K. Nonlinear dynamics of flexible rotor supported on the gas foil journal bearings[J]. *Journal of Sound and Vibration*, 2013, 332(20): 5135--5150
- [17] Larsen J S, Santos I F, Osmanski V S. Stability of rigid rotors supported by air foil bearings: Comparison of two fundamental approaches[J]. *Journal of Sound Vibration*, 2016, 381: 179--191
- [18] Nielsen B B, Santos I F. Transient and steady state behavior of elasto-aerodynamic air foil bearings, considering bump foil compliance and top foil inertia and flexibility: A numerical investigation[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J-Journal of Engineering Tribology*, 2017, 231(10): 1235--1253
- [19] Guo Z Y, Cao Y L, Feng K, et al. Effects of static and imbalance loads on nonlinear response of rigid rotor supported on gas foil bearings[J]. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2019, 133: 106271
- [20] 李旺. 动压气体轴承周向变截面间隙内流动特性研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2019
- LI Wang. Research on flow characteristics of aerodynamic bearings with variable cross sectional clearance [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2019
- [21] 吴垚, 杨利花, 徐腾飞等. 气体动压径向轴承超薄气膜润滑特性分析[J]. *振动工程学报*, 2019, 32(05): 908—917
- WU Yao, YANG Lihua, XU Tengfei, et al. Analysis on dynamic characteristics of the ultra-thin gas film lubrication in cylindrical gas journal bearing[J]. *Journal of Vibration Engineering*, 2019, 32(05): 908—917
- [22] Jacobson B, Floberg L. The finite journal bearing considering vaporization[J]. *Transactions of Chalmers University Technology*, 1957, 190: 1—119
- [23] Floberg L. On journal bearing lubrication considering the tensile strength of the liquid lubricant, *Transactions of the Machine Elements Division*[C], Lund Technical University, Lund, Sweden, 1973. 1—26
- [24] Floberg L. Cavitation boundary conditions with regard to the number of streamers and tensile strength of the liquid, *Cavitation and related phenomena in lubrication*[C]. *Proceedings of the 1st Leeds-Lyon Symposium on Tribology*, University of Leeds, UK, 1974. 31—36
- [25] Olsson K O. Cavitation in dynamically loaded bearings[C]. *Transactions of Chalmers University Technology*, Göteborg, Sweden, 1965, 308: 92—98
- [26] Sharipov F. Data on the Velocity Slip and Temperature Jump on a Gas-Solid Interface[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2011, 40(2): 023101
- [27] Peng Z C, Khonsari M M. A thermohydrodynamic analysis of foil journal bearings[J]. *Journal of Tribology*, 2006, 128(3): 534-541
- [28] 费业泰. 误差理论与数据分析[M]. 北京: 机械工业出版社, 2010
- FEI Yetai. Theory of errors and data processing[M]. Beijing: China Machine Press, 2010

渐扩结构微小通道内气液 Taylor 流动及强化换热研究

甲福星, 李善威, 张政, 张海滨, 魏民, 田茂诚

(山东大学能源与动力工程学院, 济南 250061)

(Tel: 13695431566, Email: weimin@sdu.edu.cn)

摘要: 大量研究表明微小通道内气液 Taylor 流中液塞长度的减小可以提高换热效果, 本研究以此为出发点提出了渐扩结构微小通道从而实现强化换热的目的。本文采用实验研究和数值模拟相结合的方法, 分析了渐扩结构微小通道内气液 Taylor 流的流动及换热特性。结果表明与传统直通道相比, 渐扩通道内液塞长度最大减小了 55.67%。渐扩通道内短而多的 Taylor 气泡单元形成了更多的有效强化换热段, 换热效果更好, 平均 Nu 数相比直通道提高了 19.2%, 与此同时通道内整体压降更低, 较直通道降低了 36.84%。

关键词: 气液 Taylor 流; 渐扩结构; 微小通道; 强化换热

0 前言

微通道散热技术具有传热温差小、传热效率高、结构紧凑以及换热面积大等特点, 高效的换热能力使得微小通道在电子信息、航空航天、现代医疗、化学生物工程等诸多领域得到了广泛的应用^[1, 2]。

受到微尺度效应的影响, 单相流体在微通道内的流体流动主要是层流, 换热能力有限。通过引入气体或者不混相液体来形成两相 Taylor 流可提供更高的传质和传热性能^[3], 进而受到人们的关注。从传统概念上讲, Taylor 气泡因对流体产生纵向涡, 增加了流体的混合, 导致传热强化, 故而现在关于纵向涡强化换热的研究也越来越多, 而且已在工程实际中得到应用^[4]。

在关于 Taylor 气泡的研究中, 液塞长度是一个重要影响因素。许多研究都表明通道内液塞长度越短, 微小通道气液 Taylor 流换热效果越好^[5-9]。基于此背景, 本文提出了渐扩结构通道, 可以使 Taylor 流中液塞长度沿流动方向逐渐变短, 从而达到强化换热的效果。本研究通过实验与数值模拟相结合的方法探究了渐扩结构微小通道内 Taylor 气泡流动和强化换热特性, 对于深入了解 Taylor 流强化换热机理和高效微换热器设计具有一定的指导意义。

1 实验系统及数据处理

1.1 设计通道的结构及尺寸

基金项目: 国家自然科学基金 U 形管流动冷凝过程中两相流动及其诱导振动特性研究 (52176080);

山东省自然科学基金 多尺度微通道热沉内流体受控分布及强化传热研究 (ZR2019BEE012)

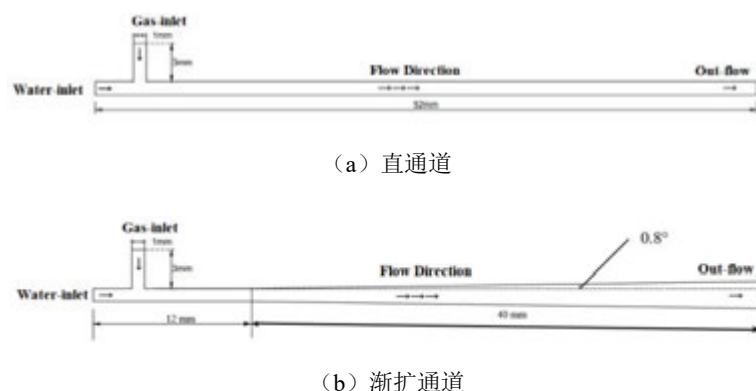


图 1 两通道水平截面示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the horizontal cross section of the two channels

两微通道设计制作的水平截面示意图如图 1 所示。微通道主通道总长度为 52 mm，垂直于主通道的支通道长度为 3 mm，入口宽度均为 1 mm，各部分加工深度均为 1 mm。渐扩通道自距离入口 12 mm 处开始渐扩，渐扩角度为 0.8° 。

实验过程中制作使用的微通道实验段主要是由两部分构成，第一部分为 T 字垂直共流型通道，材质为亚克力（PMMA）；第二部分为外部粘接钢针，外径 1.0 mm，材质为不锈钢。实验段采用精密机械加工雕刻出实验所需微通道结构后与底板进行热压键合制成（实物如图 2 所示）。



图 2 实验用加工微通道实物图

Fig. 2 Physical view of the processing microchannel for experiments

1.2 实验系统

实验系统及装置的详细原理图如图 3 所示。液路（超纯水）由空气压缩机、空气过滤器、压力真空控制器、储液瓶、流量传感器组成。通过计算机中与微流体控制器搭配的 ESI 软件结合流量传感器可以快速准确地实现对泵入液体流量（流速）的调控。气相（空气）经高精度微量注射泵泵入微通道。

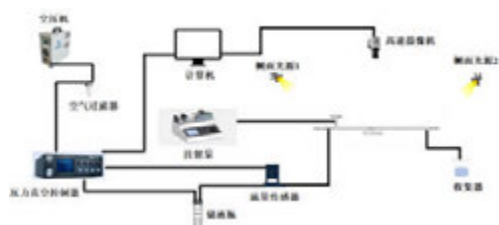


图 3 实验系统示意图

Fig. 3 Schematic of the experimental system

1.3 数据处理

图 4 为实验图片处理过程（以直通道为例）。图中 L_L 为液塞长度，即 2 个连续气泡之间的长度； L_G 为气泡长度。本实验中图片后期灰度处理、气泡和液塞的长度测量等均通过软件 ImageJ 处理计算得到，其中长度测量时以实际进口通道宽度（1mm）作为测量标尺。

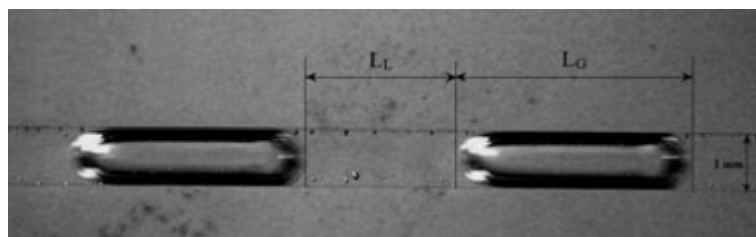


图 4 实验图片处理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the experimental image processing

2 实验结果与讨论

2.1 渐扩形微通道对 Taylor 气泡形状的影响

在 Taylor 气泡流动过程中，Taylor 气泡的形状是影响 Taylor 流传热传质现象的重要参数之一，也是用来表征 Taylor 流的流体动力学的重要参数。正是有气泡的存在，Taylor 流的传热效率能够得到有效的增强。

为了确保形成稳定的 Taylor 流，实验过程中气液流速均为 0.06 m/s，我们选择主通道内 Taylor 气泡流动已充分发展、流型稳定的区域进行观测，该部分同时也是后续数值模拟进行换热的区域。

在传统矩形直通道内，Taylor 流中的气泡可以近似看作前后两端为半球形的圆柱体，其侧视图如图 5（a）所示。在直通道内连续稳定的层流过程中，从气泡形成到运动到微通道出口，气泡的大小、形状基本一致，其传热传质性质也基本无任何差异^[10, 11]。而同一工况下，渐扩通道内气泡的形状则会沿流动方向不断发生变化，呈现出向圆形靠拢的趋势，如图 5（b）所示。由于实验中通道深度 1 mm 的限制，所以并未观测到流动过程中有标准的圆形气泡产生。

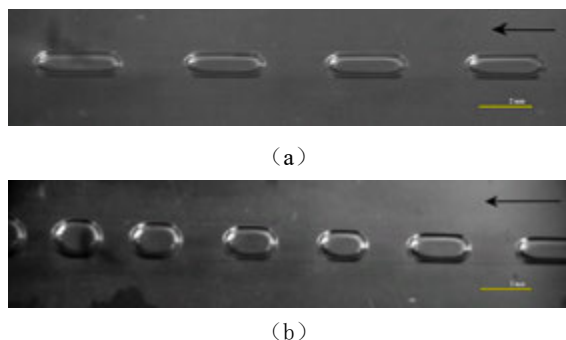


图 5 两通道内 Taylor 气泡形状变化图

Fig. 5 Variation of Taylor bubble shape in two channels

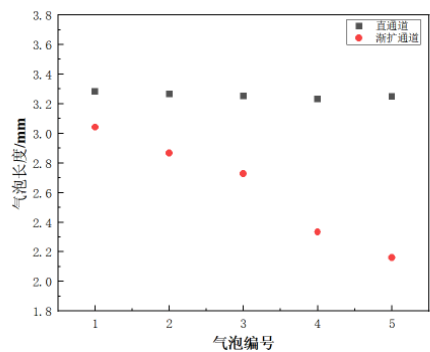
可以看出，在渐扩通道流动过程中 Taylor 气泡不断发生着非破坏性形变。相应的，形变过程中气液两相之间的混合与相互扰动也会随之增强。这一形变现象不仅会影响传质过程，也可能对通道内的传热过程产生影响。

2.2 渐扩形微通道对气泡/液塞长度的影响

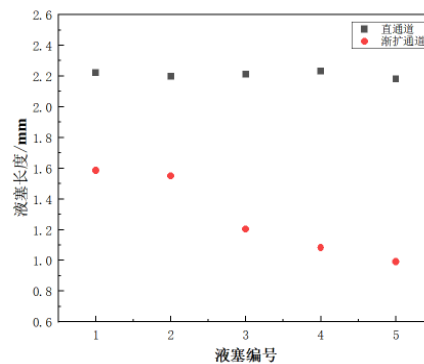
在对 Taylor 流动的研究中，气泡和液塞的长度和气泡形状一样也是用来表征 Taylor 流的流体动力学的重要参数。需要强调的是，在 Taylor 流中气泡长度和液塞长度对传质、反向混合及传热至关重要。现有的实验或基于 CFD 的关联式通常都将传热系数与气泡/或段塞长度联系起来。

图 6 为两种通道内 Taylor 流动过程中不同实验编号的气泡和液塞长度，不同编号代表气泡或液塞在通道内流动发展过程中的不同位置。可以看到在直通道内无论是气泡还是液塞都保持稳定，长度基本无变化。而由于气泡和液塞在渐扩通道内流动时，它们均向渐扩通道宽度方向延展扩张，长度均有一定程度上的缩短，这也使得相同观测通道长度下渐扩通道内观测到的 Taylor 气泡数量更多。

渐扩通道对 Taylor 气泡和液塞长度都有着很大的影响，经计算，仅在实验的观测段区域，与传统直微通道相比，渐扩通道内气泡长度最大减小了 34.15%，液塞长度最大减小了 55.67%。液塞长度与气泡长度相比减小幅度更为显著。



(a) 气泡长度



(b) 液塞长度

图 6 两通道内 Taylor 气泡与液塞长度变化图

Fig. 6 Graph of Taylor bubbles versus liquid plug length in both channels

3 传热数值模拟

为了进一步探究渐扩结构对 Taylor 流流动换热特性的影响，本研究采用 VOF 方法进行了数值模拟研究，考察了压降特性和换热特性。

3.1 物理模型

模拟采用 ICEM CFD 软件构造二维物理模型模拟通道内两相流。模型结构与实验部分相同。

图 7 为以渐扩通道为例的模型设置示意图，该模型由入口混合区、换热通道区组成。在进入换热通道区之前的入口混合区是一个长 12 mm 的绝热区，该绝热段的长度大于实际混合区的长度，以确保在换热通道区时流动已经达到充分发展状态，模拟中主要研究换热段间的换热特性。



图 7 渐扩通道模型物理设置示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the physical set-up of the progressive expansion channel model

3.2 数学模型

3.2.1 模拟方法和边界条件设置

本文在模拟方法的选择上，选择了与实验实际情况接近的固定参考系（FFR）方法。

对于 FFR 方法，本研究，计算域的长度设置为 52 mm。采用速度入口和压力出口边界条件，微通道壁面采用固壁边界条件。设置恒壁温边界条件 $T = 302.15 \text{ K}$ ，进口流体温度保持 $T_{in} = 298.15 \text{ K}$ 。初始状态下（ $t = 0 \text{ s}$ 时）计算域内流体纵向和横向的速度均为 0 m/s ，设置计算域中水的体积分数为 1，温度为 298.15 K 。水（连续相）和空气（分散相）的物理性质见表 1。

表 1 流体物理性质

Tab. 1 Physical properties of fluids

流体	密度 ρ (kg/m^3)	粘度 μ ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	导热系数 κ ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	比热容 c_p ($\text{J/kg}\cdot\text{K}$)	表面张力 σ (N/m)
水	997	8.89×10^{-4}	0.600	4182.00	0.0735
空气	1.185	1.83×10^{-5}	0.024	1006.43	0.0735

3.2.2 网格无关性与模型验证

本文中使用 ICEM CFD 软件采用结构化网格对二维几何模型进行网格划分。

对于网格独立性，在气相速度为 0.06 m/s ，液相速度为 0.08 m/s ，液相粘度为 $8.89 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，表面张力为 0.0735 N/m 的典型条件下本节设置了五种从 5176 到 53929 不同的网

格数，以直通道为例研究了网格尺寸对数值结果的影响，网格数为 24201 的示意图如图 8 所示。

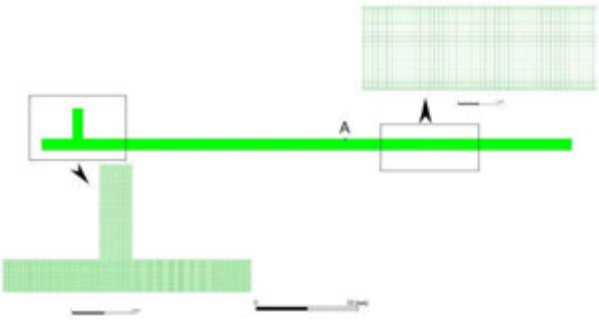


图 8 网格示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the grid

图 9 显示了不同网格尺寸模型的加热壁上任意一点 A（位置见图 8 标注）处的热通量随时间的变化（ $0 \text{ s} \leq t \leq 0.2 \text{ s}$ ）。可以看到当时间小于 0.05 s 时，不同网格尺寸模型的 A 点处的热通量几乎没有差异。然而，当时间大于 0.05 s 时，对于网格个数为 24201、35309 和 53929 的网格模型，A 点的热通量几乎相同，而对于网格数为 5176 和 10581 的模型，A 点的热通量不同。因此，基于对计算时间和结果准确性的考虑，本此模拟中最后选择使用网格数为 24201、最小网格尺寸为 0.0385 mm 的网格划分方法进行计算。

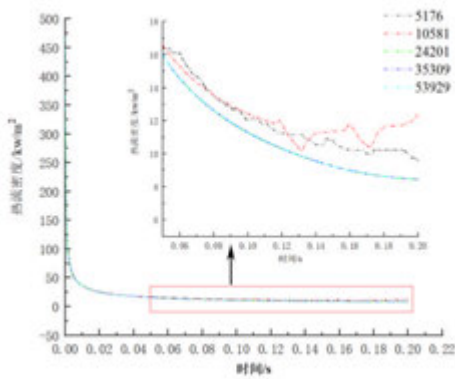


图 9 网格无关性验证

Fig. 9 Grid-independence verification

为验证计算模型的可靠性，对比了相同条件下直通道内液塞长度的计算结果与前文的实验值，其结果如图 10 所示。从图中可以看出，计算结果与实验结果的吻合度较好，经计算模拟结果与实验结果最大误差为 9.12% 。出现实验值较模拟值偏小的误差原因与实验图片处理时气泡与液塞边界的选取标准有关，这表明采用本文建立的数值方法进行模拟研究是可靠的。

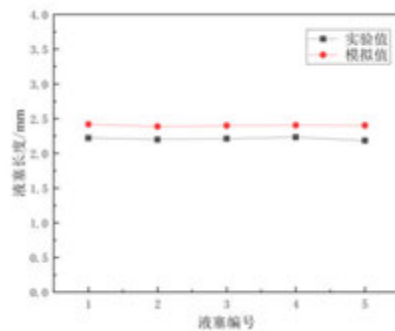


图 10 模型可靠性验证

Fig. 10 Model reliability validation

4 模拟结果与讨论

4.1 两通道换热段内压降分析

从两通道换热段压力云图 11 对比中我们可以看到在出口位置两通道压力基本一致而在换热段开始位置处直通道内压力明显更高，我们可以初步得到渐扩通道可以获得更低压降的结论。

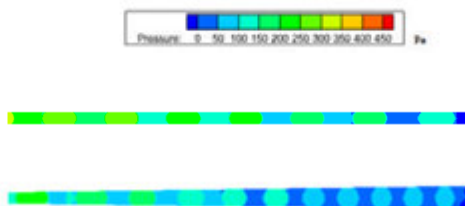


图 11 两通道换热段压力云图

Fig. 11 Pressure clouds in the two-channel heat exchange section

通道内压降是评估系统流动稳定性的重要参数，我们进一步对压降进行量化。分析通道轴线位置压降变化，两通道轴线位置的压降变化曲线如图 12 所示。

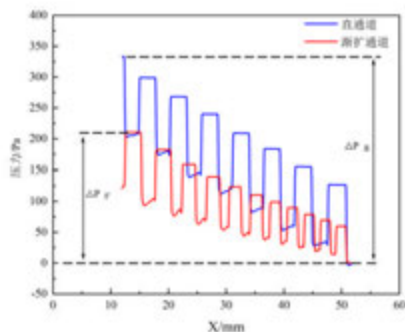


图 12 两通道轴线位置压降变化图

Fig. 12 Variation of pressure drop at the axial position of the two channels

我们可以看到，Taylor 流动过程中压降的变化规律与液塞与气泡的分布有关。很明显，渐扩通道内整体压降 $\Delta P_{\text{扩}}$ 比直通道内整体压降更低。经计算， $\Delta P_{\text{直}}=333.32 \text{ Pa}$ ， $\Delta P_{\text{扩}}=210.52 \text{ Pa}$ ，渐扩通道较直通道内整体压降降低了 36.84%，微通道系统稳定性更好。

4.2 两通道内温度场分布特性

图 13 为直通道和渐扩通道模拟计算处理后得到的通道内温度场分布图。可以看到在加热前段两通道内液塞的头部和尾部均存在着较为明显的低温涡流内循环区（图中 A、B），这一区域内循环流动的存在使液塞中产生了大量的径向热混合，从而显著增强了换热，其中液塞尾部的循环强度强于头部^[9]。加热后段直通道内循环区分布较为均匀，而渐扩通道内循环区在上下两侧的分布出现差异，这可能与进口处支通道的设计分布有关。可以看到在渐扩通道中内循环区存在的时间更久，径向热混合效果更持续。加热后段可以看出渐扩通道内液塞温度更高，强化换热效果更好。

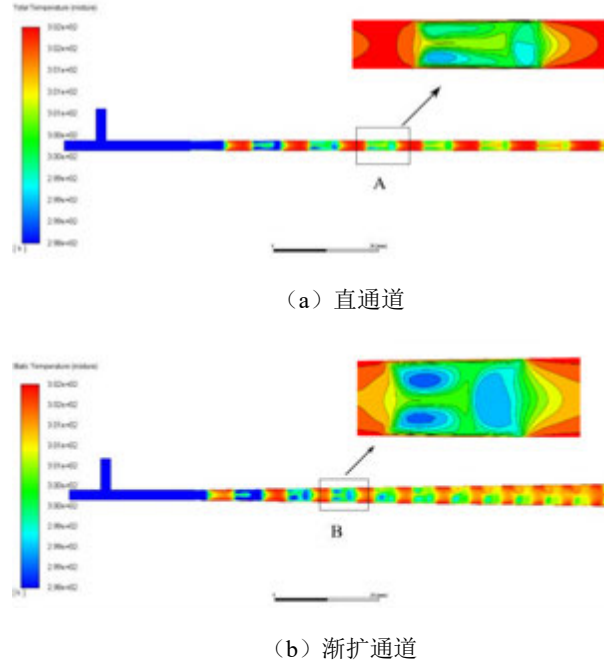


图 13 两通道内温度场分布

Fig. 13 Temperature field distribution within the two channels

4.3 两通道内 Nu 数分布特性

为了进一步探究渐扩通道的强化换热效果，我们用两通道内局部努塞尔数 Nu_x 来表征通道内换热，计算公式见式（5）：

$$Nu_x = \frac{q_{w,x} D}{k(T_w - T_{bulk,x})} \quad (5)$$

$$q_w|_x = k \frac{\partial T}{\partial n} |_w \quad (6)$$

其中 $T_{bulk, x}$ 为通道内混合流体平均温度， D 为局部通道水力直径， k 为水的导热系数。

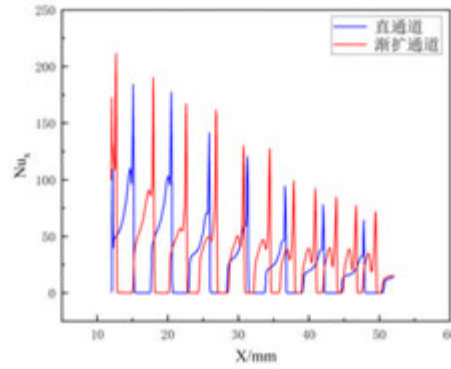


图 14 两通道内 Taylor 流动局部换热系数

Fig. 14 Local heat transfer coefficient for Taylor flow in two channels

如图 14 所示，在固定壁面温度的条件下，流体温度不断升高，壁面与流体温差减小，两通道内局部 Nu 数在流体运动方向逐渐变小。在变化趋势上可以看到每次 Nu 数沿轴向的变化循环都是先经历一段平台期再整体平缓上升到达波峰最后再急剧下降。还可以看出渐扩通道的局部 Nu 数变化不仅峰值更高而且波峰更多，这是因为每一个气泡与液塞的组合单元换热效果更好，渐扩通道中有效换热单元更多。

对于两通道整体换热能力的定量比较，可以用平均 Nu 数，计算公式见式 (7)：

$$Nu_{ave} = \frac{1}{L} \int_0^L Nu_x dx = \frac{D}{Lk} \int_0^L \frac{q_{w,x}}{T_w - T_{bulk,x}} dx \quad (7)$$

经计算，本研究中直通道与渐扩通道中的平均 Nu 数分别为 25.38 和 30.25，渐扩通道内 Taylor 气泡流的平均 Nu 数相比直通道内 Taylor 气泡流提高了约 19.2%。整体换热效果得到了提升。

5 结 论

本文提出了采用渐扩结构强化微小通道内 Taylor 流换热能力，并通过实验与数值模拟相结合的方法探究了渐扩结构微小通道内 Taylor 气泡流动和强化换热效果，主要结论如下：

(1) 渐扩通道由于横截面逐渐变大，气泡、液塞长度均变短，液塞长度与气泡长度相比减大幅度更为显著。与传统直通道相比，渐扩通道内气泡长度最大减小了 34.15%，液塞长度最大减小了 55.67%。

(2) 在恒壁温加热的条件下，相同气液混合稳定流经渐扩通道加热段后与直通道相比混合流体的温度更高，压降更小，强化换热效果更好。渐扩通道内 Taylor 气泡流的平均 Nu 数相比直通道提高了约 19.2%。

参考文献

- [1] 葛洋, 姜未汀. 微通道换热器的研究及应用现状 [J]. 化工进展, 2016, (S1): 6.
Ge Yang, Jiang Weiting. Current status of research and application of microchannel heat exchangers [J]. Chemical Progress, 2016, (S1): 6.
- [2] 袁旭东, 贾磊, 周到, 等. 微通道临界热通量的基础理论与提升技术研究进展 [J]. 化工学报, 2021.
Yuan XD, Jia L, Zhou Z, et al. Advances in the basic theory and enhancement techniques of critical heat flux in microchannels [J]. Journal of Chemical Engineering, 2021.
- [3] QIAN D, LAVAL A. Numerical study on gas and liquid slugs for Taylor flow in a T-junction microchannel [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(23): 7609-7625.
- [4] 武俊梅, 陶文铨. 纵向涡强化通道内换热的数值研究及机理分析 [J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(9): 5.
Wu JM, Tao WQ. Numerical study and mechanism analysis of heat transfer in longitudinal vortex-enhanced channels [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2006, 40(9): 5.
- [5] MEHDIZADEH A, SHERIF S A, LEAR W E. Numerical simulation of thermofluid characteristics of two-phase slug flow in microchannels [J]. International journal of heat and mass transfer, 2011, 54(15): 3457-3465.
- [6] LEUNG S S Y, LIU Y, FLETCHER D F, et al. Heat transfer in well-characterised Taylor flow [J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(24): 6379-6388.
- [7] LIU D, LING X, PENG H, et al. Experimental and numerical analysis on heat transfer performance of slug flow in rectangular microchannel [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 147: 118963.
- [8] WALSH P A, WALSH E J, MUZYCHKA Y S. Heat transfer model for gas-liquid slug flows under constant flux [J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2010, 53(15-16): 3193-3201.
- [9] ZHANG J, LI W. Investigation of hydrodynamic and heat transfer characteristics of gas-liquid Taylor flow in vertical capillaries [J]. International communications in heat and mass transfer, 2016, 74: 1-10.
- [10] LEUNG S S Y, GUPTA R, FLETCHER D F, et al. Effect of Flow Characteristics on Taylor Flow Heat Transfer [J]. Indengchemres, 2012, 51(4): 2010-2020.
- [11] ZHANG Q, LI Z, LI B, et al. Characterization of bubble population morphology in direct contact heat transfer process under different flow regimes and its influence on heat transfer performance [J]. Experimental thermal and fluid science, 2023, 147: 110933.

混合颗粒纳米流体的稳定性能 与导热性能探析

张亚茹, 崔柳*, 李广瑞, 白志伟, 魏高升, 杜小泽
(华北电力大学电站能量传递转化与系统教育部重点实验室, 北京, 102206)
(Tel: 010-61773958, Email: liucui@ncepu.edu.cn)

摘要: 在高温熔盐中添加纳米颗粒形成熔盐基纳米流体可以有效提高熔盐的热导率及比热等热物性, 是一种有效、低成本的改性方法。然而, 纳米流体不稳定, 容易出现团聚沉降问题导致热物性降低。在纳米流体中添加混合种类纳米颗粒有望改善其稳定性。本文采用分子动力学模拟方法比较了添加单一 SiO_2 颗粒和混合 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒对太阳盐稳定性能与导热性能的影响, 并分析了颗粒扩散系数和间距、径向分布函数、声子振动态密度、原子能量以揭示微观机理。研究表明, 相较于单一颗粒纳米流体, 混合颗粒纳米流体中, 颗粒和基液之间作用更强引起的流体粘度增大, 颗粒的布朗运动变弱且平均间距变远, 引发颗粒间碰撞几率减小, 团聚趋势变小, 进而导致纳米流体稳定性增强。另外, 混合颗粒纳米流体的热导率提升效果优于单一颗粒纳米流体。颗粒质量分数为 9% 时, 混合颗粒纳米流体热导率相较于单一颗粒纳米流体提高了约 33%。随着颗粒负载量增大, 单一和混合颗粒纳米流体热导率均增大, 但混合颗粒纳米流体与颗粒负载量的正相关关系更强。混合颗粒纳米流体热导率的提升归因于体系原子间库仑能增强, 但与固液界面振动耦合强度无关。本文为高性能复合熔融盐的构建及性能调控探索了可行技术途径。

关键词: 混合颗粒纳米流体; 热导率; 稳定性; 分子动力学

0 引言

随着两会中“碳达峰”、“碳中和”目标的提出, 节能减排也日渐成为科研重点, 太阳能以其清洁, 能量大等优点^[1]成为近年来的热点。目前应用最广泛的太阳能利用技术包括集中式太阳能热发电 (Concentrated solar thermal power generation, CSP) 和太阳能光伏发电 (Photovoltaic, PV) 两种^[2]。CSP 系统利用聚光设备收集热量, 然后通过传热流体将热量传输到热电厂进行发电。而 PV 系统则是将太阳能直接转化为电能。CSP 系统相对于 PV 系统的一个最为重要和明显的优势是易于对多余的能量进行储存, 以实现连续稳定的发电和调峰发电。鉴于太阳能利用的分散性以及不稳定性, 高性能热能存储 (Thermal energy storage, TES) 系统对于缓解太阳辐射波动的负面影响至关重要, 有助于提高系统效率^[3]。熔盐因其蒸汽压低、潜热高、工作温度范围宽、价格低廉等优点, 被广泛用于传热储热工作介质。然而, 熔盐的高熔点、低导热率等特点限制了其在 TES 系统中的应用^[3]。因此, 如何提高熔盐的热物性成为了当前研究的核心内容。

研究发现, 在熔盐中添加纳米颗粒可显著提升其热物性。Wael 等^[4]实验制备了添加爆轰金刚石纳米颗粒的二元硝酸盐纳米流体, 并对其热物性进行了测量, 结果发现其热导率较纯二元熔盐提高 93%。Li 等^[5]制备了添加不同粒径 (10、20、30、60 nm) 和质量分数 (0.5、1、1.5 和 2 %) SiO_2 纳米颗粒的二元熔盐 (53 wt.% KNO_3 +47 wt.% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 纳米流体, 并测量了其热物性, 结果发现, 相比纯熔盐, 纳米流体热导率最大提升比为 20.2%。Li 等^[6]采用分子动力学模拟方法研究了 SiO_2 /太阳盐纳米流体的热导率。结果表明, 质量分数

资助项目: 国家自然科学基金 (No. 51806064, 52176069, 52090062), 中央高校基本科研业务费 (2023JC001)

10 %时, 熔盐的热导率提高了 54.5%, 并且热导率随颗粒负载量的增加而增加。Rao 等^[3]通过分子动力学模拟研究了添加 SiO₂ 和 Al₂O₃ 纳米颗粒的太阳盐基纳米流体。结果表明, 在纳米颗粒质量分数为 0.5%条件下、颗粒直径为 1 nm 时太阳盐热导率分别增加了 3.5%和 7.0%, 颗粒直径为 2 nm 时热导率分别增加了 8.1%和 14.8%。然而, 单一纳米流体存在颗粒团聚沉降问题导致体系不稳定, 反而影响热导率的提升。Li 等^[7]在实验中提到, SiO₂ 熔盐纳米流体中添加其他不同颗粒会不同程度的影响纳米流体的稳定性, 从而影响颗粒的热物理性能。Yu^[8]等实验研究了四元共晶硝酸盐基 SiO₂-TiO₂ 混合纳米流体的热物性。结果表明, 与纯基液相比, 熔盐纳米复合材料的导热系数提高了 53.7%, 比单一 SiO₂ 和 TiO₂ 纳米流体的导热系数分别提高了 16.8%和 6.3%。Kanti 等^[9]研究了 Al₂O₃、GO 和 Al₂O₃-GO/H₂O 纳米流体的分散稳定性和热物理性能, 发现 GO 的加入提高了 Al₂O₃ 纳米流体的导热系数和稳定性, 并且 GO 的百分比越大, 导热系数越大。目前, 虽然已有部分学者对添加混合纳米颗粒的纳米流体展开初步探究, 但导热性能提升以及稳定性能等的微观机理尚未明晰, 亟待进一步探讨。

本文利用分子动力学模拟方法对比了单一 SiO₂ 纳米颗粒与混合 SiO₂-Al₂O₃ 纳米颗粒对太阳盐导热性能的影响, 并研究了纳米流体热导率随颗粒负载的变化规律。进一步计算了声子振动态密度和原子能量明晰了热导率的提升机制。此外, 分析了颗粒的扩散系数、相对运动以及径向分布函数, 进而预测了单一和混合纳米流体的稳定性。

1 模型及模拟方法

1.1 模型构建

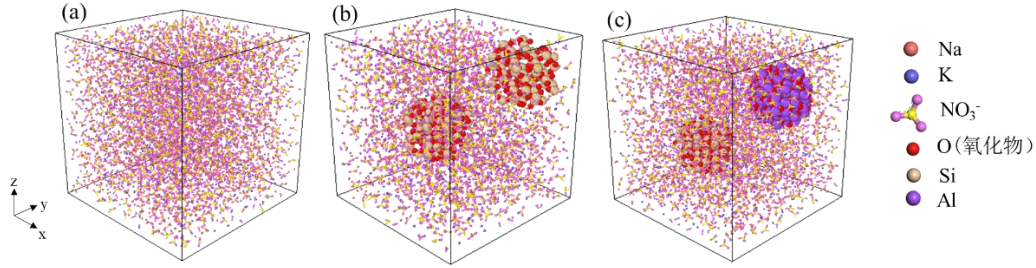


图 1 (a) 太阳盐, (b) SiO₂/太阳盐纳米流体和 (c) SiO₂-Al₂O₃/太阳盐纳米流体模型

构建太阳盐模型如图 1(a)所示。将 K⁺、Na⁺及 NO₃⁻离子按照 NaNO₃: KNO₃=60: 40 wt. % 的配比随机填充在正方体盒子中。在此基础上, 构建太阳盐基纳米流体模型。首先, 在纯太阳盐模型中挖两个直径为 10 Å 的球形孔。需要注意的是, 挖孔后须对基盐离子数进行调整, 使之满足质量比例要求。随后, 将直径为 9 Å 的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 球形纳米颗粒置于孔中心。质量分数为 9%的 SiO₂/太阳盐纳米流体、SiO₂-Al₂O₃/太阳盐纳米流体模型分别如图 1(b)和 (c)所示。二者的模拟盒子的尺寸根据太阳盐、纳米颗粒的密度及纳米颗粒的不同添加比例分别计算确定为 43 Å 和 47 Å。研究已发现, 模拟盒子大于 40 Å 可克服尺寸效应^[10]。

1.2 力场设置

选取 Buckingham 势函数^[11]描述硝酸盐中各离子间的相互作用, 以及 SiO₂ 纳米颗粒内部原子之间的相互作用。Buckingham 势函数如式 (1) 所示。

$$U = A_{ij} e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

式中, r_{ij} 代表粒子 i 和 j 之间的距离; q_i 和 q_j 分别代表粒子 i 和 j 的电荷数。对于 Buckingham 势函数, 不同原子间相互作用的参数通过 Lorentz-Berthelot 混合规则^[11]进行计算。式 (1) 有关参数如表 2 所示。

对于硝酸根内部的势能函数，选用 harmonic 势函数^[12]描述 N-O 键的伸缩项势能，选用 charmm 势函数^[12]描述 N-O-N 键角的弯曲势能项，如式（2）和（3）所示。

$$E = K_r(r - r_0)^2 \quad (2)$$

$$E = K_\theta(\theta - \theta_0)^2 + K_{UB}(r - r_{UB})^2 \quad (3)$$

在以上两式中， r 和 θ 参数表示键长和键角；参数 K_r 、 K_θ 和 K_{UB} 分别表示键长项、键角项和 Urey Bradley 项的力常数； r_{UB} 表示 Urey Bradley 项的平衡距离。式中各参数如表 3。

表 2 Buckingham 势函数参数^[11]

Atom	q_i (e)	A_{ii} (eV)	ρ_{ii} (Å)	C_{ii} (eV·Å ⁶)
Na	1	424.0269	0.3170	1.0486
K	1	1553.9232	0.3370	15.1735
N	0.95	1459.3560	0.2646	11.2359
O (in NO ₃ ⁻)	-0.65	2694.8352	0.2392	11.2489
O (in SiO ₂)	-0.955209	657.8794	0.3860	26.7667
Si	1.910418	3142.2654	0.3510	625.1210

表 3 harmonic 和 charmm 势函数参数^[12]

Group	K_r (eV·10 ⁻²⁰ m)	r_0 (10 ⁻¹⁰ m)	K_θ (eV)	θ_0 (°)	K_{UB} (eV)	r_{UB} (10 ⁻¹⁰ m)
NO ₃ ⁻	17.5344	1.2676	2.7122	120	4.9608	2.1955

Al₂O₃ 中原子之间相互作用及纳米颗粒和硝酸盐基液离子之间的相互作用均采用 L-J 势能函数^[13, 14]描述，如式（4）所示。L-J 势能函数所涉及的参数参考表 4。Al₂O₃ 颗粒内的键长键角等分子内力场可通过式（5）的形式进行描述^[13]，相关参数见表 5。

$$E_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\xi \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4)$$

$$E = K_s(r - r_0)^2 + K_b(\theta - \theta_0) + K_t(1 + d \cdot \cos(n\phi)) \quad (5)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (6)$$

Al₂O₃ 和 SiO₂ 原子之间的相互作用采用 BMH 势函数^[15, 16]描述，如式（7）所示，参数参考表 6。

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (7)$$

表 4 L-J 势函数参数^[13, 14]

材料	Interaction	ζ (Kcal/mol)	σ (Å)	q (e)
Al ₂ O ₃	Al-Al	0.040	4.053	1.5
	O-O(In Al ₂ O ₃)	0.228	2.860	-1.0
SiO ₂	Si-Si	0.040	4.053	1.910418
	O-O(In SiO ₂)	0.228	2.860	-0.955209
SS base fluid	N-N	0.167	3.501	0.95
	O-O(In SS)	0.228	2.860	-0.65
	Na-Na	1.607	1.897	1.0
	K-K	5.451	3.197	1.0

表 5 Al₂O₃ 颗粒内的键长键角等分子内力场参数

Group	$K_s(\text{eV} \cdot 10^{-20}\text{m})$	$r_0(10^{-10}\text{m})$	$K_b(\text{eV})$	$\theta_0(^{\circ})$	$K_t(\text{eV})$	$d(10^{-10}\text{m})$	ϕ
Al ₂ O ₃	392.8	1.775	100.3	109.5	26.270	-1	2
			31.1	149.8			

表 6 BMH 势函数参数^[15, 16]

Interaction	$A_{ii}(\text{eV})$	$B_{ii}(\text{\AA})$	$C_{ii}(\text{eV} \cdot \text{\AA}^6)$
I-O	62178.93553	0.165	0
O-O	1805634.563	0.170	17.34
Al-Si	2992.814992	0.160	0
Si-O	86909.33905	0.165	0

1.3 平衡分子动力学方法

利用平衡分子动力学方法计算热导率。时间步长选取为 0.5 fs。x、y 和 z 三个方向均设置为周期性边界条件。体系先在 NPT 系综下弛豫 100 万步（设置温度为 573 K，压强为 1 bar，控温器和控压器选择 Nosé-Hoover 形式^[17]），再转至 NVT 系综下弛豫 200 万步；最后，将弛豫得到的体系转入 NVE 系综中继续弛豫 400 万步。完成弛豫后，体系在 NVE 系综下继续运行 100 万步。

利用平衡分子动力学（EMD）方法计算热导率，由 Green-Kubo 公式进行热流自相关计算可得到热导率^[18]，如式（8）所示，

$$\lambda = \frac{1}{3Vk_B T^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}(t) \mathbf{J}(0) \rangle dt \quad (8)$$

式中， λ 表示热导率， V 表示系统容积， k_B 表示玻尔兹曼常数， t 表示时间， $\langle \dots \rangle$ 表示系综平均， $\mathbf{J}(t)$ 表示系统在 t 时刻的热流向量^[19]，其表达式（9）如下。

$$\mathbf{J} = \left[\sum_{j=1}^N \mathbf{v}_j E_j - \sum_{\alpha=1}^2 h_{\alpha} \sum_{j=1}^{N_{\alpha}} \mathbf{v}_{\alpha j} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N r_{ij} (\mathbf{v}_j \cdot \mathbf{F}_{ij}) \quad (9)$$

式中， $\mathbf{v}_j$ 和 E_j 分别表示粒子 j 的速度向量与总能量， r_{ij} 和 $\mathbf{F}_{ij}$ 分别表示粒子 i 与 j 之间的距离和相互作用力， N 表示体系中的粒子总数。

值得注意的是，式（9）中第一项代表原子运动产生的能量输运也称对流项，第三项代表原子间的相互作用产生的能量输运也称维里项，第二项代表偏焓值，对于单组分体系，偏焓值为 0，而对于多组分体系，偏焓值则不为 0，且该部分热流对热导并无贡献，须减去^[19]。

573 K 时，太阳盐和 9 wt. % 的 SiO₂/太阳盐纳米流体的热流自相关函数（HCACF）和热导率随自相关时间的变化分别如图 2（a）、（b）和（c）所示。其他工况的模拟结果与图 2 相似，此处不再赘述。从图 2（a）和（b）中均能看出，HCACF 在 2.5-5 ps 内衰减到 0，本文中选取的 25 ps 的相关时间远远大于此时间，可以确保热导率的收敛。图 2（c）中的太阳盐热导率模拟结果为 0.523 W·m⁻¹·K⁻¹，与 Andrew 等^[20]的实验结果 0.527 W·m⁻¹·K⁻¹ 接近，由此证明本文势能函数和模拟方法的准确性。本研究所得的热导率值均来自于 5 个独立初始随机速度工况下的计算平均值。

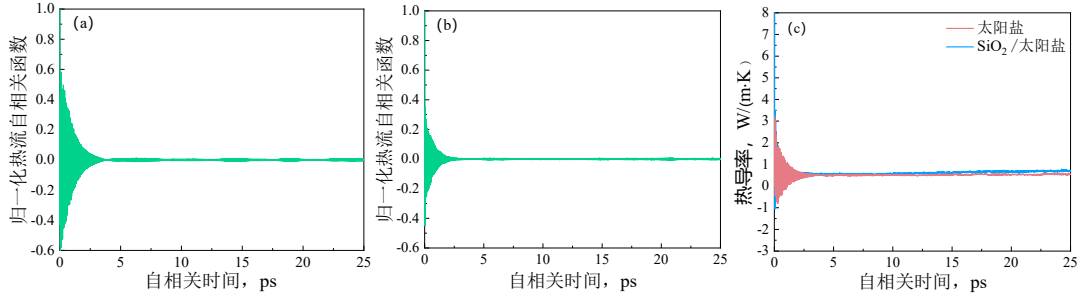


图 2 (a) 太阳盐归一化热流自相关函数；(b) SiO₂/太阳盐纳米流体归一化热流自相关函数；(c) 太阳盐和 SiO₂/太阳盐纳米流体的热导率随自相关时间的变化

2 结果与讨论

2.1 混合颗粒纳米流体的稳定性能

2.1.1 扩散系数

为了比较单一颗粒纳米流体和混合颗粒纳米流体的稳定性,本文首先计算了纳米颗粒的扩散系数(Diffusion coefficient, D)。扩散系数 D 可通过均方根位移(Mean square displacement, MSD) 求导得到, 公式如 (10) 和 (11) 所示^[21]。

$$\text{MSD} = \frac{1}{N} |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \quad (10)$$

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (11)$$

式中, $\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)$ 表示原子在一定时间间隔 t 内的位移 (矢量), N 表示原子总数。

图 3 给出了 SiO₂/太阳盐和 SiO₂-Al₂O₃/太阳盐中每个纳米颗粒的均方根位移。从图 3(a) 中可以看出, 通过对拟合曲线求斜率可以得出 SiO₂/太阳盐中两个 SiO₂ 纳米颗粒的平均扩散系数 $D_1=0.0052$ 。从图 3 (b) 中可以看出, SiO₂-Al₂O₃/太阳盐中, SiO₂、Al₂O₃ 纳米颗粒的扩散系数以及平均扩散系数分别为 $D_{\text{SiO}_2}=0.0007$ 、 $D_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.00427$ 、 $D_2=0.0024$ 。可见, 相比 SiO₂/太阳盐中的 SiO₂ 颗粒, SiO₂-Al₂O₃/太阳盐中的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 颗粒扩散系数减小。由此说明, Al₂O₃ 颗粒的加入减弱了纳米颗粒的布朗运动, 导致纳米流体的稳定性越强^[22]。该结论有助于解释实验中发现的混合纳米流体热导率更高的现象。

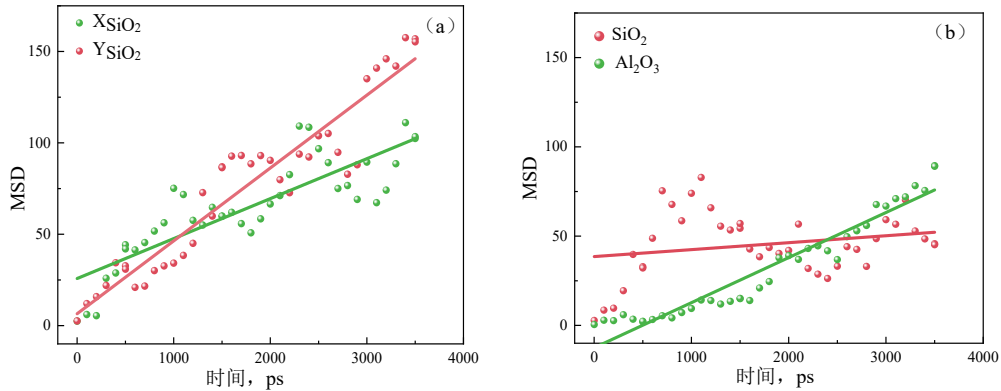


图 3 颗粒质量为比 9% 时, 纳米流体中颗粒的均方根位移: (a) SiO₂/太阳盐, X、Y 分别代表模型内的两个颗粒; (b) SiO₂-Al₂O₃/太阳盐

2.1.2 颗粒间距

为了描述纳米颗粒的分散/聚集趋势，本文计算了体系平衡后， $t_0 + \Delta t$ 时的纳米颗粒间距与初始时间 t_0 的颗粒间距之比，结果如图 4 所示。该距离比可以作为聚结或分散的指标，来表征纳米粒子之间的相对运动。若距离比大于 1，说明纳米颗粒有分散的趋势；反之，颗粒会趋于团聚。图 4 可以看出， SiO_2 /太阳盐中的纳米颗粒间距随时间震荡并一直维持在 1 以下，表明 SiO_2 纳米颗粒有团聚的趋势。然而， $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /太阳盐中 SiO_2 和 Al_2O_3 颗粒间距随时间在 1 附近震荡，表明颗粒有分散趋势。因此，混合纳米流体的稳定性更好。

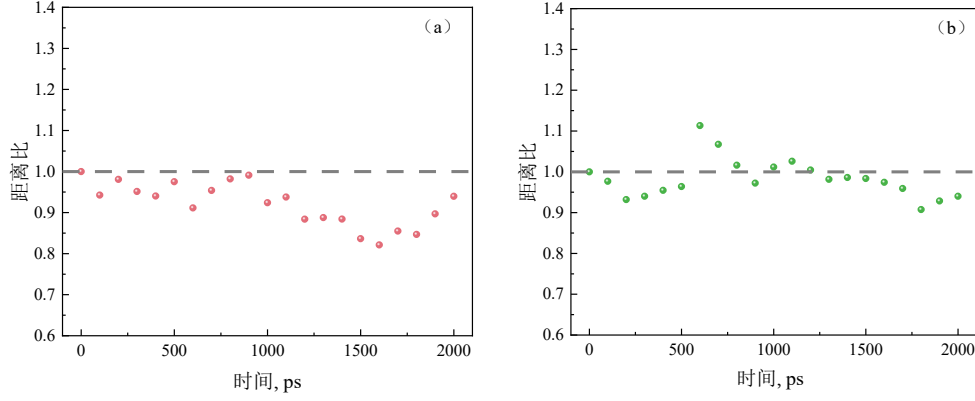


图 4 颗粒质量比 9% 时，(a) SiO_2 /太阳盐纳米流体和 (b) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /太阳盐纳米流体中纳米颗粒距离比。
 $\Delta t = 100 \text{ ps}, 200 \text{ ps}, 300 \text{ ps} \dots 2000 \text{ ps}$

2.1.3 径向分布函数

为了进一步分析添加混合纳米颗粒对太阳盐稳定性能的影响，本文计算了不同原子对的径向分布函数 (Radial distribution function, RDF)，结果如图 5 所示。RDF 表示在中心原子 A 附近找到特定原子 B 的概率，公式如 (12) [23] 所示。

$$g_{AB}(r) = \frac{V}{N_A N_B} \left\langle \sum_i^{N_A} \frac{n_{iB}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (12)$$

式中， N_A 和 N_B 表示粒子数； V 表示系统体积； $n_{iB}(r)$ 表示一个粒子周围从 r 到 $r + \Delta r$ 的半径范围内的 B 粒子的数量。

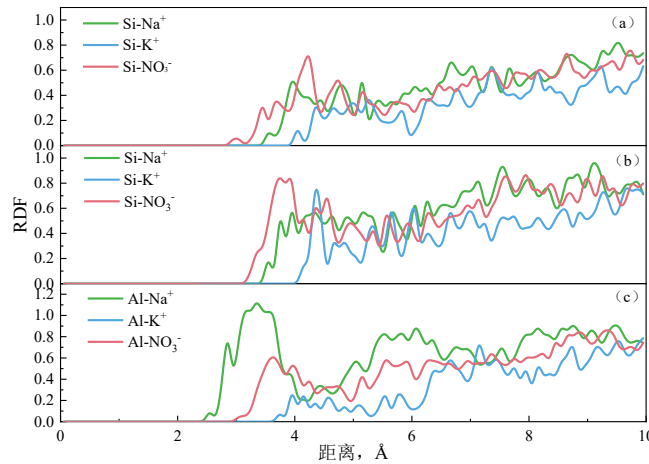


图 5 颗粒质量比 9% 时，(a) SiO_2 /太阳盐纳米流体中 SiO_2 颗粒与基液离子之间， $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /太阳盐纳米流体中 (b) SiO_2 颗粒与基液离子之间以及 (c) Al_2O_3 颗粒与基液离子之间的径向分布函数

图 5 (a) 给出了 SiO_2 /太阳盐中 SiO_2 颗粒和基液离子间的 RDF，图 5 (b) 和 (c) 分别

给出了 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /太阳盐中 SiO_2 颗粒以及 Al_2O_3 颗粒与基液离子之间的 RDF。图 5 可以看出, 相比 SiO_2 /太阳盐, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /太阳盐中的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒-基液离子的 RDF 主峰左移, 表明颗粒与基液离子间平均距离减小^[24], 颗粒与基液间的作用较强。由于纳米颗粒与基盐之间的强相互作用, 纳米流体的内摩擦增加, 导致粘度增大^[25]。在高粘度的纳米流体中, 颗粒的布朗运动较弱, 碰撞几率小, 从而不易团聚^[26]。该发现进一步验证了混合纳米流体稳定性更优的结论。

2.2 混合颗粒纳米流体的导热性能

2.2.1 热导率

573 K 温度下, 太阳盐、 SiO_2 /太阳盐、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /太阳盐的热导率如图 6 (a) 所示。相比基盐, 纳米流体热导率的提升比例 (计算式如式 (13)) 如图 6 (b) 所示。由图 6 (a) 可知, 无论是添加单一 SiO_2 纳米颗粒还是混合 SiO_2 、 Al_2O_3 纳米颗粒均会导致太阳盐的热导率升高, 且混合颗粒对纳米流体的热导率提升效果更优。颗粒质量分数为 9% 时, 混合颗粒纳米流体热导率相较于单一颗粒纳米流体提高了约 33%。此外, 随着颗粒质量比增大, SiO_2 /太阳盐和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /太阳盐热导率均增大, 但 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /太阳盐与颗粒负载量的正相关关系更强。

$$\delta = \frac{\lambda_{\text{纳米流体}} - \lambda_{\text{太阳盐}}}{\lambda_{\text{太阳盐}}} \times 100\% \quad (13)$$

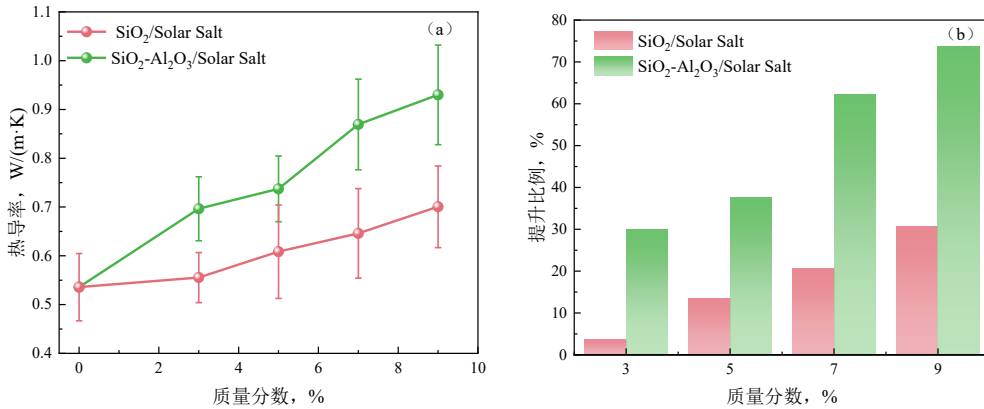


图 6 573 K 温度下太阳盐、 SiO_2 /太阳盐、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /太阳盐的 (a) 热导率和 (b) 热导率提升比

2.2.2 声子振动态密度

为了揭示纳米颗粒提升热导率的机理, 本文首先分析了声子振动态密度 (Vibrational density of state, VDOS)。固液界面的振动耦合强度通过基液和纳米颗粒的 VDOS 曲线的重叠面积 F 来表示。重叠面积越大, 振动耦合越强, 界面热阻越小^[27]。VDOS 通过对速度自相关函数进行傅里叶变换得到^[28], 如式 (14)。VDOS 的重叠面积^[27]通过式 (15) 计算。

$$g(\omega) = \sum_i \int \langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle e^{j\omega t} dt \quad (14)$$

$$F = \int_0^{\omega_0} \min(g_1(\omega), g_2(\omega)) d\omega \quad (15)$$

式中, ω 表示频率, $\langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle$ 表示速度自相关函数。 $g_1(\omega), g_2(\omega)$ 表示两个不同的归一化 VDOS 曲线, $\min(g_1(\omega), g_2(\omega))$ 表示 $g_1(\omega)$ 和 $g_2(\omega)$ 之间的最小值, ω_0 为积分的上界。

图 7 所示为纳米流体中基液和颗粒的声子振动态密度。 SiO_2 /太阳盐中, SiO_2 纳米颗粒 X、Y 与基液的 VDOS 的重叠面积为 $F_1=F_2=0.396$ 。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /太阳盐中, SiO_2 纳米颗粒与基液 VDOS 的重叠面积为 $F_4=0.401$ 。可见, 单一纳米流体和混合纳米流体中 SiO_2 颗粒与基液 VDOS 曲线的重叠面积相差无几, 说明 Al_2O_3 颗粒并未影响 SiO_2 纳米颗粒与基液的振动

耦合强度。此外， $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /太阳盐中， Al_2O_3 纳米颗粒与基液 VDOS 的重叠面积较小 ($F_3=0.285$)，界面热阻较大，导致热导率降低。该趋势与图 6 的结论相悖，表明基液和颗粒在界面处的振动耦合强度并不是影响热导率的主导因素。

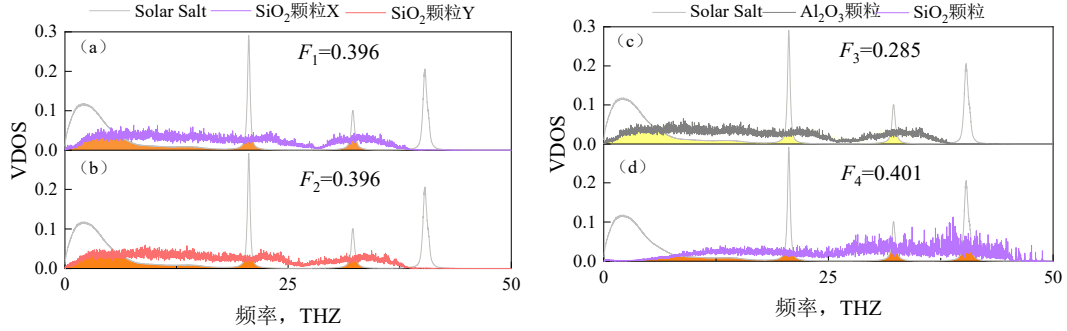


图 7 颗粒质量比 9% 时，纳米流体声子振动态密度： SiO_2 /太阳盐纳米流体 (a) 和 (b)； $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /太阳盐纳米流体 (c) 和 (d)。图中橙色、黄色区域分别表征 SiO_2 颗粒、 Al_2O_3 颗粒和基液 VDOS 的重叠区域

2.2.3 能量分析

本文进一步对 SiO_2 /太阳盐和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /太阳盐的原子能量进行了分析，如图 8 所示。总能量包括动能 E_{KingEng} 和势能 E_{PotEng} ，势能包括范德瓦尔斯能 E_{vdw} 、库仑能 E_{coul} 、长程能 E_{long} 、键能 E_{bond} 、角能 E_{angle} 和二面角能 E_{impro} 。由图 8 可以看出，单一纳米流体和混合纳米流体的动能均很小且无差别，说明纳米颗粒布朗运动并不是引起热导率提升的主要原因。从图 8 中还可以看出，键能、角能和二面角能较小，对体系势能贡献微不足道；库仑能波动较大，直接影响体系势能的变化。故可推断，库仑势能的差异导致单一颗粒和混合颗粒纳米流体热导率存在差异。

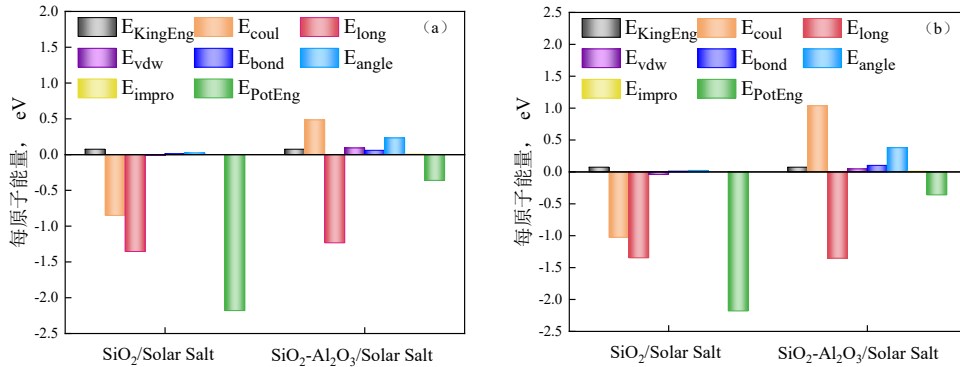


图 8 颗粒添加比为 (a) 7 wt.% 和 (b) 9 wt.% 时纳米流体的原子能量

3 结论

本文基于平衡分子动力学的方法比较了添加单一 SiO_2 颗粒和混合 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒对太阳盐稳定性能与导热性能的影响，并分析了颗粒扩散系数和间距、径向分布函数、声子振动态密度、原子能量以揭示微观机理。研究表明，相较于单一颗粒纳米流体，混合颗粒纳米流体中颗粒和基液间的作用更强导致流体粘度增大，颗粒的布朗运动变弱且平均间距变远，引发颗粒间碰撞几率减小，团聚趋势变小，进而使得稳定性增强。此外，混合颗粒纳米流体的热导率提升效果优于单一颗粒纳米流体。随着颗粒负载量的增大，单一和混合颗粒纳米流体热导率均增大，但混合颗粒纳米流体与颗粒负载量的正相关关系更强。混合颗粒纳米流体的热导率提升与固液界面振动耦合强度无关，与原子库仑势能相关。

参考文献

- [1] Praveen R, Baseer M A, Sankara N K. Design. Performance Analysis and Optimization of a 100 MW Concentrated Solar Power Plant with Thermal Energy Storage; proceedings of the 2018 International Conference on Current Trends towards Converging Technologies (ICCTCT), F, 2018 [C]. IEEE.
- [2] Yadav A, Verma A, Kumar A, et al. Recent Advances on Enhanced Thermal Conduction in Phase Change Materials Using Carbon Nanomaterials [J]. Journal of Energy Storage, 2021, 43: 103173.
- [3] Rao Z, Bai R, Ye K, et al. Effects of Interfacial Layer on Thermal Conductivity Enhancement of Solar Salt-based Nanofluids: Insights from Molecular Dynamics Simulations [J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2022, 35: 102087.
- [4] El-Sayed W G, Attia N F, Ismail I, et al. Innovative and Cost-effective Nanodiamond based Molten Salt Nanocomposite as Efficient Heat Transfer Fluid and Thermal Energy Storage Media [J]. Renewable Energy, 2021, 177: 596-602.
- [5] Li Y, Chen X, Wu Y, et al. Experimental Study on the Effect of SiO₂ Nanoparticle Dispersion on the Thermophysical Properties of Binary Nitrate Molten Salt [J]. Solar Energy, 2019, 183: 776-781.
- [6] Li Z, Cui L, Li B, et al. Enhanced Heat Conduction in Molten Salt Containing Nanoparticles: Insights from Molecular Dynamics [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 153: 119578.
- [7] Zhao L, Baorang L, Liu C, et al. Stability of the thermal performances of molten salt-based nanofluid [J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(6): 1775.
- [8] Yu Q, Lu Y, Zhang X, et al. Comprehensive Thermal Properties of Molten Salt Nanocomposite Materials base on Mixed Nitrate Salts with SiO₂/TiO₂ Nanoparticles for Thermal Energy Storage [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 230: 111215.
- [9] Kanti P K, Sharma P, Maiya M P, et al. The Stability and Thermophysical Properties of Al₂O₃-graphene Oxide Hybrid Nanofluids for Solar Energy Applications: Application of Robust Autoregressive Modern Machine Learning Technique [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2023, 253.
- [10] 李昭. 熔盐基纳米流体热物性强化研究 [D]. 华北电力大学(北京), 2021.
- [11] Qiao G, Lasfargues M, Alexiadis A, et al. Simulation and experimental study of the specific heat capacity of molten salt based nanofluids [J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 111: 1517-1522.
- [12] 倪海欧, 孙泽, 路贵民, 等. NaNO₃-KNO₃-NaNO₂ 三元混合相变熔盐结构与物性的分子动力学模拟 [J]. 储能科学与技术, 2017, 6(4): 669.
- [13] Hu Y, He Y, Zhang Z, et al. Effect of Al₂O₃ Nanoparticle Dispersion on the Specific Heat Capacity of a Eutectic Binary Nitrate Salt for Solar Power Applications [J]. Energy Conversion and Management, 2017, 142: 366-373.
- [14] Hu Y, He Y, Zhang Z, et al. Enhanced heat capacity of binary nitrate eutectic salt-silica nanofluid for solar energy storage [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 192: 94-102.
- [15] Wu T, He S, Liang Y, et al. Molecular Dynamics Simulation of the Structure and Properties for the CaO-SiO₂ and CaO-Al₂O₃ systems [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2015, 411: 145-151.
- [16] Bi Z, Li K, Jiang C, et al. Effects of B₂O₃ on the Structure and Properties of Blast Furnace Slag by Molecular Dynamics Simulation [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, 551: 120412.
- [17] Chen W-H, Wu C-H, Cheng H-C. Modified Nosé-Hoover thermostat for solid state for constant temperature molecular dynamics simulation [J]. Journal of Computational Physics, 2011, 230(16): 6354-6366.
- [18] 叶振强, 曹炳阳, 李元伟. 热导率的平衡分子动力学模拟中的热流计算 [J]. 计算物理, 2015, 32(2): 186-194.
- [19] Babaei H, Keblinski P, Khodadadi J. A proof for insignificant effect of Brownian motion-induced micro-convection on thermal conductivity of nanofluids by utilizing molecular dynamics simulations [J]. Journal of

Applied Physics, 2013, 113(8): 084302.

[20] Zhao A Z, Wingert M C, Garay J E. Frequency-domain hot-wire measurements of molten nitrate salt thermal conductivity [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2020, 66(1): 262-270.

[21] Lee S, Saidur R, Sabri M, et al. Molecular dynamic simulation: Studying the effects of Brownian motion and induced micro-convection in nanofluids [J]. Numerical Heat Transfer, Part A: Applications, 2016, 69(6): 643-658.

[22] Koblinski P, Phillpot S, Choi S, et al. Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids) [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2002, 45(4): 855-863.

[23] Sarkar S, Ghosh N K. Effect of silver nanoparticle volume fraction on thermal conductivity, specific heat and viscosity of ethylene glycol base silver nanofluid: A molecular dynamics investigation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 378: 121635.

[24] Wei X, Yin Y, Qin B, et al. Preparation and enhanced thermal conductivity of molten salt nanofluids with nearly unaltered viscosity [J]. Renewable Energy, 2020, 145: 2435-2444.

[25] Luo Q, Liu X, Wang H, et al. Synergetic enhancement of heat storage density and heat transport ability of phase change materials inlaid in 3D hierarchical ceramics[J]. Applied Energy, 2022, 306: 117995.

[26] Wole-Osho I, Okonkwo E C, Kavaz D, et al. An Experimental Investigation into the Effect of Particle Mixture Ratio on Specific Heat Capacity and Dynamic Viscosity of Al₂O₃-ZnO Hybrid Nanofluids [J]. Powder Technology, 2020, 363: 699-716.

[27] Ma H, Babaei H, Tian Z. The importance of van der Waals interactions to thermal transport in Graphene-C₆₀ heterostructures [J]. Carbon, 2019, 148: 196-203.

[28] Wang Z, Li L. Boiling heat transfer of nanofluids on the graphene membrane: A molecular dynamics simulation [J]. Applied Thermal Engineering, 2022: 118708.

快速瞬态加热过程微加热器温度响应及 流体过热区演变特征的数值模拟研究

吕义高¹, 任林渊², 李鑫¹, 褚雯霄^{1*}, 王秋旺¹

(1. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 西安, 710049;

2. 西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安, 710049)

(Tel: 17791305163, Email: wxchu84@xjtu.edu.cn)

摘要: 浸没于液池中的微加热器在快速瞬态加热条件下, 其表面发生的沸腾成核过程为均相成核或近均相成核, 与常规时间尺度下的微空间尺度沸腾存在显著差异 (本文将其称为“微时空尺度沸腾”)。对于微时空尺度过冷沸腾, 沸腾成核前过热区的形状、尺寸对成核后的气泡动力学行为有重要影响。目前实验研究难以获得快速瞬态加热下微加热器及其附近流体温度变化的详细信息。本文通过数值模拟的方法, 首先详细分析了微时空尺度沸腾过程中气泡成核前微加热器的温度响应以及微加热器附近流体过热区的演变特征, 然后进一步探究了加热方式和自然对流作用对流体温度场和速度场演变的影响规律, 以期后续实验对微时空尺度沸腾传热过程的机理研究提供参考。

关键词: 微加热器; 快速瞬态加热; 过热区; 温度响应。

0 前言

自过去数十年以来, 随着微机电系统 (Micro-Electro-Mechanical System, MEMS) 和微电子工业的持续发展, 人们对微尺度沸腾传热领域的研究兴趣日益增长^[1-3]。一方面, 随着电子设备封装密度的增加, 这些器件表面热流密度越来越高, 当传统的强制风冷技术达到其冷却能力极限时, 液冷 (包括单相液冷和两相液冷) 技术或将成为首要选择方案^[4-7]。另一方面, 对于液体在微加热器表面被加热至成核以及成核后气泡的长大和坍塌过程, 其中, 气泡的长大过程也是其膨胀并对外部液体做功的过程, 因此有研究者将该过程用于 MEMS 器件中微流体的驱动源, 并开发出了不同类型的致动器和其他的新型功能器件, 包括微生物分析系统混合器^[8]、微气泡驱动的生物颗粒致动器^[9]、微泵和微阀^[10, 11]等。此外, 还有研究者利用脉冲激光加热生物流体的爆炸沸腾过程进行医疗手术^[12-14]。

对于以上不同的应用背景, 其核心物理问题均为流体在被快速瞬态加热的微加热器表面的沸腾过程。与传统的常规尺寸或微小尺寸、恒定热源表面的沸腾过程不同的是, 微加热器在快速瞬态加热下其表面成核过程为均相成核或者接近均相成核 (后文称之为“近均相成核”), 沸腾起始过热度极高 (接近通过理论计算的流体过热极限), 而当热流密度足够高时则会观察到爆炸沸腾。此外, 相对于常规尺度的非均相成核过程, 均相成

核过程的重复性更好，其主要受流体物性和热边界条件影响，而与沸腾表面的亲、疏水性和粗糙度等特征关系不大^[15]。

目前对于微空间尺度沸腾传热的研究大多关注于稳态传热过程^[16-19]，只有少数研究者对毫秒至微秒级时间尺度上的微小空间尺度结构表面的沸腾传热过程和汽泡动力学行为进行了一些探索。文献中对该物理问题的探索主要始于 20 世纪 90 年代 Asai 等学者对喷墨打印机内短脉宽（1 ~ 10 μs ）重频（1 ~ 10 kHz）脉冲加热下微加热器表面墨水沸腾过程的成核温度和汽泡动力学行为的研究^[15, 20, 21]。随后，逐渐有一些团队对脉冲热边界微加热器表面的沸腾过程进行了实验研究，包括池沸腾过程^[13, 20, 22-28]和流动沸腾过程^[28-35]。需要注意的是，就“微尺度”而言，其含义应同时包含空间尺度和时间尺度两个方面，而目前文献中所述的“微尺度沸腾”一般仅包含对空间尺度的描述^[17, 18, 36, 37]。对于上述“微尺度”沸腾研究，其沸腾表面通常为毫米级和微米级的薄膜加热器或线加热器，由于热源表面尺寸微小（通常为 $10^{-6} \sim 1 \text{ mm}^2$ ），以较小的加热功率下就可以产生 $10^6 \sim 10^8 \text{ W/m}^2$ 的超高热流密度，在该条件下，微尺寸热源的温升率极高（可达 $10^6 \sim 10^8 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ），流体沸腾起始时间极短，可达毫秒乃至微秒量级^[20, 38]。因此，相对于传统意义上的“微尺度沸腾”而言，将以上研究概述为脉冲热边界“微时空尺度沸腾”似乎更为准确。本文的关注点也正是“微时空尺度沸腾”过程中汽泡成核前微加热器的温度响应以及微加热器附近流体过热区的演变特征。

对于以上的实验研究，成核温度通常是通过 Pt 或者 Ti 微加热器的电阻-温度特性曲线计算得出的平均值，而对于微加热器在快速瞬态加热过程中，其平均温度与与流体接触表面的最大温度往往差异较大，因此实验获得的“成核温度”并非流体在微加热器表面加热沸腾的“真实”成核温度^[24, 26, 27, 38]。此外，虽然最近 Surtaev 等^[12-14]在实验研究中采用红外热像仪进行温度测量，但是实验测量的温度也并非沸腾表面的温度，且受限于红外热像仪的拍摄分辨率，所获得的温度分布不确定度较高。现有的实验研究中对于同一流体在快速加热条件下的由均相成核或者近均相成核引起的爆炸沸腾的成核温度的测量结果并不一致^[20]。另一方面，对于微时空尺度过冷沸腾过程，由于在汽泡成长过程会同时发生蒸发和冷凝，因此汽泡成核前以及汽泡长大过程流体的温度场对汽泡成核以及汽泡成长过程有重要影响。Deng 等^[24]和 Leung 等^[39]基于其实验结果，认为流体过热区的形状和尺寸是影响汽泡长大过程的主要因素，而加热功率和脉宽主要影响流体过热区的高度，微加热器的尺寸主要影响流体过热区的长度和宽度。对于实验观察到的扁平的汽泡薄层，其形成原因在于对应条件下流体过热区的高度远远小于加热器的尺寸。然而目前实验研究难以获得快速瞬态加热下微加热器及其附近流体温度变化的详细信息，因此有必要通过数值模拟的方法，对“微时空尺度沸腾”过程中汽泡成核前微加热器的温度响应以及微加热器附近流体过热区的演变特征进行研究。虽然 Surtaev 等^[13]、Deng 等^[24]和 Li 等^[40]研究者基于其实验工况也进行了数值模拟研究，但是获得的信息较为有限，并未对汽泡成核前微加热器的温度响应以及微加热器附近流体过热区的演变特征进行详细探讨。

综上所述，为了弥补上述研究中的相关局限性，并为后续实验对微时空尺度沸腾传热的机理研究提供参考，本文将对微加热器的快速瞬态加热过程进行数值模拟，首先探

究微加热器的温度响应及流体过热区演变特征，然后对比两种不同加热方式下各介质的温度变化特征，最后讨论了流体物性和自然对流对流体温度场和速度场演变的影响。

1 模型与方法

1.1 物理模型

参考 Surtaev 等^[13]的实验工况建立如图 1 所示的几何模型，整个计算域包括一片厚度为 0.2 mm 的 2 寸蓝宝石晶圆，以及溅射于蓝宝石晶圆上的 ITO 微加热器薄膜和 Ag 电极，上、下两侧流体分别为水和空气。需要注意的是，由于 ITO 微加热器在实验中容易被侵蚀导致其表面形貌发生巨大改变，所以在该实验中并未将微加热器置于液池中使其与液体直接接触，微加热器产生的热量通过蓝宝石晶圆传递至液体区。为了节省计算资源，仅沿微加热器和电极中轴线建立了一半的几何模型，中间截面采用对称边界。不同介质的几何参数如表 1 所示。由于加热时间极短，因此假设计算域的上、下表面和侧面均为绝热边界，整个计算域的初始温度设为 38 °C。

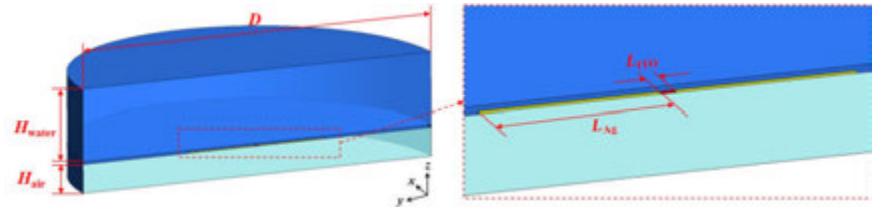


图 1 几何模型

表 1 物理模型中不同介质的几何参数

介质	几何参数	参数值 (mm)
蓝宝石晶圆	晶圆直径 D	50.8
	厚度 δ_{sapphire}	0.4
银电极	长度 L_{Ag}	9.6
	宽度 W_{Ag}	1
	厚度 δ_{Ag}	0.001
ITO 微加热器	长度 L_{ITO}	0.8
	宽度 W_{ITO}	1
	厚度 δ_{ITO}	0.001
水	高度 H_{water}	10
空气	高度 H_{air}	4

1.2 数学模型与计算方法

计算区域的控制方程包括连续性方程、动量方程和能量方程：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{U} = 0 \tag{1}$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{U}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U} \mathbf{U}) = -\nabla p + \nabla \cdot \left[\mu (\nabla \mathbf{U} + \nabla \mathbf{U}^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{U}) \mathbf{I} \right] + \rho \mathbf{g} \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U} h) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + S_h \quad (3)$$

式中, ρ 为密度, μ 为流体动力粘度, λ 为导热系数, h 为焓值; $\mathbf{U}$ 、 p 分别为流体的速度和静压强, T 为温度, $\mathbf{I}$ 、 $\mathbf{g}$ 分别为单位张量和重力加速度, S_h 为热源项。采用商用软件 ANSYS Fluent 2022 R1 对方程进行求解, 压力速度耦合采用 Coupled 算法, 压力采用体积分力加权格式离散, 动量和能量采用二阶迎风格式离散。当每个时间步数值求解的连续性方程和动量方程、以及能量方程的残差分别降至 10^{-4} 和 10^{-6} 时认为计算达到收敛。固体区域的材料物性假设为定值, 具体参数如表 1 所示。对于流体的物性, 为了探讨流体物性参数和自然对流的影响, 对比了定物性以及变物性等不同计算工况, 具体信息将在 2.3 节中详细给出。

表 2 固体材料的物性参数

材料	密度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	比热容 ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$)	导热系数 ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$)
Ag	10490	232	429
ITO	7160	340	8.7
蓝宝石	3980	902	25

1.3 网格与时间步长无关性验证

计算区域的网格结构如图 2 所示, 整个计算域的均为六面体网格, 其由四边形面网格沿着 Z 轴方向扫掠生成, 其中对温度梯度较大的位置进行了加密处理。为了验证计算结果与所采用网格大小的无关性, 生成了四组具有不同单元尺寸的网格, 并在同一工况下进行了计算。这四组网格的数量分别为 1.33×10^5 、 2.33×10^5 、 6.96×10^5 、 1.38×10^6 , 验证工况下微加热器的加热功率为 13.8 W。图 3 所示为采用这 4 组网格计算的微加热器平均温度随时间的变化情况。由图可知, 当网格数量为 6.96×10^5 时, 其计算结果与网格数量为 1.38×10^6 时的计算结果基本重合, 两者温度值最大相差 $3.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。因此, 综合考虑计算时间和计算结果的可靠性, 选择网格数量为 6.96×10^5 的网格系统用于后续的数值模拟。此外, 选取了时间步长 Δt 分别为 1 ms、0.5 ms、0.1 ms、0.05 ms 进行时间步长的独立性验证。图 4 所示为采用不同时间步长计算得出的微加热器平均温度随时间的变化。由图可知, 采用不同时间步长的计算结果相差不大, 当 $\Delta t=0.1\text{ ms}$ 时计算的温度曲线与 $\Delta t=0.05\text{ ms}$ 时的甚至基本完全重合, 两者温度值相差不超过 $1\text{ }^\circ\text{C}$ 。因此, 后续计算的时间步长选为 0.1 ms。

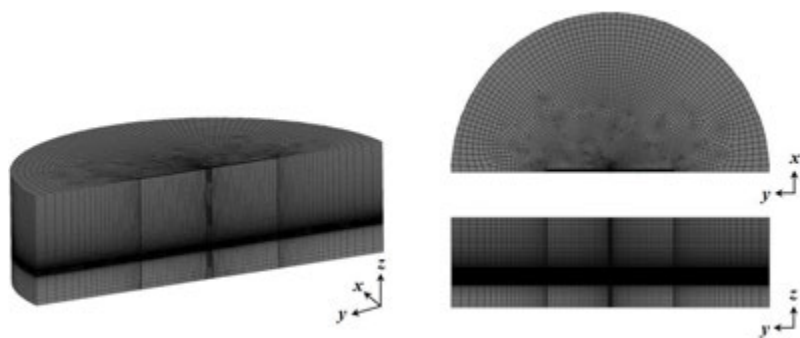


图2 网格结构

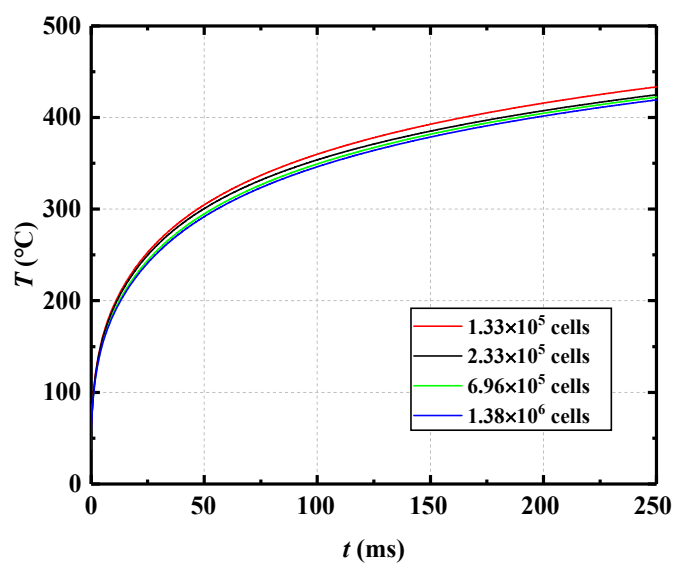


图3 网格无关性验证

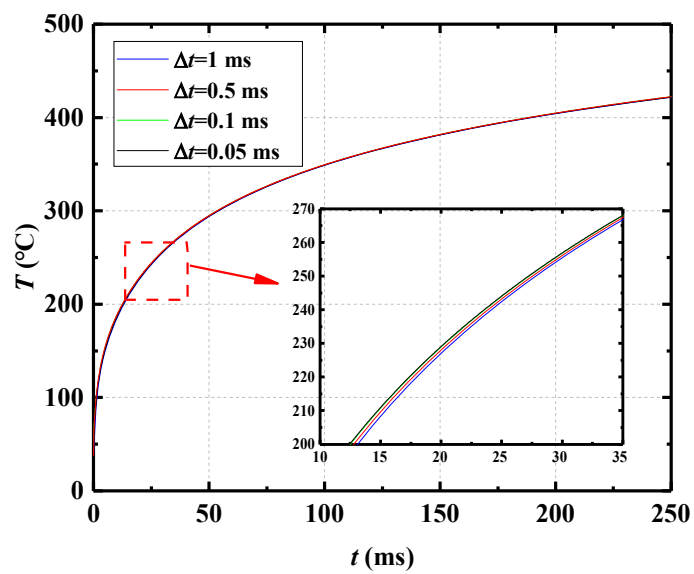


图4 时间步长无关性验证

1.4 模型验证

为验证本文所采用的数学模型对于本研究问题的适用性以及计算结果的可靠性，将数值模拟结果与 Surtaev 等^[13]的实验结果进行了对比。如图 5 所示，对比了三组不同加热功率下 ITO 微加热器温度的实验测量数据和计算结果。需要指出的是，因为本文研究关注的是沸腾成核前的温度场，因此对比时则仅关注加热开始至沸腾成核前的时间段内的数据。整体而言，计算结果和实验数据吻合较好。其中，对于成核时刻三组工况下计算结果与实验值相差分别约为 11 °C、7 °C 和 3 °C。而对于不同加热功率工况下，在加热开始的极短时间内两者存在的较大差异主要是由于：（1）固态开关的导通过程使矩形波加热脉冲存在一个上升前沿；（2）ITO 电阻会受温度的影响而在一定的范围内变化。所以实验过程中加热脉冲并不是确切的矩形脉冲，加热功率在加热开始的极短时间也存在一个升高过程，这也可从 Surtaev 等^[14]后续发表的研究数据中得知，而本文的数值模拟中，在一个加热脉冲内的加热功率假设为定值。此外，图中还给出了 Surtaev 等基于 COMSOL 有限元法的仿真结果。需要注意的是：首先，在他们的数值模拟中，其计算域并不包含 ITO 微加热器而是以一面热流边界进行简化；其次，他们实验测量的微加热器平均温度也是采用红外热像仪拍摄得的表面温度，而热像仪的成像分辨率有限。综上所述，本文所采用的计算方法可以较准确地模拟微加热器在快速瞬态加热过程下的传热过程。

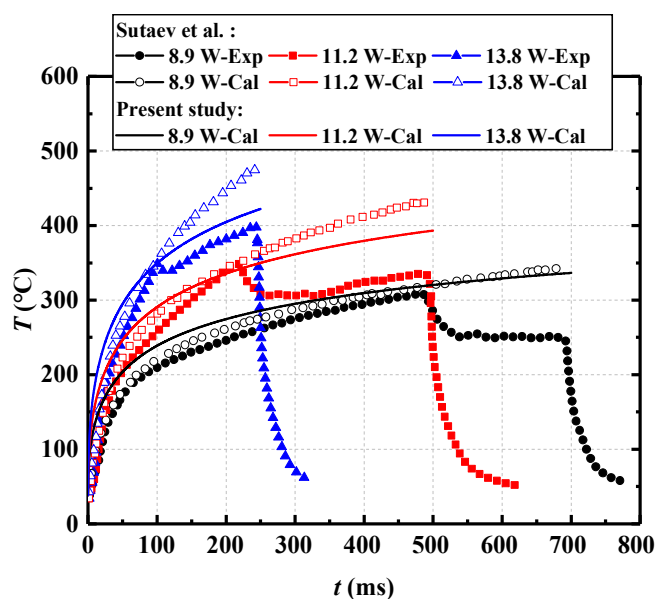


图 5 模型验证

2 结果与讨论

2.1 微加热器的温度响应及流体过热区演变特征

2.1.1 微加热器温度响应及温度场演变

如引言所述，对于微时空尺度沸腾研究，成核温度的确定对于均相成核理论的发展至关重要。而目前对于采用微加热器在快速瞬态加热下的微时空尺度沸腾实验研究中，

其“成核温度”的确定通常是通过 Pt 或者 Ti 微加热器的电阻-温度特性曲线计算得出的“体积平均温度”，对于微加热器在快速瞬态加热过程中，其平均温度和与流体接触表面的最大温度往往差异较大，而由经典成核理论可知，根据与流体接触的热源表面的最大温度值确定成核温度应更为合适^[41-43]，因此实验获得所谓的“成核温度”并非流体在微加热器表面加热沸腾的“真实”成核温度。而目前实验研究均受测量方法所限，因此，本节基于数值模拟结果详细讨论在快速加热下微加热器的温度响应及其温度场的演变特征。

图 6 所示为加热功率 $Q=13.8\text{ W}$ 时微加热器的体积平均温度、最大温度以及蓝宝石衬底靠近流体侧表面最大温度随时间变化。由图可知，在快速加热条件下，微加热器的温度首先快速上升，然后其温升速率逐渐放缓。在与实验条件下成核对应的时刻（即当 $t=100\text{ ms}$ 时）^[13]，微加热器的体积平均温度与其最大温度的差值为 $59.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，蓝宝石表面的最大温度为 $269.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，其与微加热器的平均温度之间的差值达 $79.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。如前所述，在目前的绝大多数相关实验研究中，其成核温度的判定依据是基于微加热器的电阻-温度特性曲线计算得出的平均温度，而由经典成核理论可知，根据与流体接触的热源表面的最大温度值确定成核温度应更为合适。因此，后续研究有必要结合实验和数值模拟研究，定量分析不同实验条件下获得的成核时“微加热器的平均温度”与“成核表面最大温度”之间的定量关系，从而助力均相成核理论的发展。

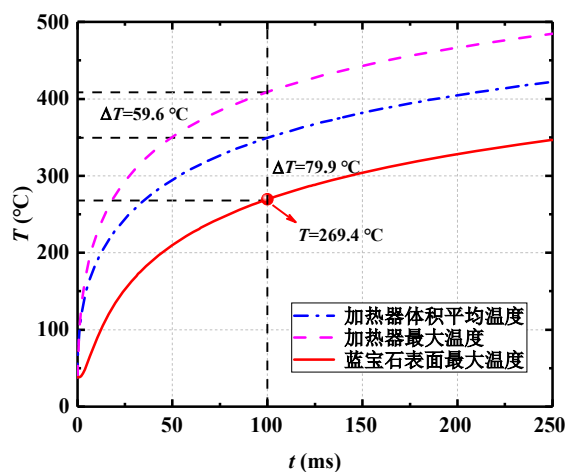


图 6 微加热器体积平均温度、最大温度以及蓝宝石衬底靠近流体侧表面最大温度随时间变化

根据本文数值模拟结果可知，在不同加热功率下，微加热器的体积平均温度与成核表面的最大温度相差巨大，如图 7 所示，且两者的差值随着加热功率的增大而增大。此外，对于不同的加热功率下，成核时蓝宝石表面温度相差约 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，而对应的微加热器平均温度则相差约 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由此可知，目前大多数实验研究中的“成核温度”与实际的均相成核或近均相成核时的温度值差异显著。此外，目前不同研究者通过实验研究得出的近均相成核时的温度值也往往差异较大。比如，文献[41]中列出了采用脉冲加热法和毛细管法获得的水在一个大气压下的过热极限温度分别为 $302.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $279.85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；Kuznetsov 等^[44]通过实验获得的沸腾起始温度大致在 $276\sim 289\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内；Deng 等^[24, 45]采用不同尺寸微加热器进行实验获得的成核温度为 $207\sim 245\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内；Avedisian 等^[46]

通过实验测得的沸腾起始温度则为 283 °C; Romera-Guereca 等^[47]通过实验获得的沸腾起始温度则大致在 250 ~ 320 °C 范围内。此外, Surtaev 等^[13]结合数值模拟对本文对应实验条件获得的沸腾起始温度则在 245~266 °C 范围内。由此可知, 目前对于水在均相成核或近均相成核条件下的成核温度尚无定论。需要注意的, 不同研究者对于沸腾成核的判定依据并不一样, 主要包括两种: 一种是直接将高速相机拍摄到汽泡产生时刻认定为沸腾起始时刻; 另一种是将微加热器温度响应曲线中拐点出现时刻认定为沸腾起始时刻。第一种判定方法受限于高速相机成像分辨率和拍摄帧率, 导致基于此确定的成核时刻与实际成核时间存在一定的偏差。而采用第二种方法时, 当沸腾表面热流密度过大时, 沸腾模式会在极短时间内由核态沸腾转变为膜态沸腾(尤其是当采用微线加热器时)^[48], 由此也会导致成核温度的偏差, 甚至极易烧断微线加热器。

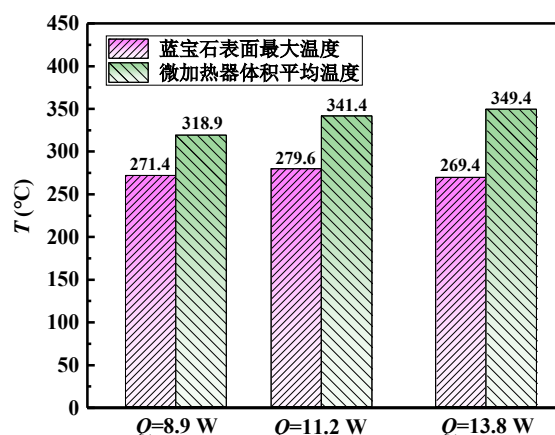


图 7 不同加热功率下沸腾起始时刻蓝宝石衬底靠近流体侧表面最大温度

为了更加直观地观察快速瞬态加热下微加热器的温度场演变特征, 图 8 给出了不同时刻微加热器靠近蓝宝石衬底侧表面温度云图。由图可知, 在开始加热后的极短时间(5 ms)内, 加热器表面高温区域的轮廓近似呈圆角矩形, 而后其逐渐演变为近似椭圆形。微加热器表面温度分布很不均匀, 其中心区域较高而周围温度较低, 当 $t=100$ ms 时, 其表面平均温度为 421.6 °C, 而温度最大值、最小值则分别为 483.8 °C 和 306.8 °C。此外, 微加热器上、下侧边沿处的温度相对于右侧边沿明显较低, 温度梯度明显较大, 这主要是由于微加热器上、下侧与 Ag 电极直接接触, 相对于右侧, 较多的热量通过具有较高热导率的 Ag 电极的导热作用传递至周围区域。

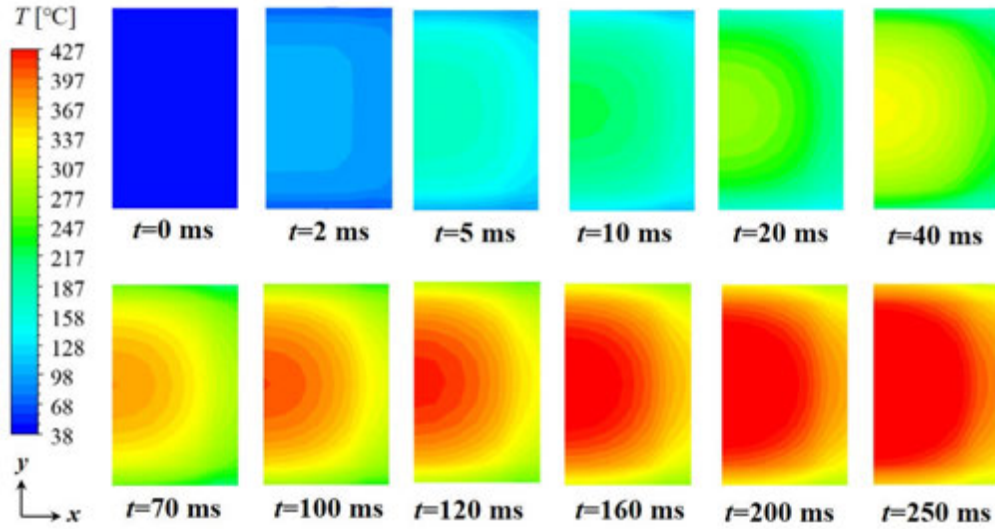
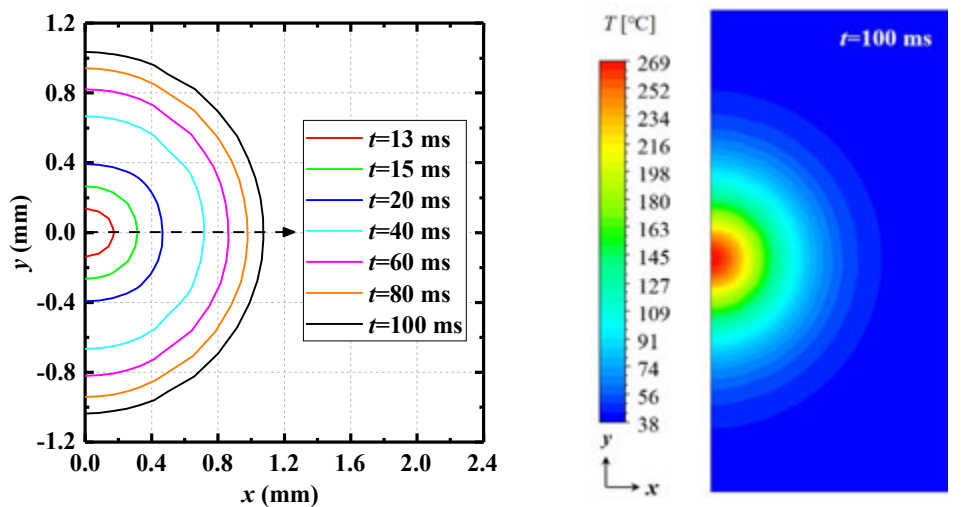


图 8 微加热器靠近蓝宝石衬底侧表面温度场演变

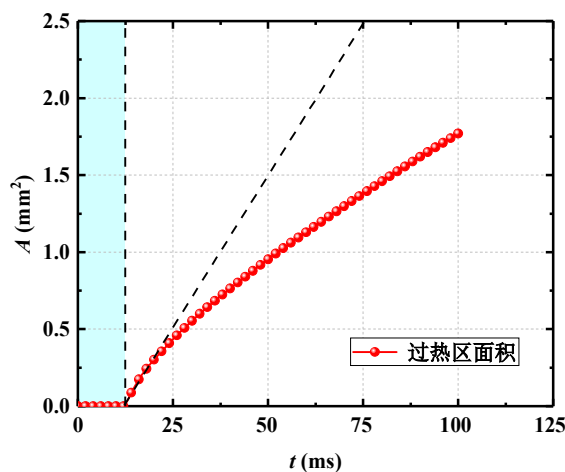
2.1.2 流体过热区演变特征

对于微时空尺度过冷沸腾过程,气泡成核前流体的温度场对气泡成核以及气泡成长行为有重要影响。为了探究沸腾前流体过热区的空间分布特征随时间的演变情况,本节对近壁面处和 $x=0$ 平面蓝宝石衬底附近流体过热区演变特征进行详细分析,需要注意的是,下文所述“过热区”即为流体温度高于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的区域。图 9 (a) 给出了近壁面处流体过热区边界随时间的演变特征,由图可知,直到加热时间接近 13 ms 时,流体才被加热至“过热”状态。而后,随着加热时间的推进,过热区的边界也随之扩张,当 $t=100\text{ ms}$ 时,其边界轮廓近似呈半径为 1.04 mm 的圆形。其扩张速度随时间推进逐渐减慢,对应的,过热区的面积增加速度也逐渐减小,当 $t=100\text{ ms}$ 时,过热区面积为 1.77 mm^2 ,如图 9 (c) 所示。此外,当 $t=100\text{ ms}$ 时,相比于微加热器靠近蓝宝石衬底侧表面高温区近似椭圆形的等温线(如图(8)所示),流体近壁面处高温区的等温线则呈近似呈圆形。这是因为,在此种微加热器布置下,由微加热器产生的热量首先通过导热传递至蓝宝石衬底,而后再传递至流体区,同时蓝宝石的比热容较大,因此在该过程中蓝宝石同时起到了均热和热缓冲作用,导致流体温度由中心高温区至四周低温区呈辐射状扩散,即流体的等温线近似圆形,如图 9 (b) 所示。



(a) 近壁面处流体过热区边界演变

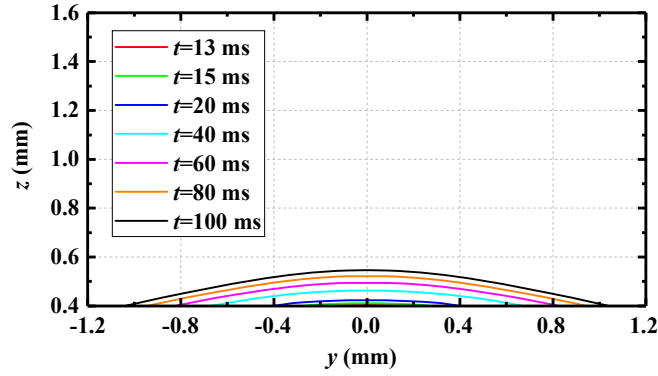
(b) $t=100$ ms 时流体近壁面处的温度场



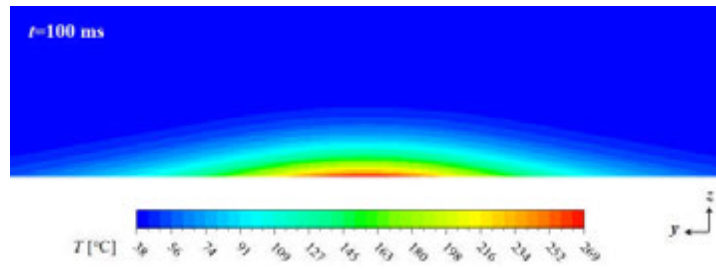
(c) 近壁面处流体过热区面积随时间变化

图 9 近壁面处流体过热区域演变特征

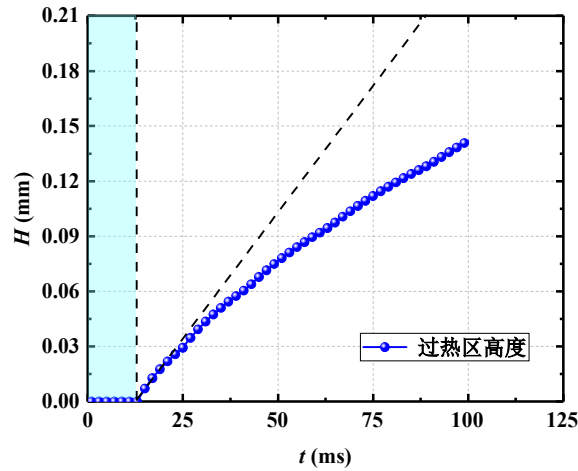
图 10 (a) 所示为 $x=0$ 平面流体过热区边界随时间的变化情况，由图可知，流体过热区整体上呈中间高、两边低的扁平半纺锤形，这主要是由于固体表面附近高温流体主要位于中间区域，如图 9 (b)、10 (b) 所示，同时又由于流体热导率较低，热量向竖直方向传递的速度远小于其向水平方向传递的速度。随着加热时间的推进，其边界也随之向周围和上部扩张。由前文所述可知，当 $t=100$ ms 时，过热区的底面近似呈半径为 1.04 mm 的圆形，而其高度仅为 0.14 mm，如图 10 (c) 所示，此外，过热区高度的增速也随着加热时间的推进而减小。



(a) $x=0$ 平面流体过热区边界演变



(b) $t=100$ ms 时 $x=0$ 平面流体温度场



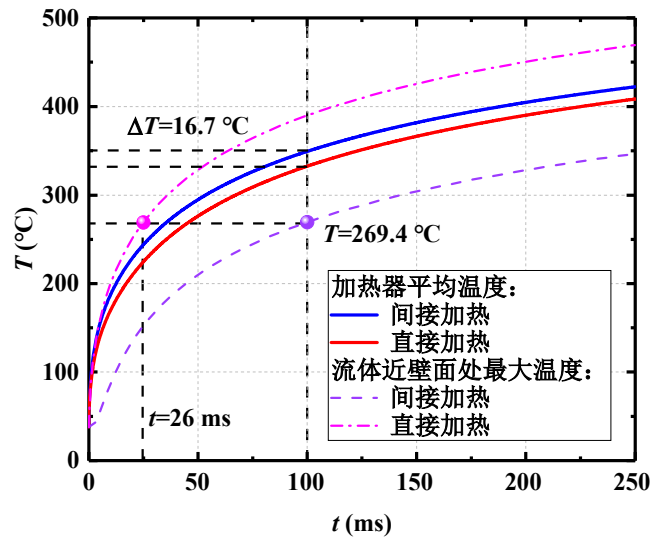
(c) $x=0$ 平面流体过热区高度随时间变化

图 10 $x=0$ 平面蓝宝石衬底附近流体过热区演变特征

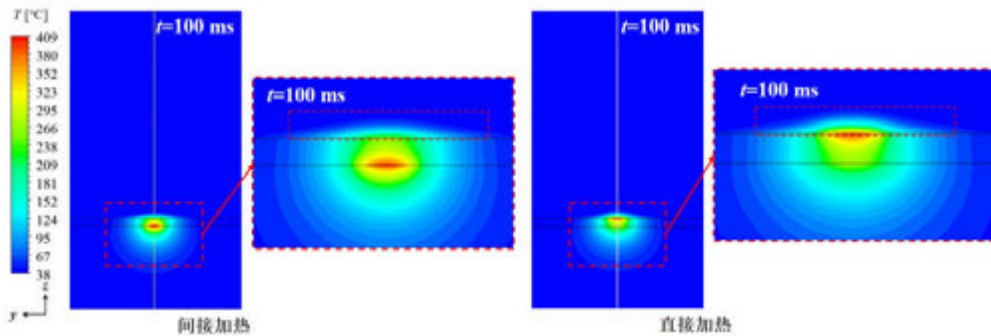
2.2 加热方式的影响

在 Surtaev 等^[13]的实验研究中, 为了避免微加热器在实验过程中受到侵蚀, 因此采用了间接加热方式进行实验, 即微加热器产生的热量是通过蓝宝石衬底的导热传递至流体, 而文献中其他研究者大多采用直接将微加热器浸没于流体中的直接加热方式。而不同的加热方式必然对沸腾前流体过热区的形状及尺寸产生重要影响, 进而影响沸腾成核后的汽泡生长行为。因此, 本节将探讨不同加热方式对微加热器温度响应和流体过热区特征的影响。

图 11 (a) 对比了当加热功率 $Q=13.8\text{ W}$ 时, 采用直接加热和间接加热时微加热器平均温度及成核前沸腾表面最大温度随加热时间的变化。由图可知, 当采用直接加热时, 微加热器的温度明显低于采用间接加热时的微加热器温度, 其中当 $t=100\text{ ms}$ 时, 两者之间的偏差为 $16.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这主要是因为采用间接加热时, 微加热器一侧与衬底接触而另一侧与空气直接接触, 而空气的热导率较低, 使微加热器产生的热量未能有效排散。前已述及, 在该实验条件下的沸腾成核为近均相成核, 成核时刻约为 $t=100\text{ ms}$, 若假设该时刻即为实际的沸腾起始时刻, 则此时沸腾表面的最大温度 $269.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 即认为是流体成核温度。若进一步假设其流体的成核温度与沸腾表面材料和粗糙度等属性无关, 则采用直接加热方式时候, 其成核温度也应为 $269.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。而由图可知, 若采用直接加热方式, 当流体近壁面处的最大温度为 $269.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 对应的加热时间仅为 26 ms 。由此可知, 相对于间接加热, 采用直接加热方式可以显著缩短沸腾起始时间。图 11 (b) 所示为两种不同加热方式下 $t=100\text{ ms}$ 时刻 $x=0$ 平面温度场, 由图可知, 在相同加热时间下, 热源附近的温度分布差异显著。当采用间接加热时, 该截面高温区位于热源附近的衬底和空气侧而流体侧温度较低, 而当采用直接加热时则情况相反。其中, 就本文重点关注的是流体过热区而言, 当采用间接加热时, 流体过热区呈扁平的半纺锤形, 而直接加热时流体过热区则呈现中间较大区域高而两侧区域低的近似梯形。



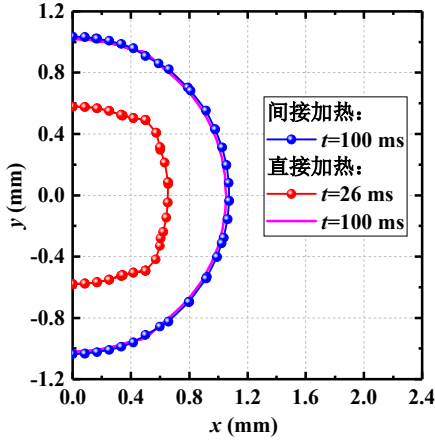
(a) 不同加热方式微加热器平均温度及流体近壁面处最大温度



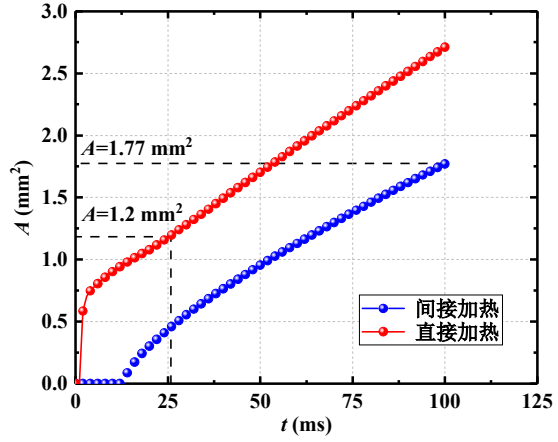
(b) 不同加热方式 $x=0$ 平面温度场

图 11 加热方式对介质温度变化的影响

为了详细讨论不同加热方式对流体过热区特征的影响，图 12、13 分别给出了采用不同加热方式时近壁面处和 $x=0$ 平面流体过热区的边界特征。由图 12 (a) 可知，即使加热方式不同，在相同加热时间下 ($t=100$ ms) 两者的流体过热区边界几乎重合。然而，由前文所述，当采用不同加热方式使与流体接触的固体壁面最大温度同时达到 269.4 $^{\circ}\text{C}$ 时，直接加热只需 26 ms，对应的过热区边界呈近似矩形，且其面积 ($A=1.2$ mm^2) 明显小于采用间接加热方式 $t=100$ ms 时的过热区面积 ($A=1.77$ mm^2)，如图 12 (b) 所示。此外，当采用直接加热时，由于微加热器与流体直接接触，流体过热区面积在加热开始的极短时间内 (3 ms) 上升至 0.6 mm^2 ，而采用间接加热时，由于衬底的热缓冲作用，直到加热开始约 12 ms 后流体温度才升至过热状态。由图 13 (a) 可知，与前述近壁面处流体过热区特征不同的是，当加热时间同为 100 ms 时，不同加热方式下的过热区边界存在明显差异，直接加热时过热区的高度明显大于间接加热时的过热区高度。同样的，当采用不同加热方式使与流体接触的固体壁面最大温度同时达到 269.4 $^{\circ}\text{C}$ 时，间接加热时 ($t=100$ ms) 过热区边界呈扁平的半纺锤形，而直接加热时 ($t=26$ ms) 过热区边界近似呈梯形，且直接加热时过热区的面积 ($A=0.07$ mm^2) 明显小于间接加热时的过热区面积 ($A=0.19$ mm^2)，如图 13 (b) 所示。

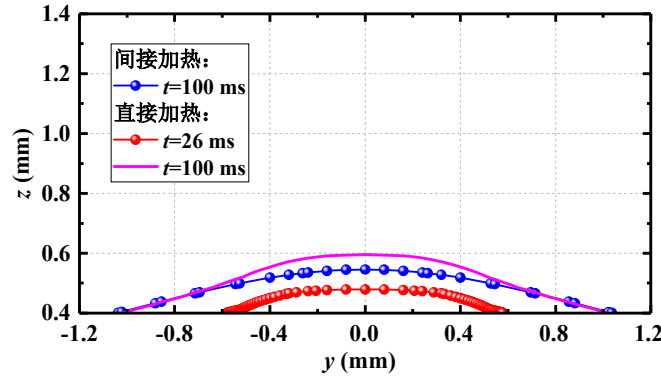


(a) 流体过热区边界演变

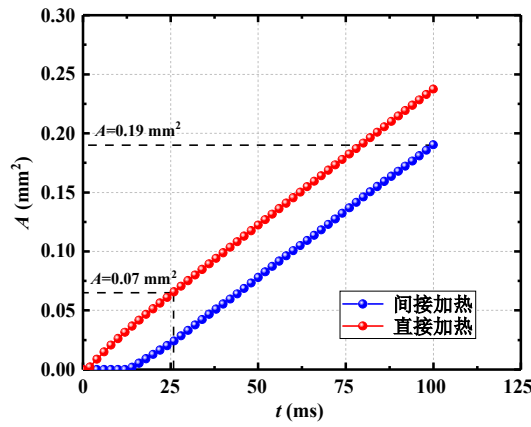


(b) 流体过热区面积演变

图 12 不同加热方式下近壁面处流体过热区随时间演变特征



(a) 流体过热区边界演变



(b) 流体过热区面积演变

图 13 不同加热方式下 $x=0$ 平面流体过热区随时间演变特征

2.3 自然对流的影响

当微加热器在快速瞬态加热下，流体的温度也随之在极短时间内上升至较大值，导致流体内部存在较大的温差，进而在重力的作用下产生自然对流。有研究表明此种条件下自然对流的作用可能会对沸腾前的单相传热过程产生一定影响^[49, 50]。此外，Surtaev 等^[13]基于实验研究结果认为，对于过冷沸腾，在成核前的单相传热过程中液体区自然对流的发展对沸腾成核后的汽泡动力学行为有重大影响。因此，为了探究自然对流对微加热器温度响应及流体温度场的影响，本节对比了流体分别为常物性和变物性时不同区域介质的温度。

图 14 (a) 所示为当流体分别为变物性和常物性时微加热器的平均温度和成核表面最大温度随时间的变化。由图可知，流体物性差异及由流体变物性产生的自然对流作用对微加热器的温度响应和成核表面的温度变化影响甚微。为了进一步探究自然对流作用对流体区域的影响，图 14 (b) 给出了两种工况下 $t=100$ ms 时刻计算域中轴线上的温度分布。由图可知，变物性流体工况下相同位置的流体温度偏高，其中空气侧的差异更为明显。这两个工况下温度差异 ($\Delta T = T_v - T_c$) 在空气侧和水侧的最大值分别位于 $z=-0.31$ mm 和 $z=0.53$ mm 处，对应的最大温差分别为 16.7 °C 和 9.2 °C。这是因为，在重力作用下，由流体物性变化导致的浮升力会使流体近壁面区域产生自然对流，进而影响该区域的温

度分布。在本研究中，自然对流的作用通过强化流体内部的混掺过程间接强化了固体区域与流体区域之间的传热过程，因此变物性工况下流体区的温度高于常物性工况下的流体温度，而变物性工况下固体区域的温度则偏低，即使该差异在固体区并不十分显著，如图 14（b）椭圆圈出的区域所示。综上可知，在采用数值模拟的方法对比浮升力诱导的自然对流作用的影响时，如果仅以固体区的温度为参考，可能会得出两者差异不明显的结论，但实际上，自然对流作用对流体局部区域温度分布的影响则较明显，这将会对后续沸腾传热过程及汽泡动力学产生一定影响^[13]，具体影响如何则有待后续进一步研究。

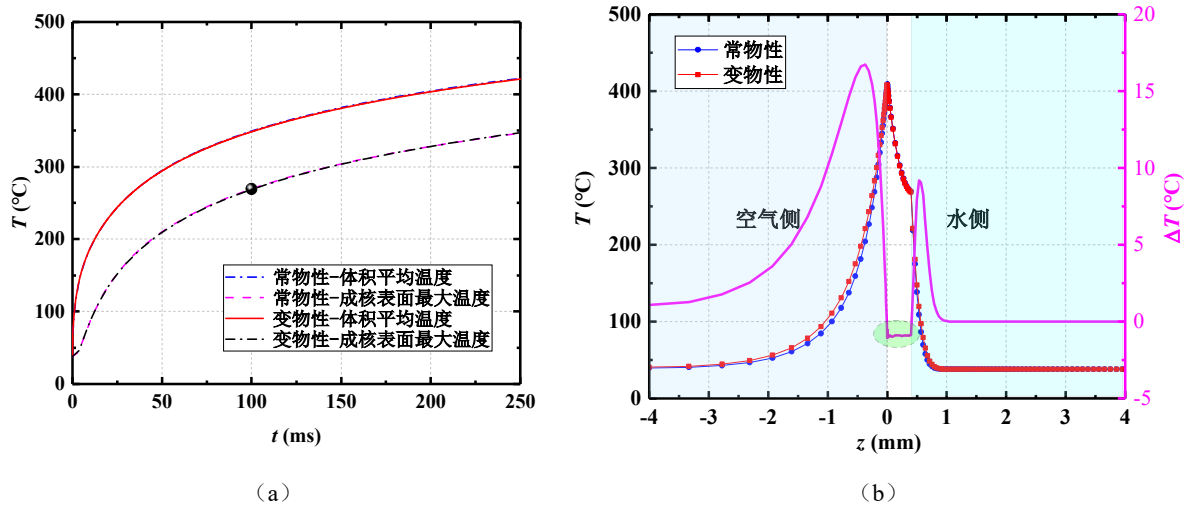
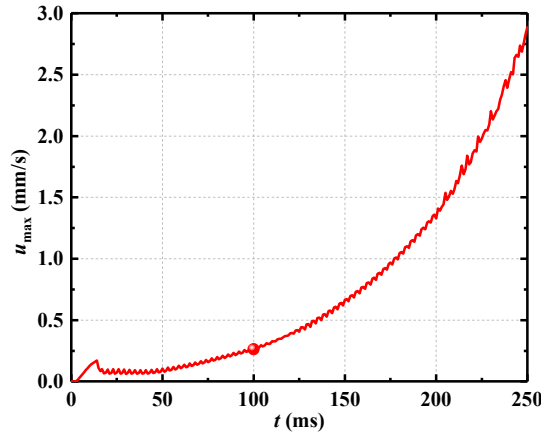
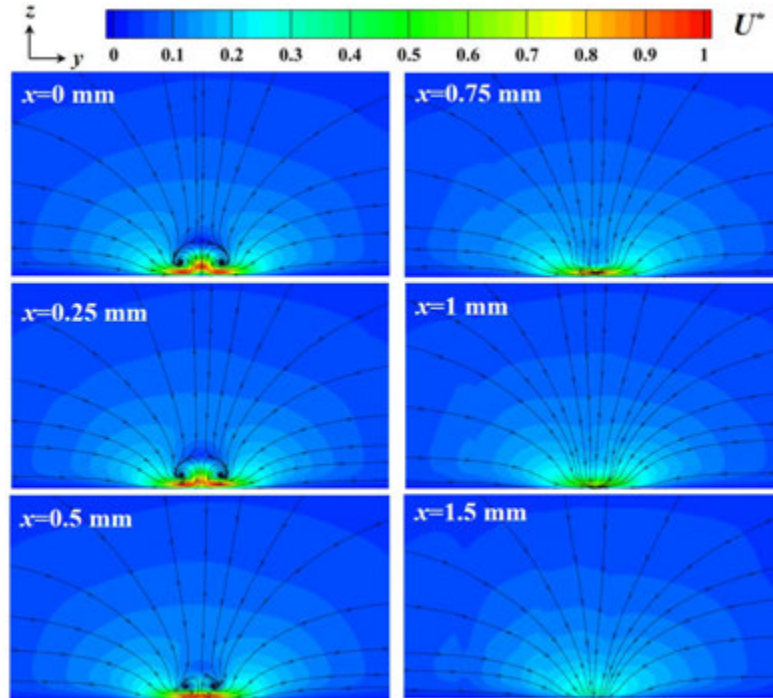


图 14 自然对流对不同区域温度变化的影响

为了进一步分析浮升力诱导的自然对流作用，图 15（a）所示为水侧 $x=0$ 平面最大速度随时间变化。由图可知，对于水侧，由浮升力诱导的自然对流作用较为有限，当 $t=100$ ms 时，其最大速度 $u_{\max}$ 为 0.26 mm/s。图 15（b）所示为 $t=100$ ms 时水侧不同 x 平面的无量纲速度 ($U^*=u/u_{\max}$) 分布，由图可知，受自然对流影响，在 $x=0$ 平面产生了一对呈对称分布的涡涡结构，且随着远离 $x=0$ 平面，该涡涡结构逐渐消失，这是因为流体的高温区集中于热源附近的中间区域，对应的该区域流体密度差异也越大，所以自然对流作用的影响区域也集中于该区域。



(a) 水侧 $x=0$ 平面最大速度随时间变化



(b) $t=100$ ms 时水侧不同 x 平面速度场

图 15 自然对流对水侧速度场的影响

3 结 论

(1) 目前实验研究获得的快速瞬态加热下的微加热器表面沸腾过程的“成核”温度为微加热器体积平均温度，其与成核表面最大温度相差甚大（在本研究条件下可达 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ），因此基于该体积平均温度确定的成核温度与均相成核或近均相成核温度会存在较大偏差。

(2) 随着加热时间的推进，流体过热区边界随之扩张，且其扩张速度逐渐减小。在成核时刻，流体过热区在 z 平面和 x 平面上分别呈近似圆形和中间高、两边低的扁平半纺锤形。

(3) 加热方式对成核前的加热器温度响应和流体过热区形状尺寸有重要影响。采用直接加热时，微加热器的温度明显低于采用间接加热时的微加热器温度，且采用直接加热方式可以显著缩短沸腾起始时间。此外，与间接加热时存在明显差异的是，直接加热工况下成核时刻流体过热区显著缩小，且其在 z 平面和 x 平面上分别呈近似矩形和中间较大区域高而两侧低的近似梯形。

(4) 虽然由浮升力诱导的自然对流作用对微加热器的温度响应和成核表面的温度变化影响甚微，但是对于流体区域，由于自然对流的强化传热作用，流体变物性工况下相同位置的流体温度偏高，其中空气侧的差异更为明显，两者在空气侧和水侧的最大差异分别可达 $16.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $9.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，这将对后续沸腾传热过程及汽泡动力学行为产生一定影响。

参考文献

- [1] DEVOE D L. Thermal issues in MEMS and microscale systems [J]. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2002, 25(4): 576-83.
- [2] TSUTSUI W-J Y K. Overview of Boiling on Microstructures - Macro Bubbles from Micro Heaters [J]. Microscale Thermophysical Engineering, 2000, 4(1): 7-24.
- [3] CHUDNOVSKII V M, MAIOR A Y, YUSUPOV V I, et al. Laser-Induced Boiling of Biological Fluids [J]. High Temperature, 2019, 57(4): 531-8.
- [4] REN L, WANG Y, YANG Z, et al. High power and high repetition frequency sub-nanosecond pulse generator with two-phase immersion cooling technique [J]. Rev Sci Instrum, 2021, 92(3): 034716.
- [5] WANG Y, REN L, YANG Z, et al. Application of Two-phase Immersion Cooling Technique for Performance Improvement of High Power and High Repetition Avalanche Transistorized Sub-Nanosecond Pulse Generators [J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2021, 37(3): 3024-3039.
- [6] PENG J, FANG C, REN S, et al. Development of a microfluidic device with precise on-chip temperature control by integrated cooling and heating components for single cell-based analysis [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 130: 660-667.
- [7] ABDULLAH M F, MAT HUSSIN M R, ISMAIL M A, et al. Chip-level thermal management in GaN HEMT: Critical review on recent patents and inventions [J]. Microelectronic Engineering, 2023, 273.
- [8] WEST J, BECKER M, TOMBRINK S, et al. Micro Total Analysis Systems Latest Achievements [J]. Anal Chem, 2008, 80: 4403-4419.
- [9] MAXWELL R B, GERHARDT A L, TONER M, et al. A microbubble-powered bioparticle actuator [J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 2003, 12(5): 630-640.
- [10] JUNG J-Y, KWAK H-Y. Fabrication and testing of bubble powered micropumps using embedded microheater [J]. Microfluidics and Nanofluidics, 2006, 3(2): 161-169.
- [11] GENG X, YUAN H, OGUZ H N, et al. Bubble-based micropump for electrically conducting liquids [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2001, 11(3): 270-276.
- [12] SURTAEV A S, SERDYUKOV V S, MALAKHOV I P, et al. Subcooled water boiling on a microheater under conditions of pulsed heat release [J]. Thermophysics and Aeromechanics, 2020, 27(5): 783-786.
- [13] SURTAEV A, SERDYUKOV V, MALAKHOV I, et al. Nucleation and bubble evolution in subcooled liquid under pulse heating [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 169: 120911.
- [14] SURTAEV A, MALAKHOV I, SERDYUKOV V. Explosive Vaporization of Ethanol on Microheater during Pulse Heating [J]. Heat Transfer Engineering, 2022: 1-10.
- [15] ASAI A. Bubble Dynamics in Boiling Under High Heat Flux Pulse Heating [J]. Journal of Heat Transfer, 1991, 113: 973-979.
- [16] TAO W-Q, CHEN L, LING K, et al. Some advances in numerical simulations of multiscale heat transfer problems and particularly for boiling heat transfer [J]. Annual Review of Heat Transfer, 2022, 24.
- [17] SUN Y, TANG Y, ZHANG S, et al. A review on fabrication and pool boiling enhancement of three-dimensional complex structures [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 162: 112437.
- [18] LEONG K C, HO J Y, WONG K K. A critical review of pool and flow boiling heat transfer of dielectric

fluids on enhanced surfaces [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 112: 999-1019.

- [19] YANG G, ZHANG W, BINAMA M, et al. Review on bubble dynamic of subcooled flow boiling-part a: Research methodologies [J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2022, 184: 108019.
- [20] ZHAO Z, GLOD S, POULIKAKOS D. Pressure and power generation during explosive vaporization on a thin-film microheater [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2000, 43: 281-296.
- [21] OKUYAMA K, TSUKAHARA S, MORITA N, et al. Transient behavior of boiling bubbles generated on the small heater of a thermal ink jet printhead [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2004, 28(8): 825-834.
- [22] SAKURAI A, SHIOTSU M, HATA K, et al. Photographic study on transitions from non-boiling and nucleate boiling regime to film boiling due to increasing heat inputs in liquid nitrogen and water [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2000, 200(1-2): 39–54.
- [23] GLOD S, POULIKAKOS D, ZHAO Z, et al. An investigation of microscale explosive vaporization of water on an ultrathin Pt wire [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2002, 45: 367-379.
- [24] DENG P, LEE Y-K, CHENG P. The growth and collapse of a micro-bubble under pulse heating [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003, 46(21): 4041-4050.
- [25] JUNG J-Y, LEE J-Y, PARK H-C, et al. Bubble nucleation on micro line heaters under steady or finite pulse of voltage input [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003, 46(20): 3897-3907.
- [26] XU L, XU J, WANG B, et al. Pool boiling heat transfer on the microheater surface with and without nanoparticles by pulse heating [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, 54(15-16): 3309-3322.
- [27] LI J, PETERSON G P, CHENG P. Dynamic characteristics of transient boiling on a square platinum microheater under millisecond pulsed heating [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2008, 51(1-2): 273-282.
- [28] CAVICCHI R E, AVEDISIAN C T. Bubble nucleation and growth anomaly for a hydrophilic microheater attributed to metastable nanobubbles [J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 98(12): 124501.
- [29] CHEN G, CHENG P. Nucleate and film boiling on a microheater under pulse heating in a microchannel [J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2009, 36(5): 391-396.
- [30] CHEN G, QUAN X, CHENG P. Effects of pulse width and mass flux on microscale flow boiling under pulse heating [J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2010, 37(7): 792-795.
- [31] QUAN X, CHEN G, CHENG P. Effects of electric field on microbubble growth in a microchannel under pulse heating [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, 54(9-10): 2110-5.
- [32] WANG S L, CHEN C A, LIN Y L, et al. Transient oscillatory saturated flow boiling heat transfer and associated bubble characteristics of FC-72 over a small heated plate due to heat flux oscillation [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2012, 55(4): 864-873.
- [33] BASU S, WERNEKE B, PELES Y, et al. Transient microscale flow boiling heat transfer characteristics of HFE-7000 [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 90: 396-405.
- [34] KINGSTON T A, WEIBEL J A, GARIMELLA S V. Time-resolved characterization of microchannel flow boiling during transient heating: Part 1 – Dynamic response to a single heat flux pulse [J].

- International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 154: 119643.
- [35] KINGSTON T A, WEIBEL J A, GARIMELLA S V. Time-resolved characterization of microchannel flow boiling during transient heating: Part 2 – Dynamic response to time-periodic heat flux pulses [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 154: 119686.
- [36] EMIR T, OURABI H, BUDAKLI M, et al. Parametric Effects on Pool Boiling Heat Transfer and Critical Heat Flux: A Critical Review [J]. Journal of Electronic Packaging, 2022, 144(4): 040801.
- [37] INBAOLI A, C.S S K, S J. A review on techniques to alter the bubble dynamics in pool boiling [J]. Applied Thermal Engineering, 2022, 214: 118805.
- [38] HONG Y, ASHGRIZ N, ANDREWS J. Experimental Study of Bubble Dynamics on a Micro Heater Induced by Pulse Heating [J]. ASME Journal of Heat Transfer, 2004, 126(2): 259-271.
- [39] LEUNG P K, DENG P, LEE Y-K. Comparative Study of Size Effect of Micro Bubble Dynamics by Sub-100 Microsecond and Millisecond Pulse Heating [Z]. the 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. Zhuhai, China. 2006
- [40] LI J, PETERSON G P. Microscale heterogeneous boiling on smooth surfaces—from bubble nucleation to bubble dynamics [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2005, 48(21-22): 4316-4332.
- [41] AVEDISIAN C T. The Homogeneous Nucleation Limits of Liquids [J]. Journal of physical and chemical reference data, 1985, 14(3): 695-729.
- [42] LI J, CHENG P. Bubble cavitation in a microchannel [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2004, 47(12-13): 2689-2698.
- [43] PROSPERETTI A, PLESSET M S. Vapour-bubble growth in a superheated liquid [J]. Journal of Fluid Mechanics, 2006, 85(02).
- [44] KUZNETSOV V V, KOZULIN I A. Explosive vaporization of a water layer on a flat microheater [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2010, 19(2): 102-109.
- [45] DENG P, LEE Y-K, CHENG P. An experimental study of heater size effect on micro bubble generation [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2006, 49(15-16): 2535-2544.
- [46] AVEDISIAN C T, OSBORNE W S, MCLEOD F D, et al. Measuring bubble nucleation temperature on the surface of a rapidly heated thermal ink-jet heater immersed in a pool of water [J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1999, 455: 3875-3899.
- [47] ROMERA-GUERRECA G, CHOI T Y, POULIKAKOS D. Explosive vaporization and microbubble oscillations on submicron width thin film strip heaters [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2008, 51(17-18): 4427-4438.
- [48] KAM D H, JUNG S, KANG J-Y, et al. Fast transient heat transfer by sinusoidal pulse power [J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2023, 140.
- [49] TAN K K, THORPE R B. The onset of convection caused by buoyancy during transient heat conduction in deep fluids [J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(17): 4127-4136.
- [50] BASU S, WERNEKE B, PELES Y, et al. Thermal behavior of a microdevice under transient heat loads [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 91: 1078-1087.

界面声子热输运：非简谐引起的非对称频域热流

徐伊昕¹, 杨哩娜², 周艳光¹

¹香港科技大学, 香港特别行政区 000000

²北京理工大学, 北京 065001

(Tel: 852-23587204, Email: maeygzhou@ust.hk)

摘要: 目前, 虽然可以很容易地测量或计算界面整体热导(ITC), 但对界面热导的频谱刻画尚未完全了解。通过结合非平衡分子动力学模拟和原子格林函数方法, 作者系统地研究了 Argon/heavy-Argon 界面的声子热输运特性。研究结果表明, 随着更多声子和非简谐散射通道被激活, 频域界面热导也随之增加。同时, 作者发现界面两侧哈密顿量对 ITC 频谱的贡献存在明显的差异性, 这源于界面接触对的不同振动特性, 及其导致的不对称的非简谐散射过程。

关键词: 界面传热, 非简谐, 分子动力学。

0 前言

量化界面热导(ITC)频谱对于研究和调控界面热输运非常重要。目前, 频域 ITC 已被广泛研究, 主要是通过经验模型^{1,2}和原子格林函数(AGF)方法³⁻⁵, 以及在 Kapitzka⁶于 1941 年首次定义两种不同材料之间的界面传热后仅考虑弹性散射的排列。近期, 非简谐声子散射被引入到 ITC 频谱的分析中。例如, Guo 等人^{7,8}以及 Dai 和 Tian⁹在他们的原子格林函数计算得到 ITC 频谱中包含了三声子散射。Sääskilähti 等人^{10,11}、Zhou 等人¹²⁻¹⁴和 Xu 等人¹⁵在非平衡分子动力学(NEMD)的框架内将非简谐声子散射包含在他们的 ITC 频谱中。在平衡分子动力学(EMD)框架中, Gordiz 和 Henry¹⁶⁻¹⁸计算了 ITC 频谱, 固有地包含所有非简谐声子散射。尽管研究人员在量化界面 ITC 频谱方面取得了巨大进展, 但仍然缺乏对界面非简谐性、不对称性和量子效应对 ITC 频谱影响的系统研究。本文通过对 NEMD^{10,12}方法中的热流进行频域分解, 计算了 Ar/h-Ar 界面的 ITC 频谱。结果表明, 随着更多声子和非简谐散射通道被激活, ITC 频谱随温度逐渐增加, 在 40K 下, 频率大于 1THz 的振动可以通过非简谐散射通道产生 15%的热导贡献。作者进一步发现, Ar 界面哈密顿量的频域 ITC 与 h-Ar 的频域 ITC 有很大不同。例如, h-Ar 哈密顿量的所有的声子(0~2 THz)都参与了 ITC, 但来自 Ar 哈密顿量的高频声子(> 1THz)在 30K 时仅产生极少的贡献(5%)。非简谐效应导致的两个接触界面侧的不对称界面声子能量可用于调控界面热流^{19,20}, 可能有利于热逻辑器件的设计。

基金项目: ASPIRE League Partnership Seed Fund Scheme (ASPIRE2022#1)

1 界面热流频域分解

界面热流是被定义为从两种材料目标界面上的净能量交换率，从左侧到右侧的热流 $Q_{Left \rightarrow Right}$ 可表示为^{17,21}

$$Q_{Left \rightarrow Right} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial H_{Right}}{\partial t} - \frac{\partial H_{Left}}{\partial t} \right) \quad (1)$$

其中 H_{Left} 和 H_{Right} 分别是左右界面区域的哈密顿量。其中，哈密顿量可以写成原子势能与动能函数，公式(1)中的能量交换率也可以表示为

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \sum_i^N (m_i \vec{v}_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} + \frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t}) \quad (2)$$

其中， m_i ， $\vec{v}_i$ ， U_i ， $\vec{r}_i$ 分别是原子质量，速度，势能和位置。界面能量交换则可以展开为下公式：

$$\frac{\partial H_{Left}}{\partial t} = \sum_{i \in Left}^{N_{Left}} \left(\sum_{i' \in Left}^{N_{Left}} \frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_{i'}} \frac{\partial \vec{r}_{i'}}{\partial t} + \sum_{j \in Right}^{N_{Right}} \frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_j} \left(\frac{\partial \vec{r}_j}{\partial t} + \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t} \right) \right) \quad (3)$$

界面右侧哈密顿量对热流的贡献为

$$\frac{\partial H_{Right}}{\partial t} = \sum_{j \in Right}^{N_{Right}} \left(\sum_{i \in Left}^{N_{Left}} \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_i} \left(\frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t} + \frac{\partial \vec{r}_j}{\partial t} \right) + \sum_{j' \in Right}^{N_{Right}} \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_{j'}} \frac{\partial \vec{r}_{j'}}{\partial t} \right) \quad (4)$$

其中， $\partial \vec{r}_i / \partial t$ 是第 i 个原子的速度， N_{Right} 和 N_{Left} 分别是界面右侧和左侧的原子数。在实际的计算中，原子势能的偏微分函数取决于原子不同时刻的状态而实时更新。因此，从左界面侧到右界面侧的界面热流可写为

$$Q_{Left \rightarrow Right} = \underbrace{\left[\sum_{i \in Left}^{N_{Left}} \sum_{j \in Right}^{N_{Right}} \left\langle \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_i} \vec{v}_i \right\rangle + \sum_{j < j' \in Right}^{N_{Right}} \left\langle \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_{j'}} (\vec{v}_{j'} - \vec{v}_j) \right\rangle \right]}_{Right-H} - \underbrace{\left[\sum_{i \in Left}^{N_{Left}} \sum_{j \in Right}^{N_{Right}} \left\langle \frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_j} \vec{v}_j \right\rangle + \sum_{i < i' \in Left}^{N_{Left}} \left\langle \frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_{i'}} (\vec{v}_{i'} - \vec{v}_i) \right\rangle \right]}_{Left-H} \quad (5)$$

其中， $\langle \rangle$ 表示 MD 模拟中的时间平均，Left-H (Right-H) 是指界面左(右)哈密顿量贡献的界面热流。另一方面，总界面热流被认为是由左界面和右界面哈密顿量共同贡献的，如公式(1)所示。公式(3)和(4)中的第一项表示界面同侧原子之间的能量交换，可以忽略不计。因此，界面左侧哈密顿量引起的界面热流可表示为

$$Q_{Left-H} = - \sum_{i \in Left}^{N_{Left}} \sum_{j \in Right}^{N_{Right}} \left\langle (\partial U_i / \partial \vec{r}_j) \vec{v}_j \right\rangle \quad (6)$$

类似地，右界面哈密顿量引起的界面热流可以定义为

$$Q_{Right-H} = \sum_{i \in Left}^{N_{Left}} \sum_{j \in Right}^{N_{Right}} \left\langle (\partial U_j / \partial \vec{r}_i) \vec{v}_i \right\rangle \quad (7)$$

因此，界面热流可以进一步简化为

$$Q_{Left \rightarrow Right} = \sum_{i \in Left}^{N_{Left}} \sum_{j \in Right}^{N_{Right}} \left\langle \underbrace{(\partial U_j / \partial \vec{r}_i) \vec{v}_i}_{Right-H} - \underbrace{(\partial U_i / \partial \vec{r}_j) \vec{v}_j}_{Left-H} \right\rangle \quad (8)$$

因此，结合 SHC 或者 FDDDM 方法，界面频域热导可以表示为

$$G_{Left-H}(\omega) = \frac{Q_{Left-H}(\omega)}{A\Delta T} = \frac{-2}{A\Delta T} \sum_{i \in Left}^{N_{Left}} \sum_{j \in Right}^{N_{Right}} \text{Re} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_j} \right\rangle_{\tau} \vec{v}_j(0) \right] e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (9)$$

$$G_{Right-H}(\omega) = \frac{Q_{Right-H}(\omega)}{A\Delta T} = \frac{2}{A\Delta T} \sum_{i \in Left}^{N_{Left}} \sum_{j \in Right}^{N_{Right}} \text{Re} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_i} \right\rangle_{\tau} \vec{v}_i(0) \right] e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (10)$$

其中 A 是垂直热流方向的界面横截面积， ΔT 是界面处的温降。

2 NEMD 计算设置

如图 1a 所示，作者采用了两个不同的 Lennard-Jones(LJ)²² 面心立方晶体来研究声子界面热输运行为。LJ 势包括较强的非线性项，因此在界面处引入了高阶声子散射。同时，作者希望作者在这里的分析应该适用于更复杂的系统，例如 Si/Ge 界面。作者将周期性边界条件应用于垂直于热流方向(图 1a)。首先，系统在 NVT(恒定粒子数、体积和温度)系综下弛豫 2 ns，然后在 NVE(恒定粒子数、体积和能量)系综下，通过对两端原子施加 Langevin 热浴，即 $T_{thermostats} = T \pm 0.5T$ ，进行长时间(6 ns)的模拟以获得稳定的温度分布和热流密度。最终，作者可以获得沿热流方向的温度分布(图 1b)，并据此可以得到界面温度差。值得注意的是，当系统温度非常低(例如 1K)时，NEMD 模拟中的尺寸效应很强和 2K。为了消除作者 NEMD 模拟中的尺寸效应，作者的计算系统的宽度和长度分别选择为 $10a$ (图 1c)和 $160a$ (图 1d)。

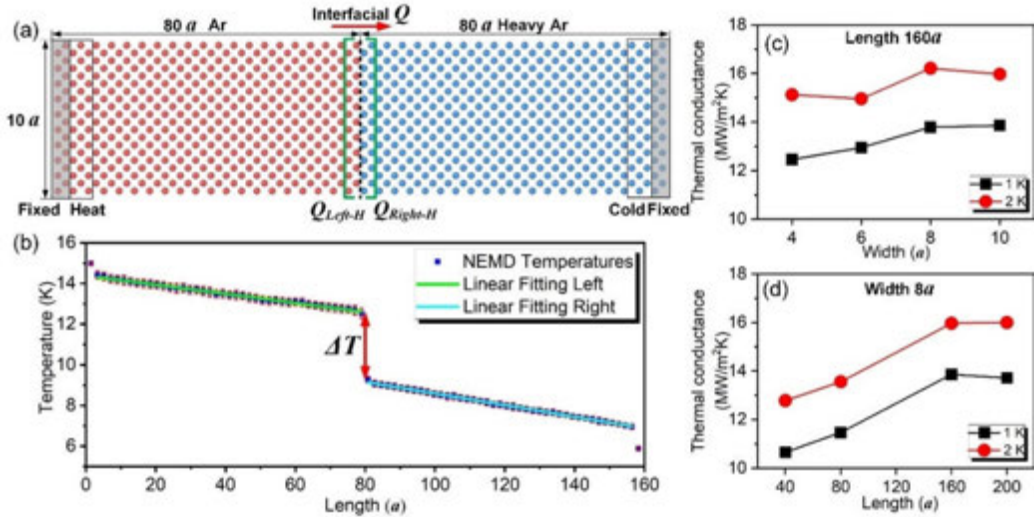


图 1 (a) 由两个质量不匹配的 Lennard-Jones 固体构成的界面系统。左侧 Ar 的质量为 39.95 amu，右侧 h-Ar 的质量为 159.8 amu。系统两端固定，属于热区和冷区的原子耦合到不同温度的 Langevin 热浴中，以此产生系统热流；(b) 10 K 时随系统的典型温度分布，界面处的温度差可以通过外推接触界面两侧温度分布的线性拟合来获得；(c) NEMD 尺寸效应长度测试和 (d) 宽度测试。界面热导使用傅里叶定律 $G = Q_{NEMD} / (A\Delta T)$ 计算，其中 Q_{NEMD} 是热流， A 表示横截面积。

3 结果与讨论

3.1 声子非简谐作用

在本节中，作者首先计算了低温($T=1\text{K}$)下的频域界面热导，并对比了原子格林函数(AGF)的结果，如图 2a 所示。Zhou²³ 最近证明 MD 结果应该考虑所有的振动模式都被激发。因此，当假设所有振动都被激发时，AGF 所预测的界面热导应符合 MD 的计算结果，在这里，作者证实了在 1K 下，MD 结果与 AGF 是吻合的。同时，通过对比作者的计算结果与文献¹⁰的预测结果(图 2b)，作者发现二者吻合较好，频域界面热导呈现出一致性。值得一提的是，虽然作者的计算中考虑了所有高阶声子散射过程，但文献¹⁰中仅考虑了一阶非简谐声子散射。因此，由于非简谐声子散射过程，作者计算出的高频 ITC 频谱($f>1\text{THz}$)与参考频谱¹⁰略有不同。

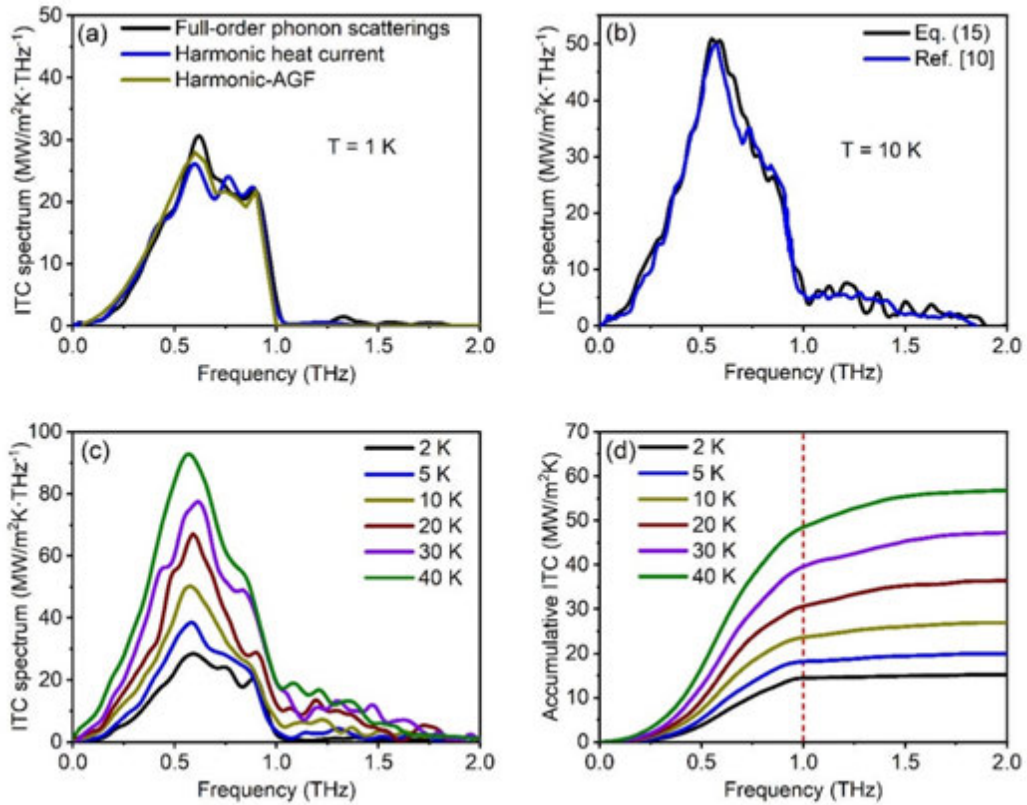


图 2 (a) 1K 下假设所有声子均被激发，考虑全阶声子散射的频谱热导，基于简谐热流的界面热导，以及基于 AGF 的界面热导；(b) 10K 下界面热导；(c) 温度对不同温度下 ITC 频谱的影响；(d) 不同温度下相应的累积热导。

然后，作者关注温度将如何影响 Ar/h-Ar 界面的 ITC 频谱。计算得到的 ITC 随着温度的升高而增加，因为更多的非简谐声子-声子散射被激活。同时，ITC 频谱进一步显示了系统中所有振动模式均随温度升高而有所增强(图 2c)，而且频率大于 1THz 的振动模式可以通过非简谐声子-声子散射来传输热能，从 2K 时的 5%增加到 40K 时的 15%(图 2d)。作者之前的工作表明，当温度低于 30K 时，两声子和三声子散射过程对界面热输

运的贡献超过 95%¹³。然而，界面处高阶声子散射对界面热导的重要性仍在争论中。一方面，Hohensee 等人²⁴表明非简谐声子散射对金刚石/铝的界面热导率的贡献可以忽略不计。另一方面，许多其他研究表明非简谐声子散射对 Si/Ge^{8,9,13,25}, Ar/h-Ar^{10,12,13}, Si/Al 和 GaN/Al²⁶ 系统的界面热导有很大贡献。因此，作者可以预期界面处的高阶声子散射对于某些界面系统(例如，Ar/h-Ar 界面和 Si/Ge 界面¹³)变得重要。作者之前的结果表明，在 300 K 时，高阶声子散射对 Si/Ge 界面 ITC 的贡献超过~10%。作者还发现， $T = 40\text{K}$ 时，这些高阶声子散射对 Ar/h-Ar 界面 ITC 可以贡献~9%¹³。因此，可以认为当温度足够高时，在 ITC 频谱计算中应该考虑所有高阶声子散射过程。

3.2 界面热导频域非对称性

如上所述，界面热流可以分为两部分，即来自界面左右两侧的哈密顿量贡献。虽然由界面左侧哈密顿量产生的 ITC 与由右界面哈密顿量引起的 ITC 相同(图 3b)，ITC 频谱却呈现出极大差异 (图 3a)。为了更好地比较，作者同样对比了 AGF 的结果(简谐过程)，图 3a 中显示的 AGF 结果是图 2a 中的一半，因为界面两侧哈密顿量贡献的简谐 ITC 频谱应该相同。作者发现，这些频率大于截止频率(1THz)的振动应该通过非简谐声子散射传输热能，对由右(左)哈密顿量产生的界面热传输(图 3a)有较高(轻微)的贡献。同时，当涉及非简谐声子散射时，作者还发现发现来自左侧或右侧界面哈密顿量的频率小于 1THz 的振动对 ITC 的贡献同样存在差异。例如，在 10 K 时，低频声子对总 ITC 贡献分别为 48%和 39% (图 3a)。

值得注意的是，在考虑简谐声子过程时，两侧的哈密顿量产生相同的 ITC 频谱，因为此时声子输运是由弹性过程主导。然而，当涉及非简谐声子散射时，界面上的热流表现出强烈的不对称性，这归因于接触部分不同的振动特性及其非简谐散射过程，例如，h-Ar 中的有效热载子完全来源于低频振动(<1THz)，而 Ar 则包含高频振动模式(>1THz)。

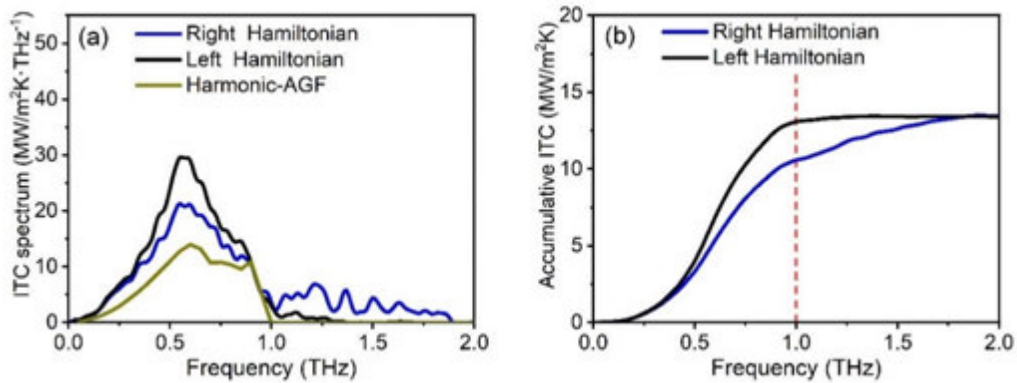


图 3 (a) 10 K 下界面两侧哈密顿量对 ITC 频谱热导谱的贡献；(b) 10 K 下界面两侧哈密顿量的累积热导贡献。

作者接下来研究了非简谐性(等效温度)将如何影响 ITC 频谱中的不对称性(图 4)。在 2K 的低温下(图 4a)，界面两侧哈密顿量的 ITC 频谱相似，因为两声子散射主导界面热传导过程。当温度升高时(图 4b-d)，由界面左侧或者右侧哈密顿量贡献的 ITC 频谱的非对

称性变得更加明显。由于高频声子(>1THz)在 h-Ar 中几乎不存在, 因此界面左侧哈密顿量(Ar)产生的 ITC 频谱主要由低频振动主导, 但在温度升高时高频声子对非简谐界面热传递的贡献逐渐变得显著。与之相对的, 对于由界面右侧哈密顿量(h-Ar)产生的 ITC 频谱, 高频振动的贡献随温度增加而大幅上升。同样地, 它们对总 ITC 的贡献随着温度的升高而增加。

因此, 作者观察到当温度从 1 K 增加到 40 K 时, 这些高频振动更多地参与热传输过程(图 4b-d), 从两个界面哈密顿量中产生更明显的不对称 ITC 频谱。因此, 作为一种普遍现象, 由两个界面哈密顿量引起的 ITC 频谱的不对称性应该与界面类型无关, 并且随着非简谐性的增加而变得更加明显。

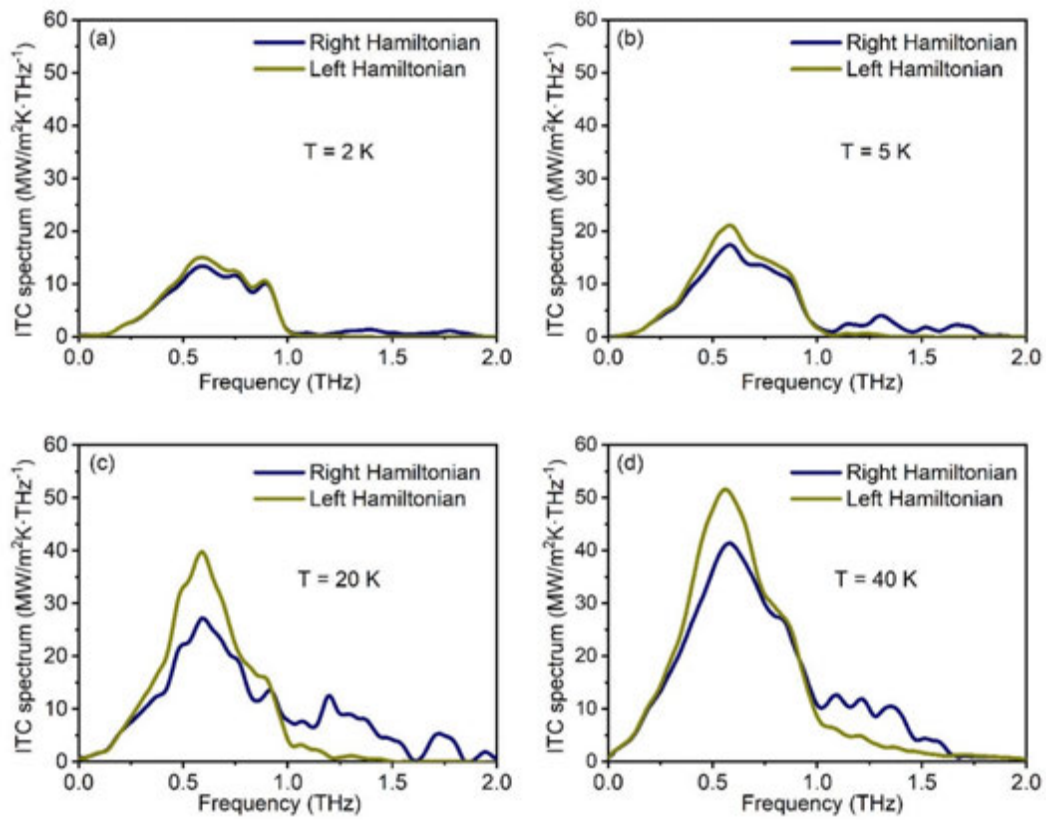


图 4 温度对界面热导频谱非对称性的影响: (a) 2 K, (b) 5 K, (c) 20 K, 和 (d) 40 K。

4 结论

基于非平衡分子动力学框架中使用了频谱热流分解, 并结合原子格林函数, 作者系统地研究了声子非简谐性对 Ar/h-Ar 界面的 ITC 频谱的影响。结果表明, 非简谐散射通道受温度影响, 随温度上升而被更多地激活, 因此 ITC 也随着温度而逐渐增加。例如, 频率大于 1THz 的振动模式在 2K 时仅贡献 5%, 而在 40K 时贡献达到占 15%。同时, 作者发现了界面热流频谱的强烈的非对称性。虽然界面两侧哈密顿量产生的热导数值相同, 但由于不同振动引起的非对称的非简谐声子散射, 左右哈密顿量产生的相应 ITC 频谱呈现

出巨大差异性。对于 h-Ar 一侧的界面哈密顿量，所有声子(>1THz)都有助于非简谐声子散射；而对于 Ar 侧的界面哈密顿量，这些参与非简谐热导的声子主要来源于低频振动(<1THz, h-Ar 的截止频率)。作者在这里的结果提供了对声子界面热输运的基本理解，并提出了一种使用分子动力学准确计算界面热导的方法。

参考文献

- 1 W. A. Little, The transport of heat between dissimilar solids at low temperatures, *Can. J. Phys.*, 1959, **37**, 334–349.
- 2 E. T. Swartz and R. O. Pohl, Thermal boundary resistance, *Rev. Mod. Phys.*, 1989, **61**, 605–668.
- 3 W. Zhang, T. S. Fisher and N. Mingo, Simulation of Interfacial Phonon Transport in Si–Ge Heterostructures Using an Atomistic Green’s Function Method, *J. Heat Transfer*, 2007, **129**, 483–491.
- 4 W. Zhang, T. S. Fisher and N. Mingo, The Atomistic Green’s Function Method: An Efficient Simulation Approach for Nanoscale Phonon Transport, *Numerical Heat Transfer; Part B: Fundamentals*, 2007, **51**, 333–349.
- 5 J.-S. Wang, J. Wang and J. T. Lü, Quantum thermal transport in nanostructures, *Eur. Phys. J. B*, 2008, **62**, 381–404.
- 6 P. L. Kapitza, Heat Transfer and Superfluidity of Helium II, *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 354–355.
- 7 Y. Guo, M. Bescond, Z. Zhang, M. Luisier, M. Nomura and S. Volz, Quantum mechanical modeling of anharmonic phonon-phonon scattering in nanostructures, *Phys. Rev. B*, 2020, **102**, 195412.
- 8 Y. Guo, Z. Zhang, M. Bescond, S. Xiong, M. Nomura and S. Volz, Anharmonic phonon-phonon scattering at the interface between two solids by nonequilibrium Green’s function formalism, *Phys. Rev. B*, 2021, **103**, 174306.
- 9 J. Dai and Z. Tian, Rigorous formalism of anharmonic atomistic Green’s function for three-dimensional interfaces, *Phys. Rev. B*, 2020, **101**, 041301.
- 10 K. Sääskilähti, J. Oksanen, J. Tulkki and S. Volz, Role of anharmonic phonon scattering in the spectrally decomposed thermal conductance at planar interfaces, *Phys. Rev. B*, 2014, **90**, 134312.
- 11 K. Sääskilähti, J. Oksanen, J. Tulkki and S. Volz, Spectral mapping of heat transfer mechanisms at liquid-solid interfaces, *Phys. Rev. E*, 2016, **93**, 052141.
- 12 Y. Zhou and M. Hu, Quantitatively analyzing phonon spectral contribution of thermal conductivity based on nonequilibrium molecular dynamics simulations. II. From time Fourier transform, *Phys. Rev. B*, 2015, **92**, 195205.
- 13 Y. Zhou and M. Hu, Full quantification of frequency-dependent interfacial thermal conductance contributed by two- and three-phonon scattering processes from nonequilibrium molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. B*, 2017, **95**, 115313.
- 14 Y. Zhou, X. Zhang and M. Hu, An excellent candidate for largely reducing interfacial thermal resistance: a nano-confined mass graded interface, *Nanoscale*, 2016, **8**, 1994–2002.
- 15 Y. Xu, G. Wang and Y. Zhou, Broadly manipulating the interfacial thermal energy transport across the Si/4H-SiC interfaces via nanopatterns, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2022, **187**, 122499.

- 16 K. Gordiz and A. Henry, Phonon Transport at Crystalline Si/Ge Interfaces: The Role of Interfacial Modes of Vibration, *Sci Rep*, 2016, **6**, 23139.
- 17 H. R. Seyf, K. Gordiz, F. DeAngelis and A. Henry, Using Green-Kubo modal analysis (GKMA) and interface conductance modal analysis (ICMA) to study phonon transport with molecular dynamics, *J. Appl. Phys.*, 2019, **125**, 081101.
- 18 K. Gordiz and A. Henry, A formalism for calculating the modal contributions to thermal interface conductance, *New J. Phys.*, 2015, **17**, 103002.
- 19 B. Li, L. Wang and G. Casati, Thermal Diode: Rectification of Heat Flux, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 184301.
- 20 N. Li, J. Ren, L. Wang, G. Zhang, P. Hänggi and B. Li, *Colloquium* : Phononics: Manipulating heat flow with electronic analogs and beyond, *Rev. Mod. Phys.*, 2012, **84**, 1045–1066.
- 21 G. Domingues, S. Volz, K. Joulain and J.-J. Greffet, Heat Transfer between Two Nanoparticles Through Near Field Interaction, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 085901.
- 22 M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids: Second Edition*, Oxford University Press, Oxford, 2nd edn., 2017.
- 23 Y. Zhou, Assessing the quantum effect in classical thermal conductivity of amorphous silicon, *Journal of Applied Physics*, 2021, **129**, 235104.
- 24 G. T. Hohensee, R. B. Wilson and D. G. Cahill, Thermal conductance of metal–diamond interfaces at high pressure, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 6578.
- 25 T. Feng, Y. Zhong, J. Shi and X. Ruan, Unexpected high inelastic phonon transport across solid-solid interface: Modal nonequilibrium molecular dynamics simulations and Landauer analysis, *Phys. Rev. B*, 2019, **99**, 045301.
- 26 Q. Li, F. Liu, S. Hu, H. Song, S. Yang, H. Jiang, T. Wang, Y. K. Koh, C. Zhao, F. Kang, J. Wu, X. Gu, B. Sun and X. Wang, Inelastic phonon transport across atomically sharp metal/semiconductor interfaces, *Nat. Commun.*, 2022, **13**, 4901.

微小槽道内向列相液晶 Stokes 绕流空化实验研究

于佳佳*, 蒋璐阳, 黄利, 吴春梅, 李友荣

(重庆大学能源与动力工程学院低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

(Tel: 023-65112284, Email: yujiajia@cqu.edu.cn)

摘要: 本文报道了微小槽道内向列相 5CB 液晶绕流水力空化现象。实验研究了微钝体形状对向列相 5CB 液晶空化特性的影响规律。发现三角形钝体更易诱发空化, 矩形钝体不易诱发空化, 并且向列相 5CB 液晶的空化发生在 Stokes 流域, 相同条件下各向同性相 5CB 液晶并未发生空化。钝体形状对空化域的振荡行为有很大的影响, 其中三角形钝体后空化域的斯特劳哈尔数明显小于其他钝体。

关键词: 微小槽道; 向列相液晶; Stokes 绕流; 水力空化; 钝体形状

0 引言

微流控芯片是基于微机电系统技术将传统的物理、化学等实验集成到一块小芯片中, 形成一个小型化实验平台, 集成了多种典型的实验室功能, 例如样品流体的进样、稀释、混合、反应和检测等等。因此, 微流控芯片又被称为芯片实验室。随着微流控芯片技术在药物输送、电子冷却、废水处理、生物技术油等各个行业中的应用激增, 研究学者们开始关注水力空化在微流控芯片中的潜在应用。空化是液体内部发生的汽化现象。当流体流过一些水力结构时流体压力突然下降, 而当流体局部压力低于饱和蒸汽压并且存在空化核时, 流体就会发生空化。

尽管经典流体力学被证实同样适用于微观尺度, 但是微观尺度与宏观尺度空化现象之间的明显差异表明了尺度效应对空化有着很大的影响。Dular 等^[1]发现毫米级文丘里管的喉口深度和宽度的减小会使得空化的形状产生变化。Saito 等^[2]报道了宏观尺度下在矩形管道内圆形钝体绕流空化的实验。他们观察到空化初生的雷诺数 $Re=1.1\sim1.2\times10^5$ 。Allen 等^[3]实验研究槽道内流体剪切层中空化核对空化初生的影响时, 报道了水的空化初生雷诺数约为 1.1×10^6 。尽管上述研究中的水力结构不同, 但在宏观尺度上, 流体动力空化发生在湍流区域。而在微尺度上, Mishra 等^[4]报道了去离子水在文丘里管内空化初生的最大雷诺数 $Re=750$ 。Nayebzadeh 等^[5]在水的绕流空化实验中发现微钝体的形状会影响空化初生临界雷诺数, 但空化均发生在层流状

* 基金项目: 国家自然科学基金项目(No.51806025), 重庆市自然科学基金项目(No.CSTB2022NSCQ-MSX0416), 重庆市博士后留渝计划(No.2020LY11), 四川省科技部项目(No.2021YJ0553), 中国工程物理研究院院长基金(No.YZJLX2020006), 四川省国际科技创新合作项目(No.2022YFH0017)

态下。除了对水的空化研究之外，Mossaz 等^[6]研究了酒精、异丙醇和水等几种混合物的水力空化，他们发现向水中添加异丙醇会使空化初生条件从湍流变为层流；而对于含有乙醚的二元混合物，在微文丘里通道中流动时，空化初生总是略有延迟。Stieger 等^[7]报道了向列相 5CB 液晶在矩形微通道内较低雷诺数下的绕流空化。他们所用的流体向列相 5CB 液晶是一种典型的复杂流体，既具有晶体各向异性也具有液体流动性。

尽管对于微通道内各向同性流体水力空化的研究报道是非常的广泛且全面的，但是对于向列相液晶等各向异性流体水力空化的研究却鲜有报道。生物物质中存在大量的各向异性流体，并且有观察到相关流体产生的空化现象^[8,9]。因此，为了拓宽微流控芯片在流体动力学领域的应用，有必要将空化的研究拓展至各向异性流体。此外，考虑到水力结构对空化的影响，通过改变微通道内水力结构的几何参数、形状可以实现对水力空化现象的控制，本文将基于微流可视化实验平台，研究微小槽道内钝体的几何尺寸、结构对向列相液晶绕流水力空化及流动特性的影响规律。

1 实验材料和实验装置

1.1 实验材料

实验中使用的向列相液晶为 4-氰基-4'-戊基联苯 (4'-pentyl-4-biphenylcarbonitrile, 5CB)，分子式为 $C_{18}H_{19}N$ ，如图 1 所示，主要结构由两个连续连接的苯环组成，一端连接到氰基，另一端连接到五碳烷基链，纯度为 98%，购买于 Aladdin。向列相 5CB 液晶分子具有很强的极性和高度的各向异性，是一种常见的单轴对称分子。5CB 液晶的向列相温度区间为 $18^{\circ}\text{C}\sim 33^{\circ}\text{C}$ ^[10]。当温度低于 18°C 开始结晶，高于 33°C 转变为各向同性相。实验中制作微通道所用材料为聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS)，购买于美国 Dow Corning，固化温度范围为 $25^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。实验中还需要利用十八烷基二甲基(3-三甲氧基硅丙基)氯化铵 (Octadecyldimethyl (3-trimethoxysilylpropyl) ammonium chloride, DMOAP) 对微通道进行化学表面处理，DMOAP 的甲醇溶液浓度为 40%，购买于 Sigma-Aldrich。

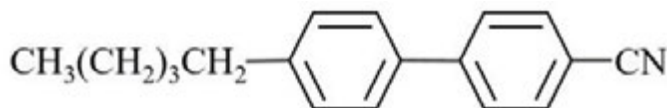


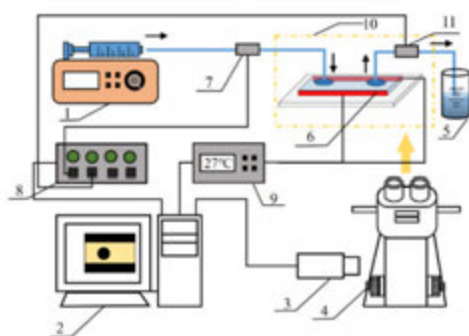
图 1 5CB 液晶分子结构式

1.2 实验装置

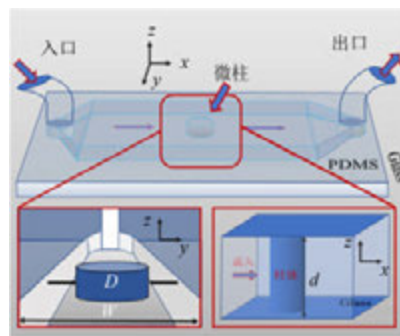
实验装置包括驱动控制系统、观测系统和微流控装置系统三部分，如图 2(a)所示。向列相液晶的流动由一台恒流泵 (LSP01-3A，兰格恒流泵有限公司) 和注射器 (量程 $50\ \mu\text{l}\sim 2\ \text{ml}$ ，上海高鸽) 驱动，注射器的出口通过特氟龙塑料软管 (外径 $1\ \text{mm}$ ，内径 $0.6\ \text{mm}$) 与压力传感器

(2000 mbar, $\pm 0.2\%$, Fluidic Lab) 的入口相连, 压力传感器出口与微通道的入口连接。出口处压力传感器用相同的方法进行连接, 出口管道的末端浸入废液池中, 将 5CB 废液导入废液池。整个微通道系统布置在偏光显微镜 (SG-37, 上海光学) 上。偏光显微镜与计算机通过 CCD 高速相机 (BFS-51S5C, 灰点公司; U3-33GM, 华视图像科技有限公司) 连接, 以此实现对向列相液晶流动的观察。微流控装置如图 2(b)所示, 包括载玻片和 PDMS 两部分。微通道的几何结构通过软光刻技术雕刻在 PDMS 上, 钝体为 PDMS 整体的一部分。通道横截面为矩形微通道深度 $d=25\ \mu\text{m}$, 宽度为 $W=150\sim 300\ \mu\text{m}$, 通道长度为 $L=2\ \text{cm}$ 。钝体置于通道的几何中心。图 2(b)中, x 、 y 、 z 方向分别指代流动方向、通道宽度方向、通道深度方向。

未经处理的微通道具有两种不同化学性质的表面。PDMS 表面是疏水的, 玻璃表面是亲水的。为了使 PDMS 和玻璃表面具有均匀的垂直锚定效应, 如图 2(c)所示, 需要对微通道进行化学修饰^[11]。首先, 配置 0.1%浓度的 DMOAP 水溶液 (由 $10\ \mu\text{l}$ DMOAP 的甲醇溶液与 $4\ \text{ml}$ 超纯水混合制成), 将得到的 DMOAP 水溶液注入微通道内, 浸泡 10 分钟。随后, 用超纯水进行冲洗。将 DMOAP 处理过的微通道在 80°C 下加热 15 分钟, 110°C 下加热 1 个小时。经过这种方法处理得到的垂直锚定效应具有很高的强度, 实验表明该锚定在较长的时间内不会因为向列相 5CB 液晶的流动而退化。如图 2(d)所示, 向列相 5CB 液晶在垂直表面锚定的微通道内流动机会只会产生接近平行于流动方向的向错纹理。实验开始前, 对 5CB 液晶进行加热直至变为各向同性相, 然后注入微通道内。各向同性相液晶在具有均匀垂直表面锚定的微通道内冷却至向列相, 这个过程中, 向列相 5CB 液晶分子指向矢在壁面锚定的作用下完成重新定向。



(a)



(b)

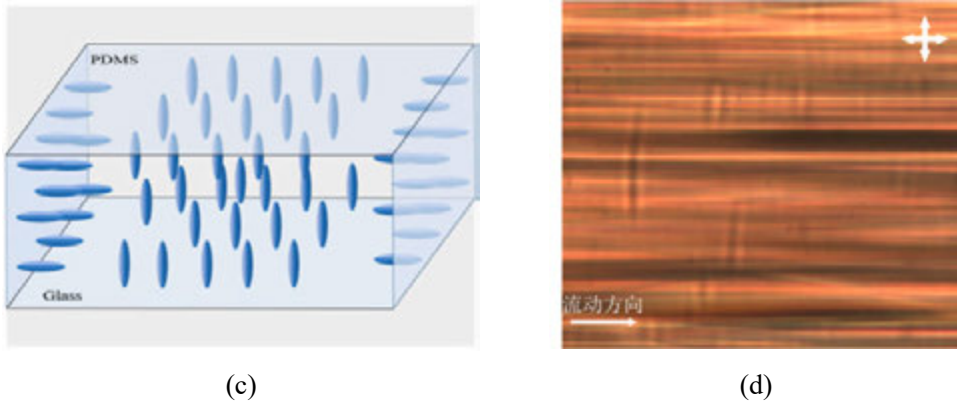


图 2 实验装置：(a)可视化实验系统示意图：1-恒流泵，2-计算机，3-CCD 高速相机，4-偏光显微镜，5-废液收集池，6-电热丝，7-入口压力传感器，8-数据采集器，9-温度控制器，10-微通道，11-出口压力传感器；(b)微通道结构示意图；(c)垂直锚定微通道向列相液晶分子的取向示意图；(d)向列相 5CB 液晶在垂直锚定条件微通道内的流动

2 结果与分析

2.1 向列相 5CB 液晶钝体 Stokes 绕流空化初生临界条件

在诱发空化的过程中，随着体积流量的逐渐增大，流速从一个很小的值逐渐增大。流动的存在逐渐影响向列相液晶分子在微通道内的指向矢量场。当雷诺数相对较小时，在偏光显微镜下观察到了向列相 5CB 液晶绕流独有的缺陷现象——向错环，如图 3 所示。向错环套在圆形钝体上，在流体的粘性力作用下向下游延伸。在相同的条件下，5CB 各向同性相绕流实验中没有观察到这种现象。这种现象是指向矢量场不连续造成的。当光线同时穿过具有不均匀指向矢场的环形缺陷区域以及与其域相邻的具有均匀有序指向矢场的区域时，由于透镜效应，会导致环形缺陷区域与其相邻的区域存在明显的色差，因此可以在偏光镜下可以被观察到。在图 3 中，左侧黑色的圆为 PDMS 钝体，因为 PDMS 为各向同性的，不具有双折射特性，因此通道的侧壁面和圆形钝体在相互垂直的偏光镜下都为不透光的暗区。向错环的延伸长度为向错环在下游的尖端点到圆形钝体的下游末端的距离，记为 L_l ，同时把 1/2 长度处的向错环宽度记为 $w_{L/2}$ 。

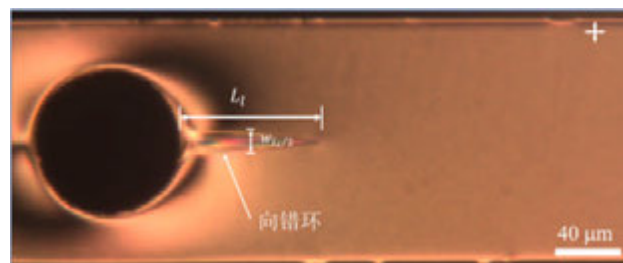


图 3 偏光显微镜下观察到的向错环

图 4 展示的是在不同形状钝体后观察到的缺陷结构随雷诺数的演变。图 4(a)~(e)中的钝体分别为圆形钝体（截面直径为 $90\ \mu\text{m}$ ）、方形钝体（截面边长为 $90\ \mu\text{m}$ ）、三角形钝体（截面边长为 $90\ \mu\text{m}$ ， 60° 尖角正对来流方向）、矩形钝体（截面长为 $90\ \mu\text{m}$ ，宽为 $45\ \mu\text{m}$ ）和半圆形钝体（截面直径为 $90\ \mu\text{m}$ ，圆弧面正对来流方向）。所有微通道具有相同的宽度 $W=150\ \mu\text{m}$ ，即不同形状钝体与微通道侧壁形成的狭窄流道的最窄处宽度是一致的（阻塞比 $B=0.6$ ）。这部分的实验雷诺数范围为 $3\times 10^{-4}<Re<1.2\times 10^{-3}$ 。实验结果表明，在圆形钝体、三角形钝体、方形钝体和矩形钝体的绕流实验中都观察到了向错环，而在半圆形钝体上没有观察到向错环的形成。对比不同形状的钝体后发现，圆有无数条对称轴，正方形有四条，正三角形有三条，矩形两条，而半圆形仅有一条对称轴。因此，可以认为在通道内对称布置的钝体，其对称轴越多越有利于向错环的形成。这是因为向错环起源于壁面与钝体之间的锚定竞争，其形状依赖于钝体的形状。钝体截面的对称轴越多，其形状越接近圆柱。当向错环的初始形状是轴称图形且越接近圆形时，越有利于其在粘性力的作用下有较高的强度维持自身的稳定。从图 4(a)~(d)中可以看到，在圆形钝体、方形钝体和三角形钝体后形成的向错环大致相同。然而在相同的流速条件下，在矩形钝体后形成的相错环形状明显更短小。

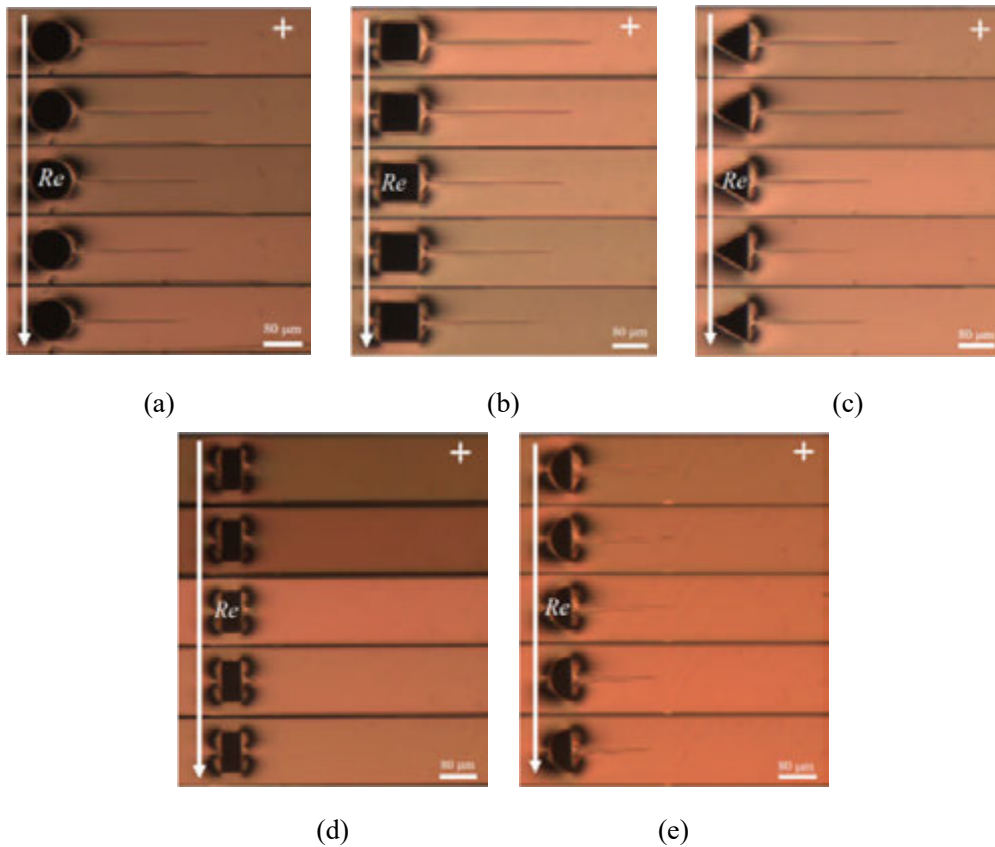


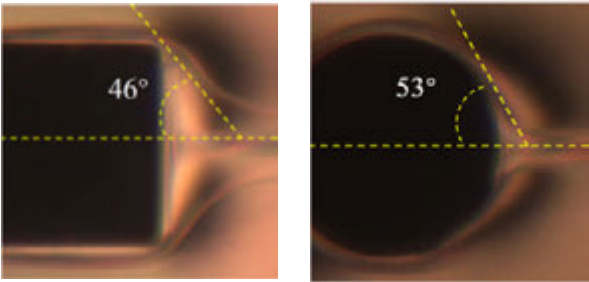
图 4 不同形状钝体下缺陷结构随雷诺数的演变：(a)圆形钝体；(b)方形钝体；(c)三角形钝体；(d)矩形钝体；
(e)半圆形钝体

图 5 展示的是不同钝体后向错环长度 L_l 和宽度 $w_{L/2}$ 随雷诺数的变化。结果表明，在相同的雷诺数下，在方形钝体后形成的相错环长度和宽度最大。在圆形钝体与三角形钝体后形成的相错环几何尺寸非常接近。在矩形钝体后形成的向错环长度远小于前面三者。对于三角形钝体，形钝体和方形钝体，其几何形状都随着雷诺数的增大逐渐减小。只有矩形钝体后向错环的宽度在前期的短暂增加。这是因为矩形钝体上向错环长度很短，向错环过于贴近钝体壁面，形成的向错环不再是细长的形状，向错环在 $L/2$ 处的宽度接近壁面上的附着宽度。

(a) (b)

图 5 向错环几何参数随雷诺数的变化：(a)向错环长度；(b)向错环宽度

为了弄清不同钝体的形状是如何影响向错环的演变，在相同的雷诺数 ($Re=3\times 10^{-4}$) 下测量了向错环脱离钝体表面时与主流速度方向的夹角。结果如图 6(a)所示，在方形钝体后的向错环偏转角最小，而在矩形钝体后的偏转角最大。由上述可知，向错环的演变源于流动产生的粘性力和分子间弹性力的共同作用，向错环的形状的变化可以一定程度上反应流场的情况。因此，向错环边壁的偏转角与向列相 5CB 液晶的近钝体表面流体的偏转方向是一致的。向错环的边壁偏转的角度越大，说明流动对向错环的横向作用越强。因此，受流动产生的粘性力和向错环内部液晶分子弹性力的共同作用，偏转角越大，向错环越短。除了钝体形状本身的影响外，偏转角随着雷诺数的增大而增大，如图 6(b)所示，所以向错环会随着雷诺数的增大发生收缩。



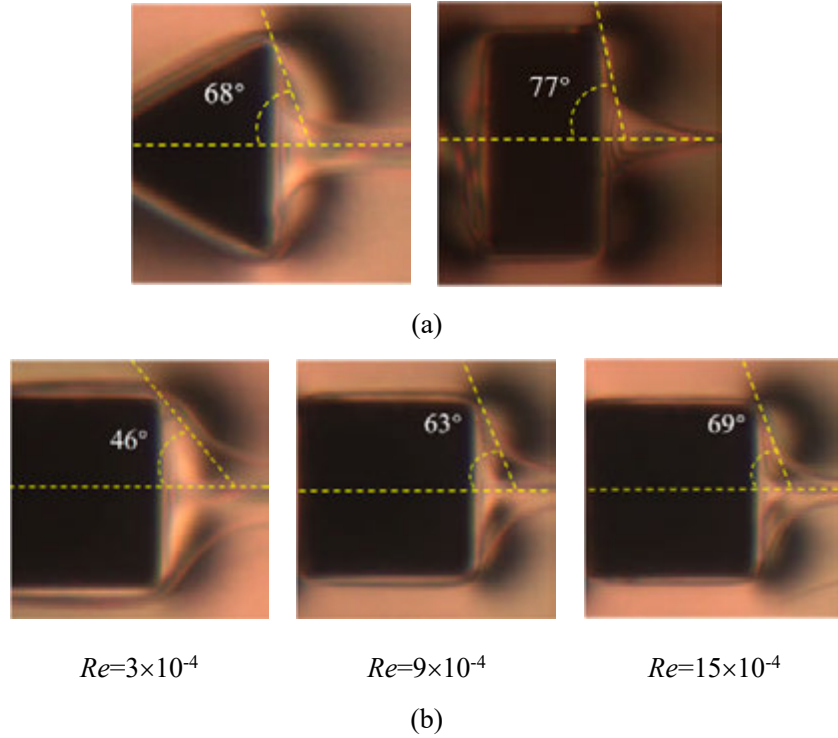


图 6 向错环脱离钝体表面的偏转角：(a) $Re=3 \times 10^{-4}$ 时不同钝体下的偏转角；(b)偏转角随雷诺数的变化

当雷诺数增大到一定的临界值时，向列相 5CB 液晶绕流产生的压降足够大，压力低于了向列相 5CB 液晶的饱和蒸气压（在室温条件下，约为 0.1 mPa ^[12]），则可以观察到向列相 5CB 液晶的空化现象，如图 7 所示。空化产生的 5CB 气体区域附着在钝体的驻点处，空化域在偏光显微镜下为暗色，这是因为各向同性的气体区域同 PDMS 一样不具有双折射特性。在相同实验条件下，在各向同性相 5CB 液晶的实验中并没有观察到空化的发生。实验中通过逐渐增大流量确定不同微钝体对应的空化初生临界雷诺数，结果表明，所有不同形状钝体下的空化初生的临界雷诺数 $Re \ll 1$ ，即向列相 5CB 液晶空化发生在 Stokes 区域。三角形钝体对应的空化临界雷诺数最小，而矩形钝体对应的空化临界雷诺数最大。此外，向列相 5CB 液晶绕流矩形钝体和方形钝体异较大。二者具有相同的阻塞比和迎流面，不同的是矩形钝体与壁面形成的狭窄流道的长度只有方形钝体的一半。通道内流体绕流空化初生主要发生在流体剪切层和脱落涡核中的低压区^[13]。由于向列相 5CB 液晶 Stokes 绕流水力空化中并没有观察到涡流，可以认为其空化初生主要是受剪切层中的低压区影响。因此，在较长的狭缝中，向列相 5CB 液晶受低压作用的时间更长，更容易发生空化。这些钝体中，只有三角形钝体在狭缝出口处为尖角，在相同雷诺数下，这种结构为向列相 5CB 液晶空化核的形成提供了有利的位点^[14]。因此，向列相 5CB 液晶在绕流三角形钝体时水力空化更容易发生。

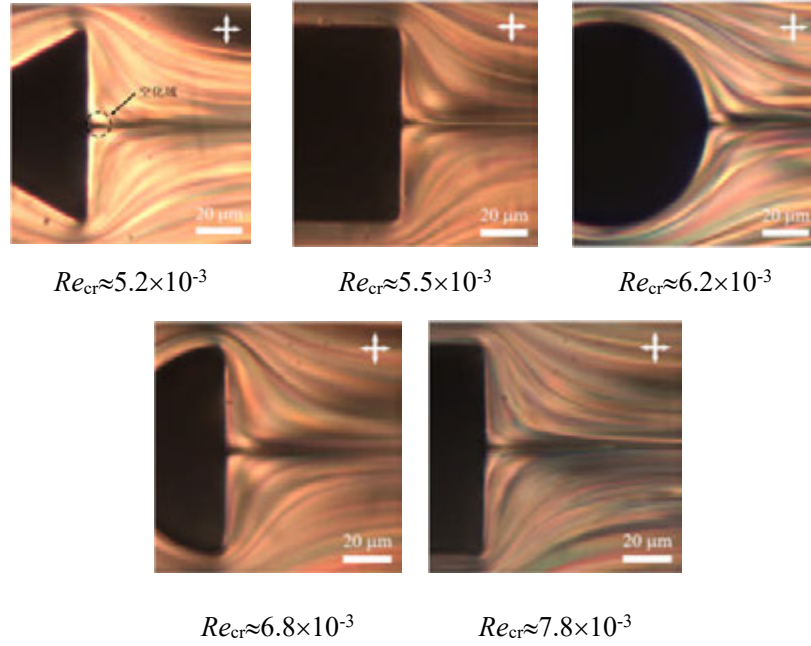


图 7 钝体绕流空化初生临界雷诺数

2.2 向列相 5CB 液晶钝体 Stokes 绕流水力空化动力学特性

当水力空化得到充分的发展，空化产生的新生气泡在钝体驻点处附着的同时，空化域在向列相 5CB 液晶剪切流的作用下也会发生脱离。在不同形状钝体后均能观察到驻点处空化域的振荡行为。考虑到向列相液晶水力空化在微混合领域的潜在应用，对空化域的动力学特征进行分析是非常有必要的。实验中使用 CCD 高速相机对向列相 5CB 液晶的空化域进行采样，采样频率为 200 张每秒，并对获得的图像进行二值化处理，如图 9 所示。通过图像处理软件得到空化域投影区域的黑色像素个数就可以测得空化域投影面积大小。考虑到所有实验所采用的微通道具有相同的深度，因此使用空化域的投影面积，即附着在黑色圆形钝体驻点处黑色区域的面积，来表示空化域的相对体积大小是合理的^[15]。

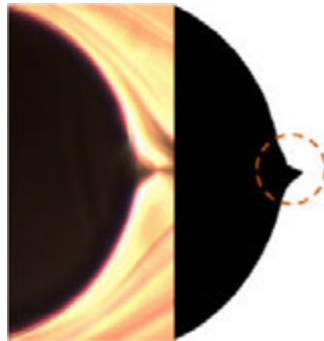
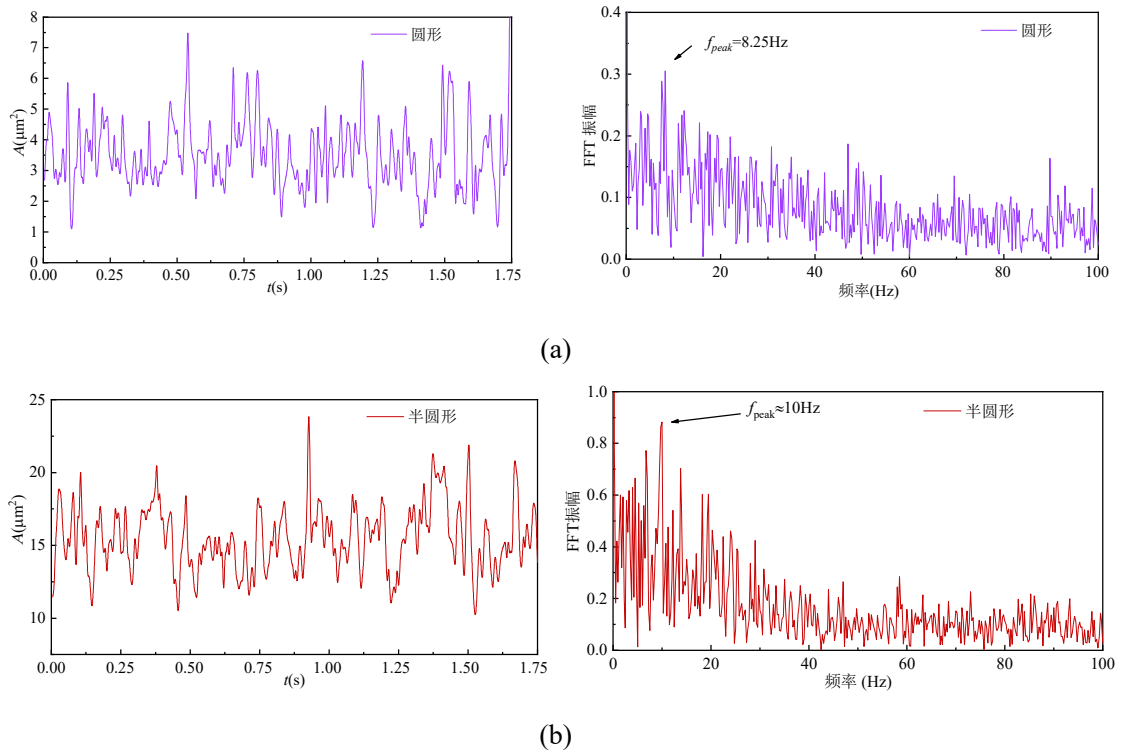


图 9 图像二值化处理得到的空化域的投影面积

在相同的雷诺数下，不同形状钝体后空化域的投影面积随时间的变化以及通过快速傅里叶变换（Fast Fourier Transform, FFT）得到的振幅与频率关系如图 10(a)~(e)所示。频谱图中都存在明显的振幅峰值，所对应的频率为空化域振荡的特征频率，记为 f 。对于水力空化这种非定常流动问题，常用无量纲常数斯特劳哈尔数进行表征。斯特劳哈尔数表示由流动的不稳定性或局部加速度导致的惯性力与从流场中一个位置到另一位置的速度变化引起的惯性力的比值^[16]。斯特劳哈尔数的定义为： $St=fD/\nu$ ，其中 f 为空化域振荡的特征频率， D 为特征长度， ν 为主流平均速度^[5]。不同钝体对应的 St 数统计在表 1 中。通过对比后发现，在三角形钝体驻点处附着的空化域的特劳哈尔数明显小于其它的钝体所对应的值。可以发现，包括半圆形钝体在内的其它钝体与壁面形成狭窄流道的最窄处，近表面的流体速度方向是与主流速度方向平行的。而对于三角形钝体，钝体近壁面的速度与主流速度的夹角成 30° 夹角，当两股不同角度的射流离开狭缝出口时，钝体近壁面的流体会抑制流体在钝体后的扩散。因此，向列相 5CB 液晶的剪切流对三角形钝体驻点处空化域的影响相对较小，从而影响了空化域的特劳哈尔数。



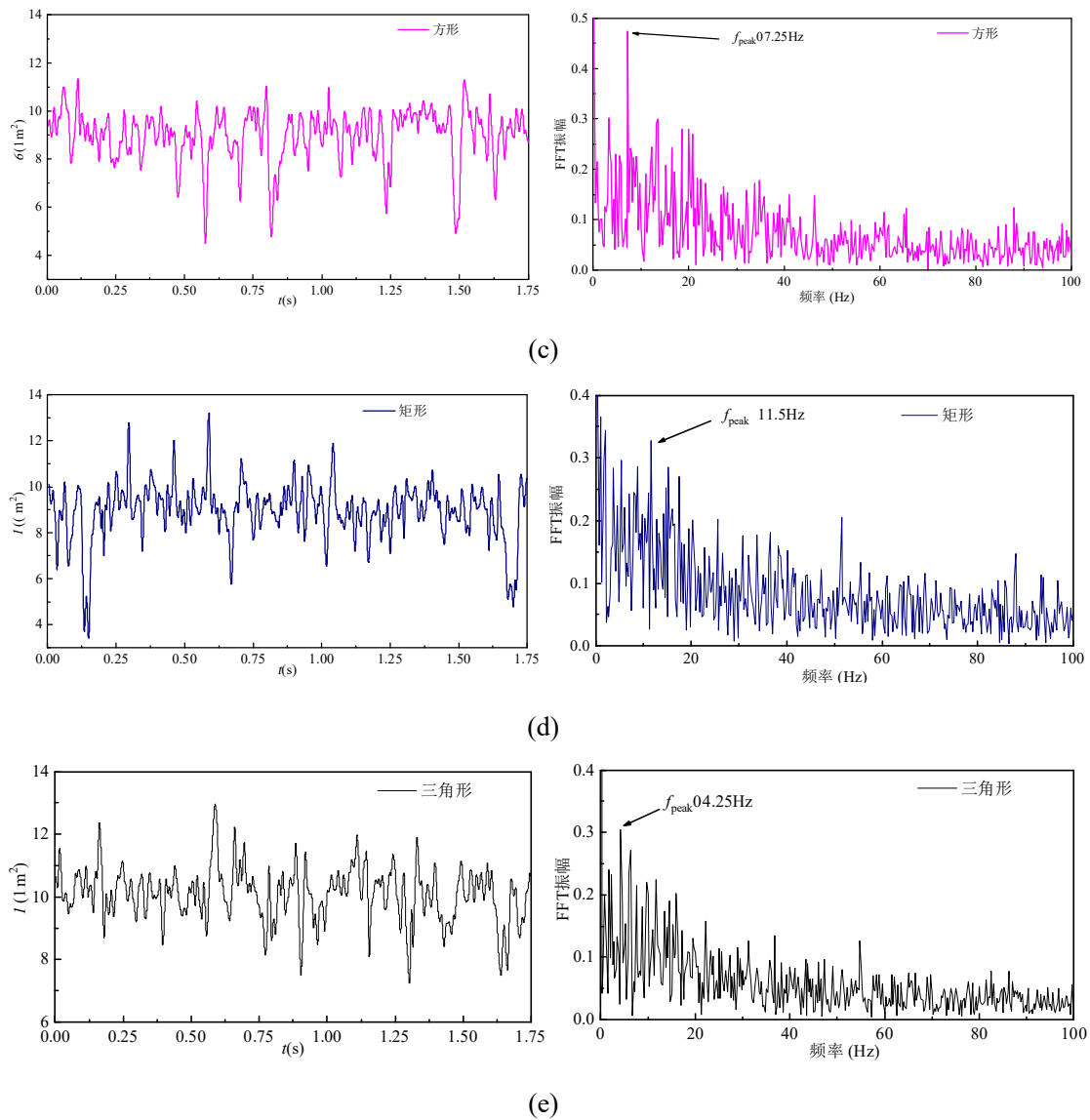


图 10 空化域投影面积随时间的变化和对应的 FFT 频谱图：(a)圆形钝体(b)半圆形钝体(c)方形钝体(d)矩形钝体(e)三角形钝体

表 1 振荡特征频率 f 和对应的斯特劳哈尔数 St

钝体形状	圆形	半圆形	方形	三角形	矩形
f (Hz)	8.25	10	7.25	11.5	4.25
St	0.047	0.057	0.42	0.066	0.024

当向列相 5CB 液晶水力空化得到充分的发展后，微通道进出口压差只会在很小的范围内波动。通过压力传感器对进出口压力采样，得到在不同钝体下微通道压差 ΔP 随雷诺数 Re 变化关系，结果如图 11 所示。通过对压差 ΔP 与雷诺数 Re 关系进行线性拟合，发现在不同钝体下，微通道的进出口压差都与雷诺数成良好的线性关系。这表明了向列相液晶流动压差与雷诺

数的线性关系只取决于向列相液晶的向列性质，即向列相 5CB 液晶的流动存在明显的剪切稀化现象^[17]。在相同的雷诺数下，向列相 5CB 液晶在半圆形钝体情况下绕流产生的压差最小，在方形钝体的情况下产生的压差最大。一般来说，流体流动阻力与通道宽度成反比，与通道的长度成正比。尽管方形钝体和半圆形钝体具有相同的最窄狭缝，但是方形钝体与壁面形成的狭缝平均宽度更小，且狭缝的长度更长。与圆形钝体相比，在相同的最大阻塞比下，三角形钝体具有更小的迎流角，但是实验结果表明在三角形钝体下测到的压差略高于圆形钝体。一方面是因为在狭缝的出口处，三角形钝体表面上的指向矢与主流速度成负夹角，而圆形钝体表面的指向矢几乎垂直于主流速度方向。另一方面，由于三角形钝体近表面流与狭缝主流存在夹角，二者相互作用导致局部的流阻增大。

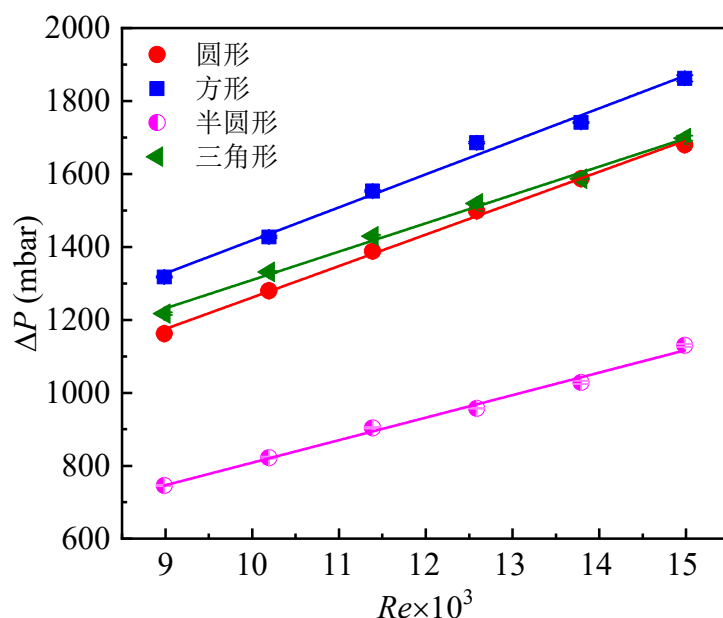


图 11 进出口压差 ΔP 随雷诺数 Re 的变化

3 结论

本文实验研究了向列相 5CB 液晶绕流不同形状钝体水力空化的特性，讨论了钝体形状对向错环的演变以及临界空化条件的影响，还分析了空化域的动力学特征。主要结论如下：

(1) 当雷诺数较小时，在圆形钝体、方形钝体、三角形钝体、矩形钝体后均观察到了稳定的向错环，而半圆形钝体上没有形成向错环。钝体的几何形状越接近圆柱越有利于向错环的形成和稳定；向错环的几何参数受钝体形状的影响，矩形钝体后向错环的长度明显小于其他钝体。向错环脱离钝体表面的偏转角越大表明受横向作用越强，向错环就越短。

(2) 钝体形状会直接影响向列相 5CB 液晶的空化初生, 三角形钝体更容易诱发空化, 而矩形钝体不易诱发空化, 负压作用的时间越长越有利于空化初生。

(3) 钝体形状对空化域的振荡行为有很大的影响, 其中三角形钝体后空化域的斯特劳哈尔数明显小于其他钝体。尽管钝体形状不同, 但微通道进出口压差与雷诺数成良好的线性关系, 表明向列相液晶流动压差与雷诺数的线性关系只取决于向列相液晶的向列性质。方形钝体所对应的压差更大, 半圆形钝体的最小。

参考文献

- [1] Dular M, Khlifa I, Fuzier S, et al. Scale effect on unsteady cloud cavitation[J]. *Experiments in Fluids*, 2012, 53(5): 1233-1250.
- [2] Saito Y, Sato K. Cavitation bubble collapse and impact in the wake of a circular cylinder[J], 2002.
- [3] Allan E S C, Barbaca L, Venning J A, et al. Nucleation and cavitation inception in high Reynolds number shear layers[J]. *Physics of Fluids*, 2023, 35(1): 20.
- [4] Mishra C, Peles Y. An experimental investigation of hydrodynamic cavitation in micro-Venturis[J]. *Physics of Fluids*, 2006, 18(10).
- [5] Nayebezhadeh A, Tabkhi H, Peles Y. Hydrodynamic Cavitation Downstream a Micropillar Entrained Inside a Microchannel—A Parametric Study[J]. *Journal of Fluids Engineering*, 2019, 141(1).
- [6] Mossaz S, Colombet D, Ayela F. Hydrodynamic cavitation of binary liquid mixtures in laminar and turbulent flow regimes[J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2017, 80: 337-347.
- [7] Stieger T, Agha H, Schoen M, et al. Hydrodynamic cavitation in Stokes flow of anisotropic fluids[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 15550.
- [8] Seyedmirzaei Sarraf S, Rokhsar Talabazar F, Namli I, et al. Fundamentals, biomedical applications and future potential of micro-scale cavitation-a review[J]. *Lab Chip*, 2022, 22(12): 2237-2258.
- [9] Barney C W, Dougan C E, Mcleod K R, et al. Cavitation in soft matter[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117(17): 9157-9165.
- [10] Sengupta A, Pieper C, Enderlein J, et al. Flow of a nematogen past a cylindrical micro-pillar[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(6): 1937-1946.
- [11] Sengupta A, Schulz B, Ouskova E, et al. Functionalization of microfluidic devices for investigation of liquid crystal flows[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2012, 13(6): 941-955.
- [12] Deschamps J, Trusler J P M, Jackson G. Vapor pressure and density of thermotropic liquid crystals: MBBA, 5CB, and novel fluorinated mesogens[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(13): 3918-3926.
- [13] Gnanaskandan A, Mahesh K. Numerical investigation of near-wake characteristics of cavitating flow over a

circular cylinder[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2016, 790: 39.

[14] Pinchasik B E, Schonfeld F, Kappl M, et al. Bubbles nucleating on superhydrophobic micropillar arrays under flow[J]. Soft Matter, 2019, 15(40): 8175-8183.

[15] Presles B, Debayle J, Cameirao A, et al. Volume estimation of 3D particles with known convex shapes from its projected areas[C]. 2010 2nd International Conference on Image Processing Theory, Tools and Applications, 2010: 399-404.

[16] Dular M, Bachert R. The issue of Strouhal number definition in cavitating flow[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2009, 55(11): 666-674.

[17] Sengupta A. Tuning Fluidic Resistance via Liquid Crystal Microfluidics[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2013, 14(11): 22826-22844.

局部热源下硅纳米薄膜声子热输运的蒙特卡洛模拟

李佳琦, 刘志春, 刘伟

华中科技大学能源与动力工程学院, 武汉 430074

[Tel:13080366809](mailto:hala_l7@foxmail.com), Email:hala_l7@foxmail.com

摘要:

准确的预测结温对硅基纳米器件的高效热设计至关重要。在纳米尺度的半导体器件中, 由于声子的平均自由程与热源大小和器件尺度相当, 产生了明显的弹道效应。我们采用三维非灰色蒙特卡洛模拟对单热源和多热源下硅纳米薄膜的瞬态热传导进行研究。首先在弹道极限和扩散极限下验证了本方法的准确性。存在单一局部热源时, 热源宽度对域内热传导有较大影响, 当热源宽度为 10 nm 时存在着较大的边界温度跳跃, 随着热源宽度增加, 温度跳跃现象减弱。我们发现热量会先在薄膜厚度方向扩散再向四周扩散。当存在多热源时, 热区相比单热源时更宽, 且随着热源间距的增加得到更低的热点温升。当热源间距达到 200 nm 时, 域内峰值温度在达到稳态后基本不再变化。本研究结果对硅基纳米器件的热设计有重要意义。

关键词: 声子输运; 蒙特卡洛模拟; 瞬态热传导; 硅纳米薄膜; 局部热源

0 前言

为了得到功能更加强大的芯片, 需要大幅提高电子元器件的集成密度, 在同样的芯片面积下, 集成电路(IC)向着更加小型化的方向发展。目前, IC 中晶体管栅极的尺寸已经达到约 10nm, 并向着 1nm 的尺度努力^[1]。然而, IC 的高密度化、微缩化导致局部极高的热流密度, 并无法有效传导至芯片顶部经由热沉导出。特别是在高电子迁移率晶体管(HEMT)^[2]、金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)^[3]等场效应晶体管(FET)器件中, 高热流密度的影响更为明显^[4]。因此, 纳米结构中的热输运特性对电子器件的热管理至关重要^[5, 6]。

如今在微电子器件工业中, 硅基半导体仍占有主导地位。在非磁性半导体晶体如硅中, 声子是主要的热载流子^[7-9]。在室温下, 与金属相比, 半导体中的电子对热输运的贡献很小, 可以忽略不计。在外部扰动下, 声子的漂移导致系统偏离热力学平衡, 之后经过声子-声子散射恢复平衡^[10]。在宏观尺度下, 声子-声子散射次数足够多, 足以恢复热力学平衡, 为扩散热输运。扩散热输运仍适用于傅里叶定律。然而在纳米结构中, 当研究对象的尺寸与载流子的平均自由程(MFP)相当, 或研究的时间尺度与载流子的平均散射时间相当时, 由于弹道热输运的影响, 傅里叶定律将不再适用^[7, 8]。

玻尔兹曼传输方程(BTE)常用于傅里叶定律失效时的热传导建模, 其可以描述热传导的平衡和非平衡现象^[8, 10-13]。当系统的特征长度大于声子的波长时, 声子可以视作粒子而不考虑其波的性质。基于此, 声子可视作粒子进行漂移和碰撞。BTE 从连续介质尺度到纳米尺度都是适用的, 包括对分子动力学和第一性原理方法来说模型尺度过大的

导热问题^[14]。基于 BTE 的数值模拟方法有很多，大致包括两类：（1）确定性方法^[15, 16]，如格子玻尔兹曼方法（LBM）^[17-19]、离散坐标法（DOM）^[20-22]；（2）随机统计性方法，如蒙特卡洛法（MC）。MC 是一种基于重复随机抽样和统计分析来计算结果的方法，常用于模拟分子、电子、光子和声子等粒子的传输过程。求解声子 BTE 时，MC 利用声子的物理特性包括声子色散和声子散射来模拟声子的热输运。作为一种随机方法，MC 避免了直接求解方程的高阶碰撞项，同时能够直观描述粒子的运动，在微纳尺度传热方面应用广泛^[14]。Mittal 和 Mazumder^[23]描述并实现了一种计算三声子散射并包含光学声子的过程，评估了各种声子模式尤其是光学支声子的作用，这在之前的蒙特卡洛模拟中是忽略的。传热过程中，声学支占据主导，但在散射过程中，光学支的作用也很难忽视。Péraud 和 Hadjiconstantinou^[11, 12]通过引入平衡温度，提出一种方差减少的能量基 BTE 求解方法，随机粒子只解决与平衡分布的偏差，该方法能够以较小的恒定代价求解任意小的信号（如温差），极大推进了 MC 求解声子 BTE 的进步。近年来，研究者更加关注施加外部热源对纳米结构内热输运的影响^[24-27]。Hua 等人^[28]利用 MC 考虑了纳米薄膜中温差驱动与内热源驱动对薄膜面内有效热导率的影响，结果显示声子边界散射显著地抑制了内热源驱动纳米薄膜的面内热输运，导致更大的温升和更慢的热响应速率。Nghiem 等人^[29]研究了纳米级热源附近的热传播，其采用二维离散化简化模型，将 MC 的计算结果与基于傅里叶定律的有限元解作比较，研究了热源宽度对界面温度、热流密度的影响。Hua 和 Li^[30]认为在 HEMT 中，预测结温至关重要。结果表明当声子 MFP 与热点宽度相当时会产生极强的弹道效应，显著改变沟道内温度分布，近结处热阻显著增加。然而，就目前所知，研究者对局部热源下硅纳米薄膜中的瞬态热传导问题研究较少。

本研究针对硅纳米薄膜在局部热源影响下的热传导过程进行了研究，考虑了不同尺度的单一热源与多热源情况下的薄膜内瞬态温度分布。第 1 节将对 MC 求解 BTE 的方法进行介绍。然后第 2 节将逐步介绍本研究的模型及计算参数，进行模型验证。最后第 3 节会模拟单一热源及多热源情况下硅纳米薄膜的瞬态热传导情况并给出相应结果。

1 方法

先简要介绍本文使用的偏差能量基 BTE，关于 BTE 的理论细节可参考文献^[13]。不受外力情况下稀声子气相空间密度分布演化的半经典描述如下

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}, p) \cdot \nabla_{\mathbf{x}} f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}} \quad (1)$$

f 为单粒子的概率分布函数， ω 为声子频率，其通过色散关系与波矢 $\mathbf{k}$ 有关， p 代表声子偏振， $\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}}$ 为碰撞算符。式（1）在温度 T 下的平衡解由玻色-爱因斯坦分布给出

$$f^{eq}(\omega, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (2)$$

为了求解 BTE，碰撞算符通常使用简化模型近似。常用的方法是弛豫时间近似 (RTA)^[8]。RTA 假设声子-声子散射使系统达到局部平衡 f^{loc} 。对于一个恒定的弛豫时间 τ ，有下式：

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = -\frac{f - f^{\text{loc}}}{\tau} \quad (3)$$

为了体现不同 ω ， p 和 T 下声子-声子散射的复杂性， τ 通常写成 $\tau(\omega, p, T)$ 。因此，在

RTA 近似下，式（1）简化为：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}, p) \cdot \nabla_{\mathbf{x}} f = \frac{f^{loc} - f}{\tau(\omega, p, T)} \quad (4)$$

其中， f^{loc} 是伪温度 T_{loc} 下的玻色-爱因斯坦分布，其中， T_{loc} 是利用散射过程中消耗的和新生成的声子的能量相等来计算的：

$$\begin{aligned} \sum_p \int \frac{\hbar \omega f(\mathbf{x}, \omega, \theta, \phi, p, t)}{\tau(\omega, p, T)} \frac{D(\omega, p)}{4\pi} \sin \theta d\omega d\theta d\phi \\ = \sum_p \int \frac{\hbar \omega f^{eq}(\omega, T_{loc})}{\tau(\omega, p, T)} D(\omega, p) d\omega \end{aligned} \quad (5)$$

其中 θ 和 ϕ 分别为球坐标系中的极角和方位角， $D(\omega, p)$ 为态密度：

$$D(\omega, p) = \frac{k^2(\omega, p)}{2\pi V_g(\omega, p)} \quad (6)$$

传统的应用于式（4）的 MC 解在散射过程中不严格满足能量守恒，能量在其平均值附近波动。这些波动增加了被测量的统计不确定度，并通过与系统的其他波动过程相互作用而产生偏差^[13]。以能量形式改写 BTE 可以满足能量守恒^[11]。用 $\hbar\omega$ 乘以式（4），定义 $e = \hbar\omega f$ 和 $e^{loc} = \hbar\omega f^{loc}$ ，我们得到了基于能量的 BTE：

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \mathbf{V}_g \cdot \nabla_{\mathbf{x}} e = \frac{e^{loc} - e}{\tau(\omega, p, T)} \quad (7)$$

其中， $\mathbf{V}_g = \nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}, p)$ 是声子群速度。在上式中，每个计算粒子代表一个固定的能量包 e ，通过固定粒子数来实现严格的能量守恒。在该方法中，平衡能量分布 $e_{T_{eq}}^{eq} = \hbar\omega f^{eq}(\omega, T_{eq})$ 是一个控制变量，我们只关注与平衡能量分布的偏差 $e^d = e - e_{T_{eq}}^{eq}$ 。式（7）的偏差形式如下：

$$\frac{\partial e^d}{\partial t} + \mathbf{V}_g \cdot \nabla_{\mathbf{x}} e^d = \frac{e^{loc} - e_{T_{eq}}^{eq} - e^d}{\tau(\omega, p, T)} \quad (8)$$

式（7）转化为式（8）在假设平衡温度 T_{eq} 独立于 $\mathbf{x}$ 和 t 的情况下成立。当 $(T - T_{eq}) \ll T_{eq}$ 时，控制变量 $e_{T_{eq}}^{eq}$ 与实际的能量分布 e 相近，即能量偏差很小，从而为方差缩减提供了理想的条件。

我们使用声子追踪 MC 法，其独立模拟每个声子的运动轨迹，相比直接数值模拟 MC 极大节省了计算资源^[12, 31]。在声子追踪 MC 中，BTE 采用时间离散化求解，将每个时间步分为无碰撞的平流子步和随后的散射子步。本文使用 MC 方法求解 BTE 的具体实施过程，如图 1 所示。

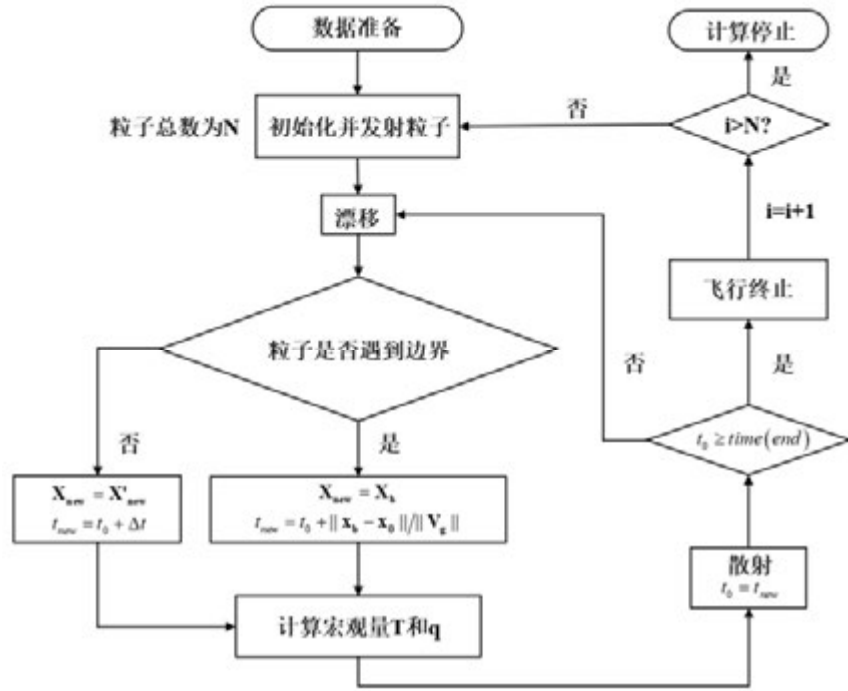


图 1 MC 算法流程图

2 模型和方法验证

在这一节中，我们首先介绍硅纳米薄膜模型，其边界条件以及其他计算参数。之后在弹道极限与扩散极限中验证 MC 算法的准确性。

2.1 物理模型及边界条件

本研究建立了硅纳米薄膜模型，其示意图如图 2 所示。薄膜的宽度为 w ，厚度为 t 。在计算中，模拟域被离散为 x 、 y 、 z 方向均匀分布的空间单元。本研究的计算粒子数 N 为 10^7 个，设置顶部与底部为定温边界条件，周向（ x 、 y 向）为周期性边界条件。

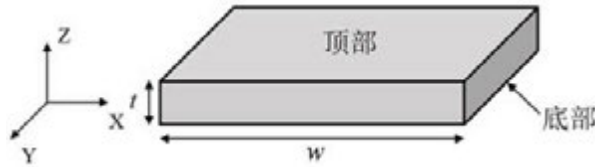


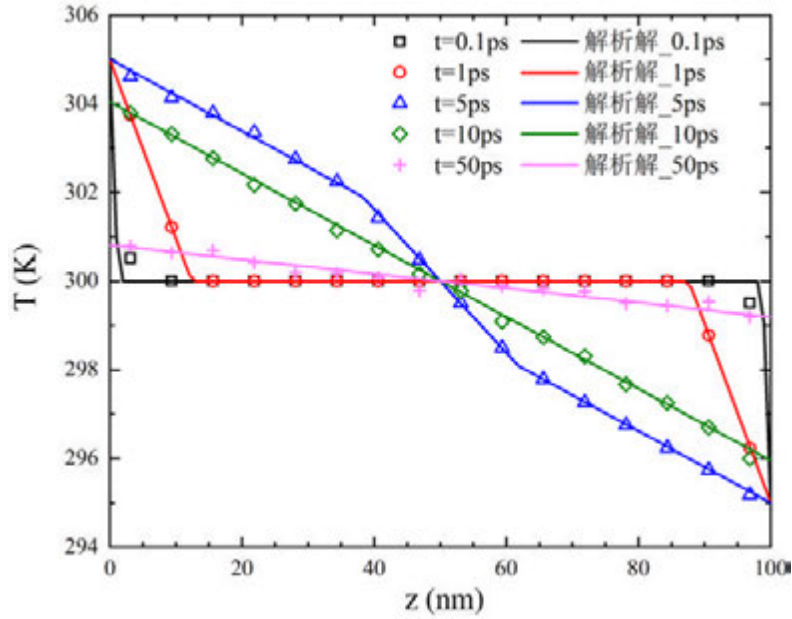
图 2 硅纳米薄膜模型

2.2 方法验证

对我们的模型分别进行弹道极限与扩散极限的验证，证明 MC 算法的准确性。对于弹道极限，首先对于计算域为 $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ ，平衡温度 300 K。初始时刻，顶部温度为 310 K，底部温度为 290 K，周向边界为周期性边界。 τ 设置为 1 s，保证粒子迁移过程为弹道的。在弹道输运情况下，温度偏离平衡温度的解析解为^[11]

$$\Delta T(z,t) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{z}{V_g t} \right) H \left(1 - \frac{z}{V_g t} \right) \Delta T_h + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{L-z}{V_g t} \right) H \left(1 - \frac{L-z}{V_g t} \right) \Delta T_c \quad (9)$$

其中，H 是 Heaviside 函数，L 为 z 向长度。将 z 向温度分布的 MC 解与弹道解析解进行比较，如图 3（a）所示，结果非常吻合。在 100 nm 尺度下，计算域内的温度在 0.1 ps 时就已经发生变化。我们注意到，边界处温度的不连续现象。当 $t = 10$ ps 时，边界附近域内的温度出现进一步跳跃。当 $t = 50$ ps 时，域内温度基本达到 Casimir 极限。之后进一步缩小计算域并扩大温差验证模型的准确性。计算域为 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ ，平衡温度 325 K。初始时刻，顶部温度为 350 K，底部温度为 300 K，其余条件保持一致。同样将 z 向温度分布的 MC 解与解析解进行比较，如图 3（b）所示，结果也吻合较好。由于计算域减小，需要在模拟开始后更短的时间监测域内温度的变化。当 $t = 0.01$ ps 时，域内温度开始发生变化，当 $t = 1$ ps 时出现了上述同样的情况，边界附近域内的温度出现进一步跳跃，在 $t = 5$ ps 时达到 Casimir 极限。



(a)

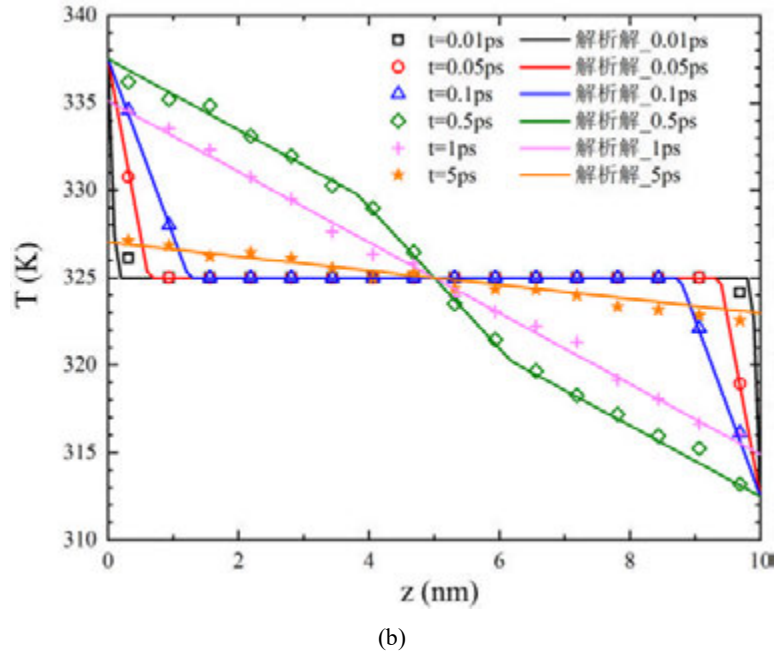


图 3 弹道极限验证，MC 解与弹道解析解的对比 (a) $100\text{ nm} \times 100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ 计算域 (b) $10\text{ nm} \times 10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ 计算域

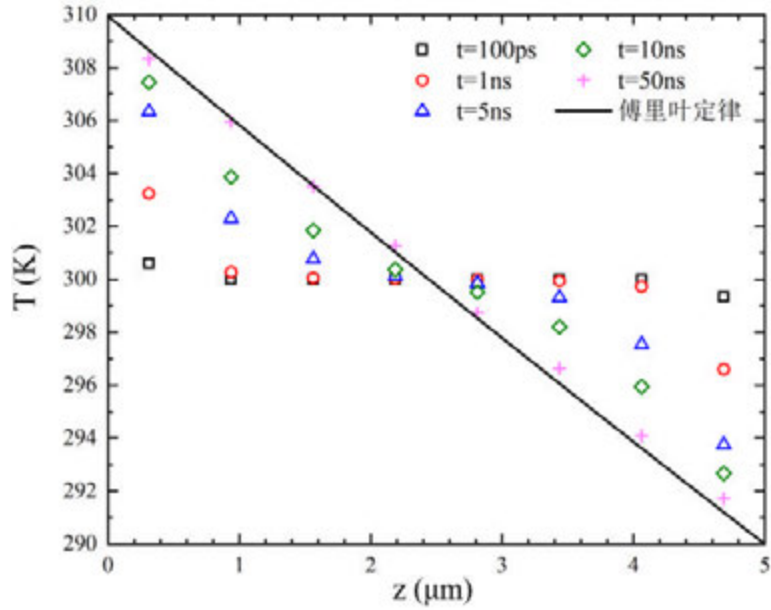


图 4 扩散极限验证，MC 解与 Fourier 定律的对比

对于扩散极限，我们将 MC 解与一维、稳态，无内热源的傅里叶导热方程进行比较，其表示为^[32]

$$\nabla \cdot (k_T \nabla T) = 0 \quad (10)$$

硅的导热系数^[33]

$$k_T = \frac{1.585 \times 10^5}{T^{1.23}} \quad (11)$$

计算域为 $5000 \text{ nm} \times 5000 \text{ nm} \times 5000 \text{ nm}$ ，平衡温度为 300 K 。顶部边界的温度为 310 K ，底部为 290 K ，周向为周期性边界。计算结果如图 4 所示，可以看出，当 $t = 50 \text{ ns}$ 时，MC 解的域内温度已基本与热扩散方程的求解结果相同，之后基本不再发生变化。

通过以上验证，证明了本研究 MC 算法的准确性，同时也说明了 MC 方法在多尺度应用场景下的有效性。

3 结果和讨论

3.1 单热源下的域内瞬态热输运

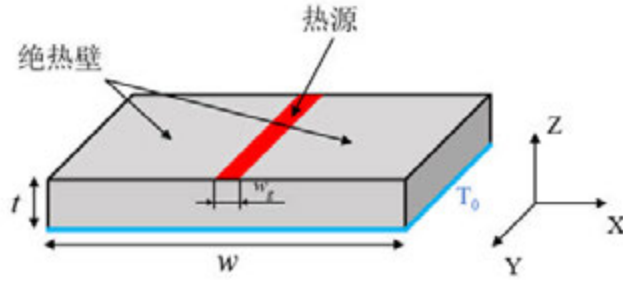
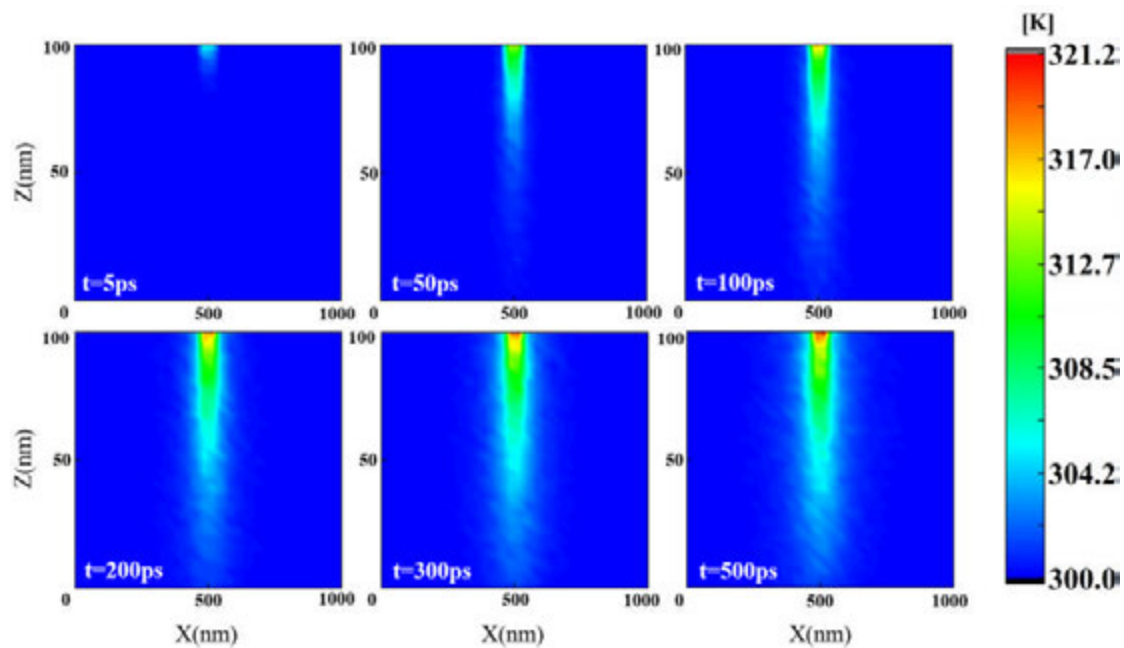
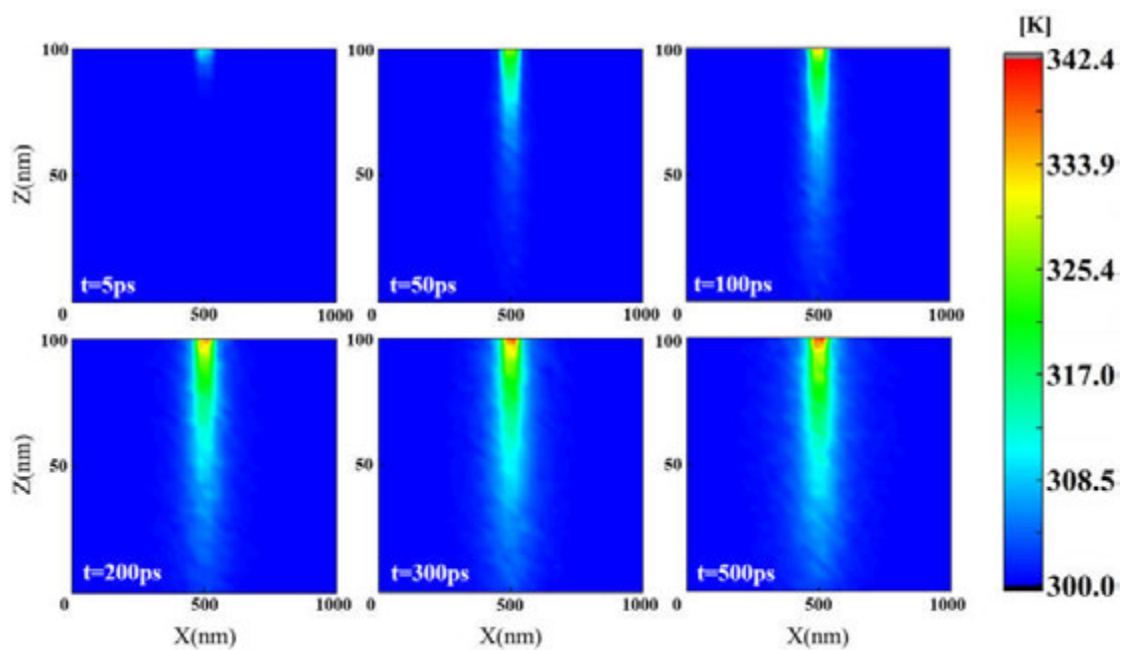


图 5 单一局部热源硅纳米薄膜结构图

本小节我们针对存在单一局部热源情况下硅纳米薄膜内部的导热情况进行研究。模拟结构如图 5 所示，从晶体管热点位于栅极靠漏极处的器件层顶部产生中得到启发，热源位于结构顶部的中央，温度 $T_h = 380 \text{ K}$ ，环境温度 $T_0 = 300 \text{ K}$ 。顶部除热源外为绝热边界且是镜面反射的，底部为定温边界，周向为周期性边界。我们设置 $w = 1000 \text{ nm}$ ，y 向长度与 x 向相同， $t = 100 \text{ nm}$ ，热源宽度 $w_g = 10, 20 \text{ and } 30 \text{ nm}$ ，即 $w_g/w = 0.01, 0.02 \text{ and } 0.03$ 。不同 w_g/w 下 $y = 500 \text{ nm}$ 处 XZ 截面的温度分布如图 6 (a-c) 所示。如图 6(a) 所示，当 $w_g/w = 0.01$ 时，从模拟开始到 200 ps 热量逐渐扩散，系统在 100 ps 左右近热源区的域内温度达到 317.7 K ，之后热区进一步扩大， 200 ps 时域内最高温度达到 319 K ， 300 ps 后除近热源区的高温热区范围略有扩大外，其余域内温度分布基本不再变化，域内温度峰值为 321.2 K 。如图 6 (b) 所示，当 $w_g/w = 0.02$ 时，系统在 100 ps 时已出现局部高温热点，在 200 ps 左右达到峰值温度 338 K ，之后热区小幅度扩大， 300 ps 后基本达到稳态。如图 6 (c) 所示，当 $w_g/w = 0.03$ 时，系统在 50 ps 左右即出现局部高温热点，为 343.6 K ，之后热区温度进一步升高，在 100 ps 左右达到 352.6 K ， 200 ps 时域内最高温度为 356.6 K ，之后高温热区范围有一定扩大。在 500 ps 时，域内峰值温度达到 362.8 K 。对于以上不同的热源大小，可以看出热区的发展情况是相似的，且均存在不同程度的边界温度跳跃。当 w_g/w 越小时，边界温度跳跃约大。此外，对三种热源宽度下的瞬态温度分布变化观察可知，热量在 200 ps 前主要在薄膜厚度方向 (z 方向) 进行传输，之后转变为薄膜宽度方向 (x 方向) 小范围的扩散。当 $w_g \ll w$ 时，声子的弹道效应导致热源区周围较大的扩展热阻，热量难以进行扩散，积聚在热源周围形成局部高温热点，对器件造成不可逆的危害。然而受离散空间单元数量的限制，我们的模拟精度仍不算太高，在热区边缘的计算温度值不够平滑。



(a)



(b)

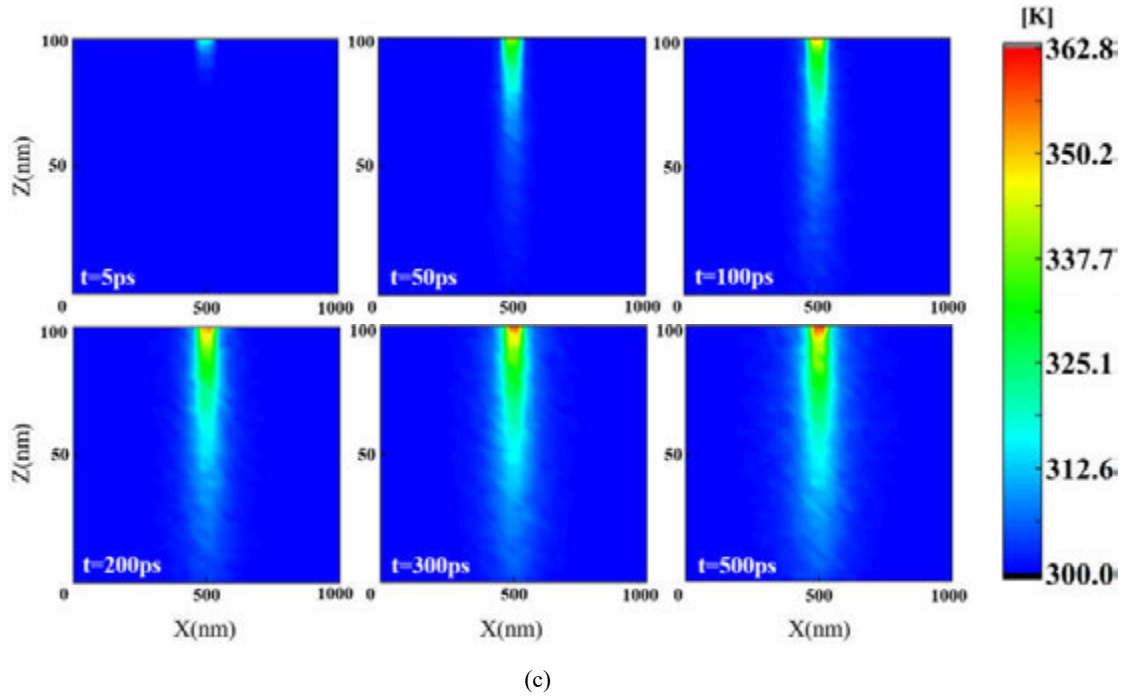


图 6 MC 求解 xz 截面 ($y = 500\text{nm}$) 的瞬态温度变化 (a) $w_g/w = 0.01$ (b) $w_g/w = 0.02$ (c) $w_g/w = 0.03$

为了更准确地确定系统达到稳态的时间，我们将仿真时间延长到 1000 ps。图 7 为域内峰值温度随时间的变化。我们可以观察到随着热源宽度的增加，域内的温升速率增大，并且温升速率随着时间的推移逐渐变缓，最终在 500 ps 左右达到稳态。

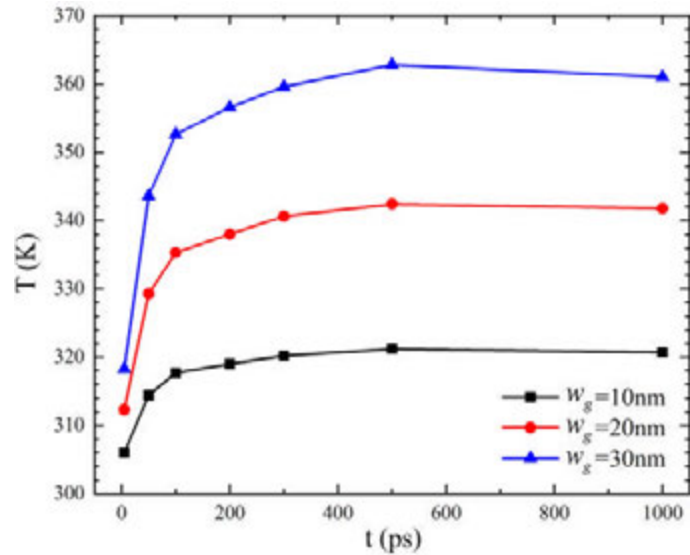
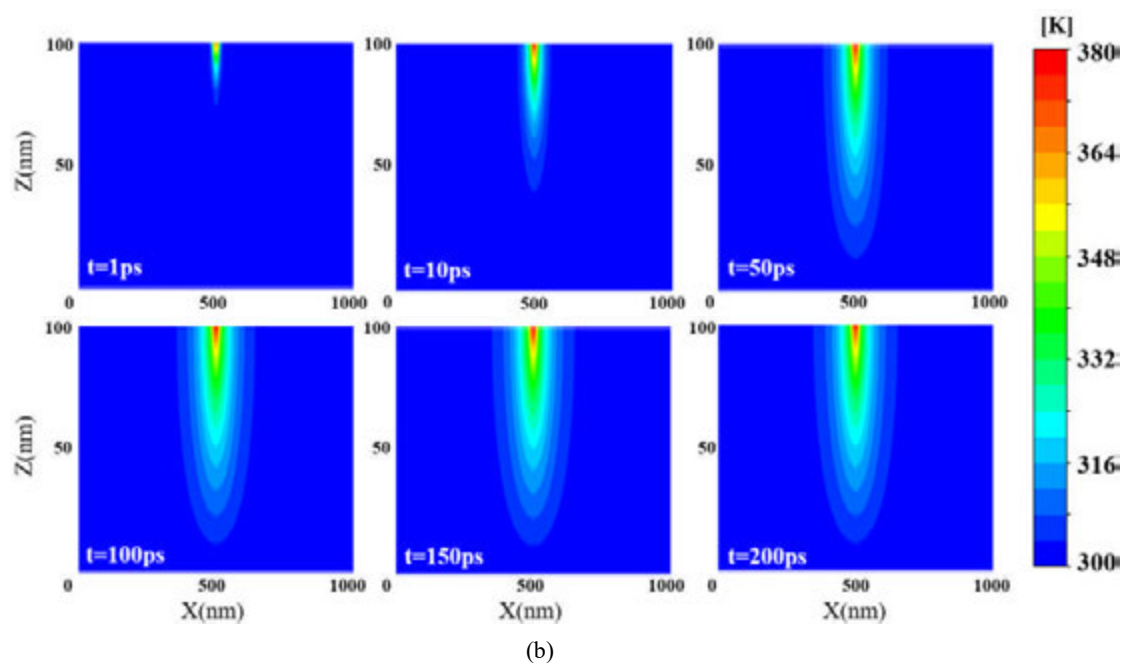
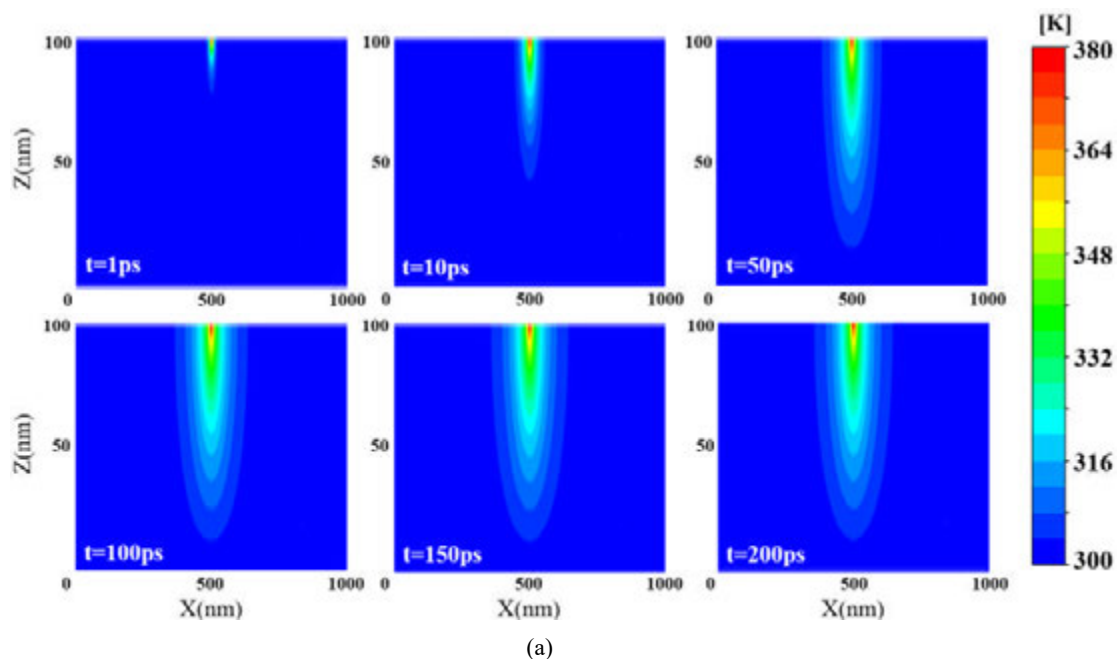


图 7 域内瞬态峰值温度

为了进行比较，我们利用有限体积法 (FVM) 求解傅里叶导热方程对系统进行热传导模拟，不同 w_g/w 下 $y = 500\text{ nm}$ 处 xz 截面的温度分布如图 8 所示。在扩散热输运中，不再出现边界温度跳跃，域内峰值温度均在热源附近出现，为热源温度 380 K。三种热

源宽度情况下，域内温度分布在 50 ps 时已基本不再变化，此后域内平均温度略有增加（不到 0.1 K），150 ps 后即达到稳态，远小于 MC 方法考虑弹道热输运情况下系统达到稳态的时间。随着热源宽度的增加，最终形成的热区大小也逐渐增大。与基于傅里叶定律的预测相比，MC 模拟预测下的热区构型更窄、更长，这与含弹道热输运情况下有着较大的扩展热阻有关。



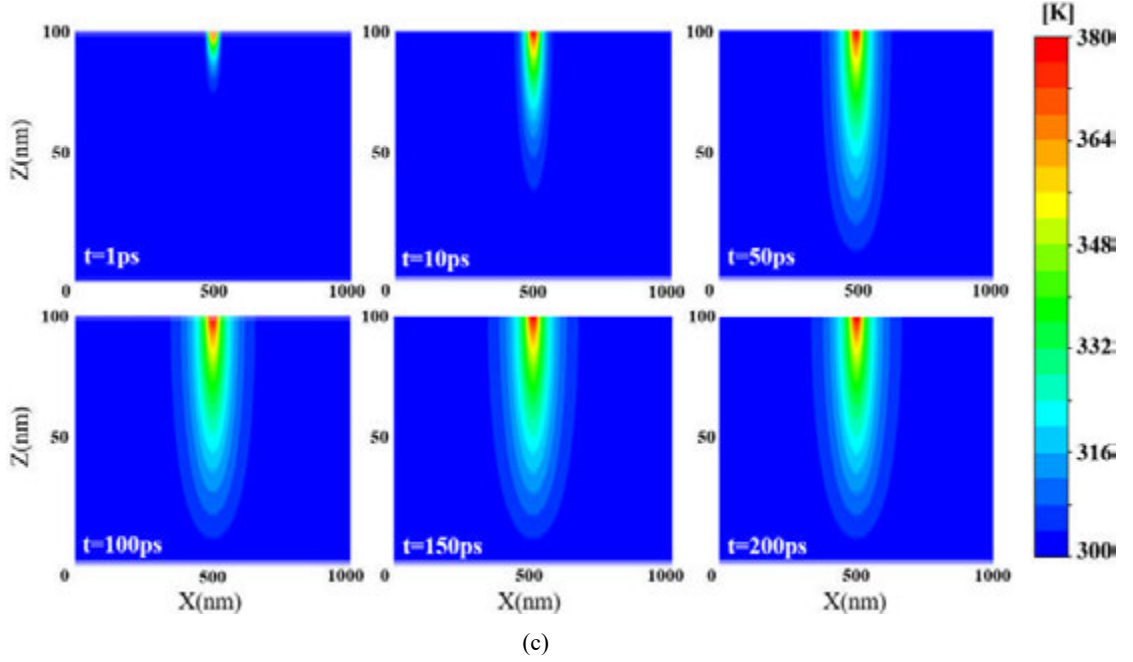


图 8 FVM 求解 xz 截面 ($y = 500 \text{ nm}$) 的瞬态温度变化 (a) $w_g/w = 0.01$ (b) $w_g/w = 0.02$ (c) $w_g/w = 0.03$

为了更直观的展示薄膜厚度方向温度变化的情况，我们取 $x = y = 500 \text{ nm}$ 时 z 轴方向各点的温度值，如图 9 所示。我们定义无量纲温度 $\theta = \frac{T_{z,x=y=500} - T_0}{T_s - T_0}$ 作为无量纲 z 轴轴向距离 z/t 的函数。MC 模拟表明，在远离热源方向的初期呈现出更急剧的温度下降，之后逐渐趋于平缓。而傅里叶模型在后期呈现出线性变化。相同热源宽度下，除靠近底部的区域外傅里叶模型预测温度值均高于 MC 模型。此外，傅里叶模型呈现了连续的温度分布，而 MC 模拟表明在顶部与底部边界都存在着温度跳跃。为数值化边界温度跳跃，我们定义归一化温度 $\varphi = \frac{T_s - T_{z=0, x=y=500}}{T_s - T_0}$ 作为 w_g/w 的函数，如图 10 所示。当 $w_g \ll w$ 时，界面温度跳跃随着热源宽度的增加迅速减小。当热源宽度增加到 30 nm 时， φ 仅为 0.22。具体来说，这种温度跳跃是由于边界附近声子输运的非平衡性和弹道特性以及 BTE 对局部温度的定义而决定的。在近热源区域，当热源宽度远小于声子的 MFP 时，系统内体积散射基本不会发生。此外，MC 模拟计算的温度表示该位置的平均声子偏差能量。因此温度跳跃越大，近界面的热非平衡性越强。

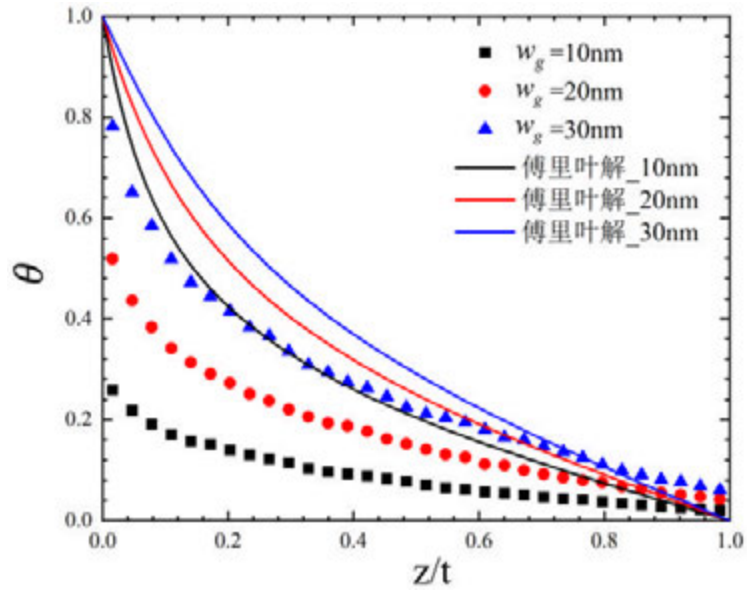


图 9 不同热源宽度下沿 z 轴的无量纲温度分布。符号为 MC 模拟，实线为傅里叶模型

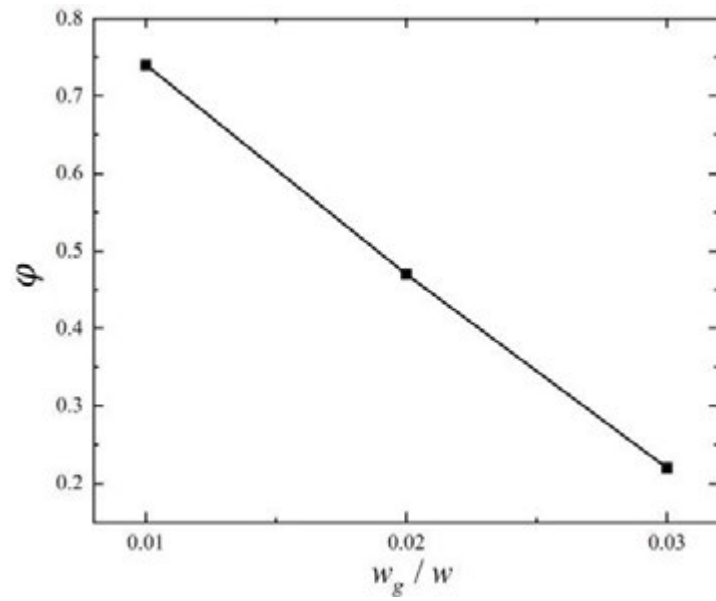


图 10 顶部无量纲界面温度跳跃

3.2 双热源下的域内瞬态热输运

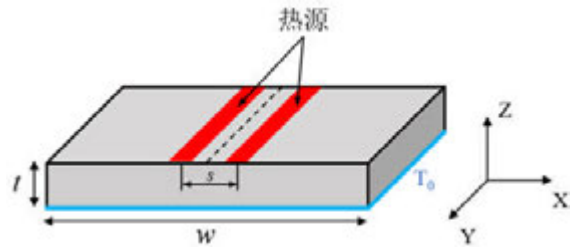
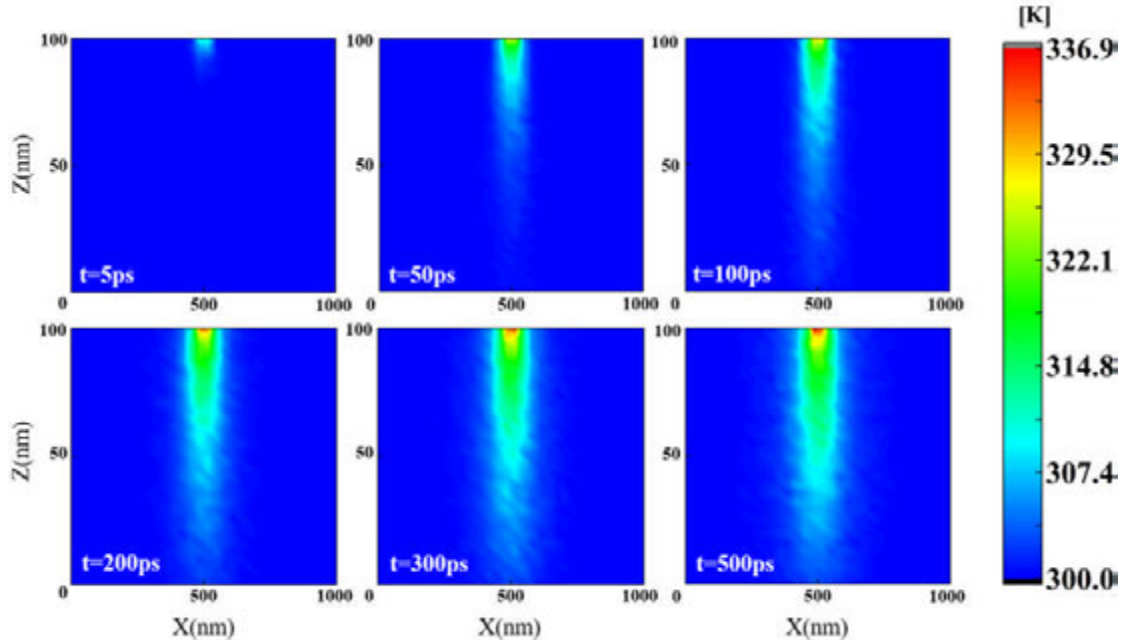
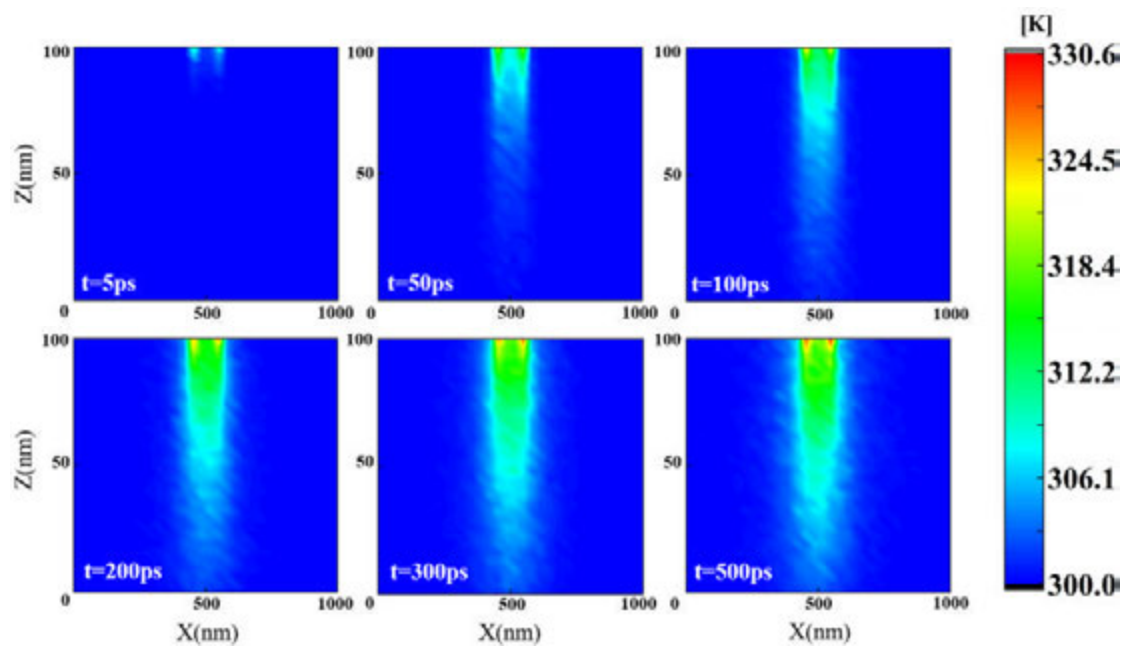


图 11 双局部热源硅纳米薄膜结构图

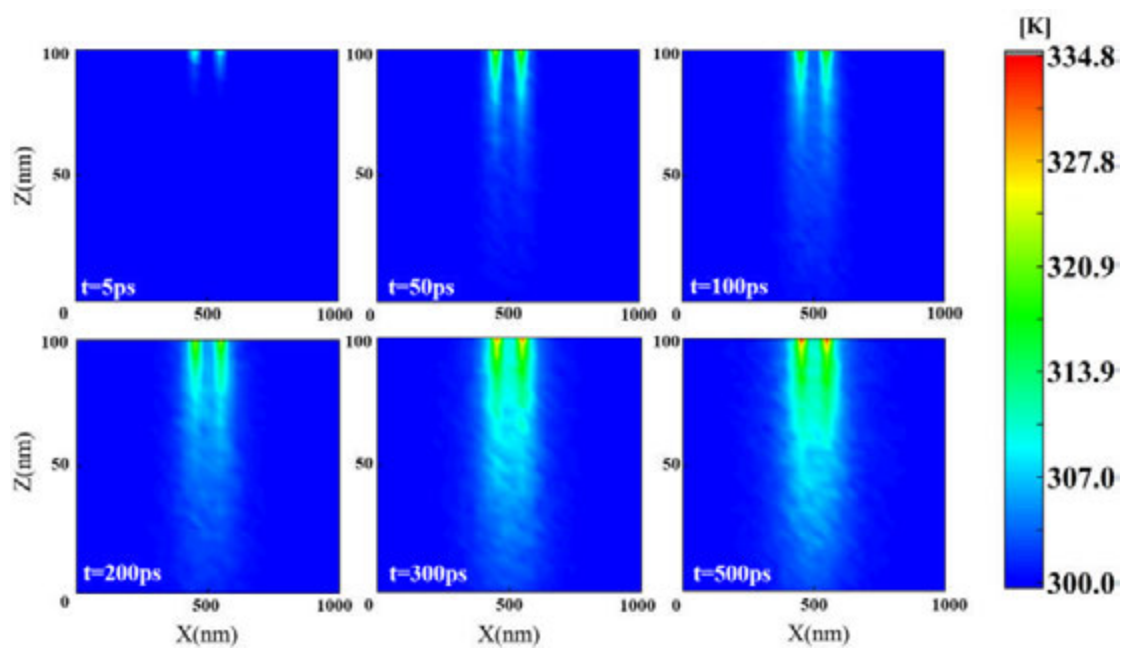
这一小节我们对双热源下硅纳米薄膜中的热传导现象进行研究。热源分布如图 11 所示，两热源宽度均为 10 nm，其沿薄膜 x 方向中心对称分布，考虑热源中心间距 s 为 50 nm、70 nm、100 nm 和 150 nm 四种情况。我们取 $w = 1000$ nm， $t = 100$ nm，边界条件设置与前一小节相同。取 $y = 500$ nm 时的 xz 平面截面绘制温度分布图，如图 12 (a-d) 所示。当中心间距 $s = 50$ nm 时，热区仍为一个整体，双热源在温度分布上并未产生明显影响，如图 12 (a) 所示。但相比单热源时热区更宽，域内峰值温度为 336.9 K，为热源宽度为 20 nm 的单热源峰值温度的 98.4%。如图 12 (b) 所示，当 $s = 70$ nm 时，热区在初期出现分块现象，在 200 ps 时高温热区出现分离，然后逐渐扩大。域内峰值温度达到 20 nm 单热源的 96.6%，为 330.6 K。当 $s = 100$ nm 时，域内温度分布出现明显的分块现象，双热源对温度分布的影响基本相同，如图 12 (c) 所示。域内峰值温度为 334.8 K，达到 20 nm 单热源的 97.8%。如图 12 (d) 所示，当 $s = 150$ nm 时，双热源产生的热区始终处于分离状态，域内峰值温度达到 333.3 K，为 20 nm 宽的单热源的 97.3%。可见四种热源间距下的域内峰值温度均小于相同热源面积的单热源情况，因为相同热源面积下，热源数量越多，单个热源尺度越小。热源尺度越小，声子热运输的弹道效应越强，产生更剧烈的边界温度跳跃。此外，随着间距的增加，热区范围更宽，这是容易理解的。



(a)



(b)



(c)

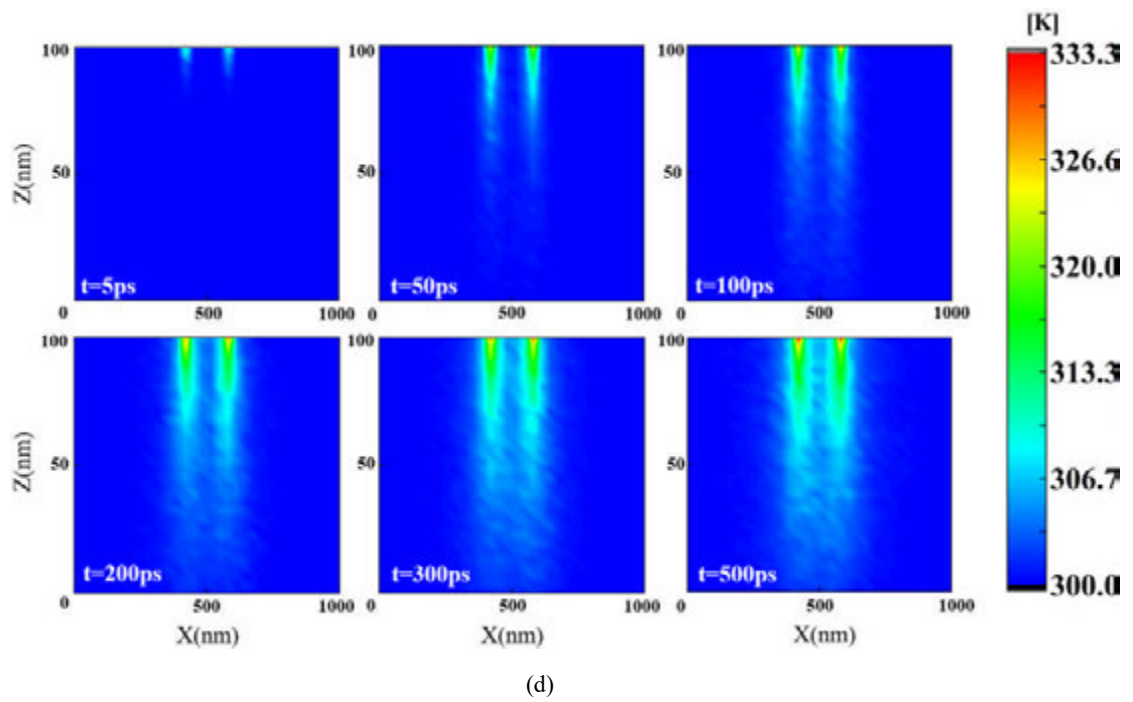


图 12 不同双热源中心间距下的瞬态温度分布 (a) $s = 50 \text{ nm}$ (b) $s = 70 \text{ nm}$ (c) $s = 100 \text{ nm}$ (d) $s = 150 \text{ nm}$

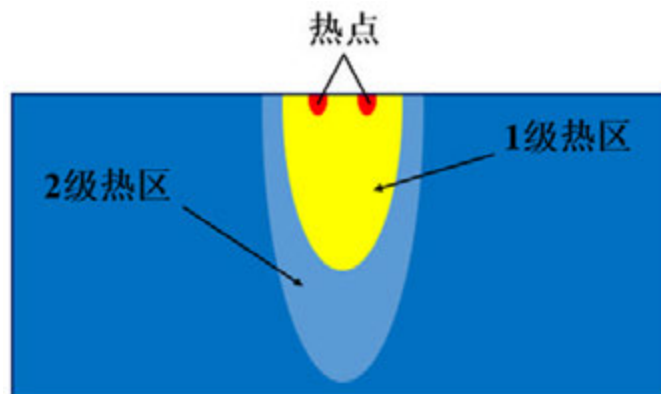
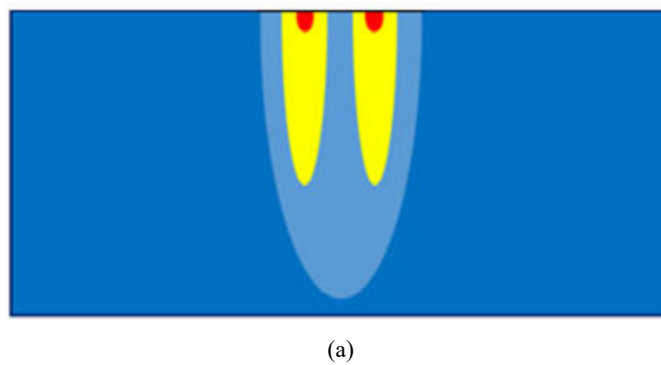
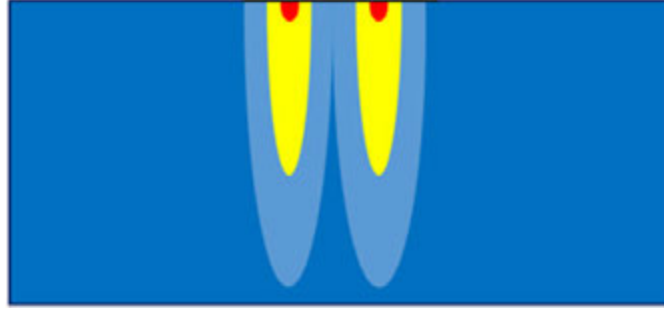


图 13 热区分级示意图





(b)

图 14 热区分离示意图 (a) 1 级热区分离 (b) 2 级热区分离

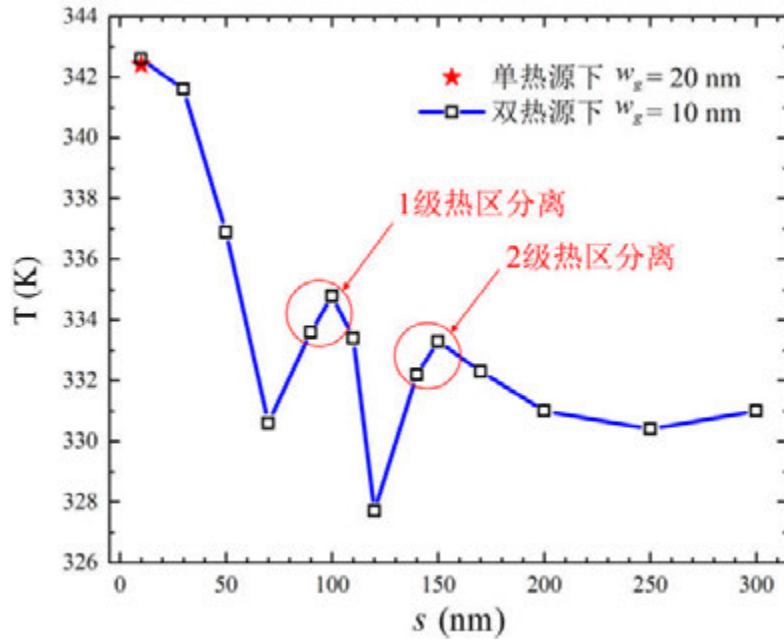


图 15 不同热源间距下域内峰值温度

然而，随着热源间距的增大，稳态时峰值温度的变化规律尚不明确。因此，我们计算了热源间距 $s = 10, 30, 90, 110, 120, 140, 170, 200, 250$ 和 300 nm 时 500 ps 时刻的域内峰值温度进行进一步研究，如图 15 所示。可以看出，除间距在 100 nm 和 150 nm 左右的数据点外，随着间距的增大，域内峰值温度迅速减小。这是因为当 w_g 与声子的 MFP 相当时，随着热源间距的增加，热源之间可以形成一个等效热源，相当于增加了热源的宽度。随着热源宽度的增加，扩展热阻减小，热点处的热量可以更快地扩散，降低了域内的峰值温度。当热源间距为 10 nm 时，峰值温度为 342.6 K，与热源宽度为 20 nm 的单一热源的峰值温度 (342.4 K) 非常接近。这可以通过数学中的极限思想来理解，也就是说，宽度为 20 nm 的单热源可以看作中心间距为 10 nm，宽度为 10 nm 的双热源。当间距大于 200 nm 时，温度基本不再变化，约为 331 K。为了解释 100 ps 和 150 ps 附近的异常数据点，我们定义了不同等级的热区：1 级热区和 2 级热区，如图 13 所示。热区分离示意图如图 14 所示。由图 12 可知，当 s 为 100 nm 时，出现了 1 级热区的

分离。 s 为 150 nm 时, 2 级热区也发生分离。进一步计算发现, 当间距为 90 nm 时, 1 级热区的分离已初步显现。同样, 在间距为 140 nm 时, 2 级热区也已经开始分离。此外, 两个不规则的峰区之间存在一个波谷, 即当 s 为 120 nm 时, 热区的峰值温度为 327.7 K, 低于间距为 200 nm 后的稳态值。特定间距下不同级别热区分离的现象是造成局部数据点不规则的原因。不同等级热区的分离代表了随着热源间距的增大, 双热源联合影响逐渐减弱的重要节点, 在这些节点附近出现了不规则的数据点。这反映了多热源情况下微纳尺度热传导的复杂性。这一发现对多热源硅纳米器件的热设计具有重要意义。

4 结 论

本研究采用 MC 模拟研究了存在局部热源情况下硅纳米薄膜中声子的热输运, 并针对单一热源和多热源情况分别进行了比较研究。通过在弹道极限和扩散极限下与经验公式和傅里叶定律的比较验证了数值方法的准确性。本文得到的结论如下:

- (1) 在单一热源时, 热源宽度对系统内温度分布有极大的影响, 由于声子输运的非平衡性和弹道性质, 在系统顶部和底部边界均出现了不同程度的温度跳跃。随着热源宽度的增加, 温度跳跃快速减小。此外, 与基于傅里叶定律的预测相比, 弹道扩散区温度分布的热区更窄, 影响范围更长。
- (2) 当存在双热源时, 在相同热源面积下, 达到稳态时的域内峰值温度始终小于单热源的域内峰值温度。这是由于热源面积相同时, 热源数量越多, 热源尺度越小, 导致边界温度跳跃越强。当 $s = 10$ nm 时, 域内峰值温度与宽度为 20 nm 的单一热源基本一致。
- (3) 随着双热源间距的增大, 域内峰值温度总体呈下降趋势, 在 $s = 200$ nm 时基本不变。为了解释间距变化过程中的局部不规则现象, 我们提出了热区分级的概念, 与异常数据点所对应的热源间距吻合很好。对于 $s = 100$ nm 附近的异常点, 1 级热区开始分离, 对于 $s = 150$ nm 附近的异常点, 2 级热区出现分离。

参考文献

- [1] DESAI S B, MADHVAPATHY S R, SACHID A B, et al. MoS₂ transistors with 1-nanometer gate lengths [J]. Science, 2016, 354(6308): 99-102.
- [2] CHATTERJEE B, DÜNDAR C, BEECHEM T, et al. Nanoscale electro-thermal interactions in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors [J]. Journal of Applied Physics, 2020, 127: 044502.
- [3] NI C, AKSAMIJA Z, MURTHY J, et al. Coupled electro-thermal simulation of MOSFETs [J]. Journal of Computational Electronics, 2012, 11.
- [4] POPE E, SINHA S, GOODSON K. Heat Generation and Transport in Nanometer-Scale Transistors [J]. Proceedings of the IEEE, 2006, 94: 1587-601.
- [5] CHEN G, HU B, JIANG Z, et al. Reconstruction of interfacial thermal transport mediated by hotspot in silicon-based nano-transistors [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2023, 202: 123676.
- [6] MOORE A L, SHI L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics [J]. Materials Today, 2014, 17(4): 163-74.
- [7] CAHILL D, BRAUN P, CHEN G, et al. Nanoscale thermal transport. II. 2003-2012 [J]. Applied

Physics Reviews, 2014, 1.

- [8] CHEN G. Nanoscale energy transport and conversion : a parallel treatment of electrons, molecules, phonons, and photons, F, 2005 [C].
- [9] ZIMAN J M. Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids [M]. Oxford University Press, 2001.
- [10] MAZUMDER S, MAJUMDAR A. Monte Carlo study of phonon transport in solid thin films including dispersion and polarization [J]. Journal of Heat Transfer, 2001, 123(4): 749-59.
- [11] PÉRAUD J-P M, HADJICONSTANTINO N G. Efficient simulation of multidimensional phonon transport using energy-based variance-reduced Monte Carlo formulations [J]. Physical Review B, 2011, 84(20): 205331.
- [12] PERAUD J-P, HADJICONSTANTINO N. An alternative approach to efficient simulation of micro/nanoscale phonon transport [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101.
- [13] PERAUD J-P, LANDON C, HADJICONSTANTINO N. Monte carlo methods for solving the boltzmann transport equation [J]. Annual Review of Heat Transfer, 2014, 17: 205-65.
- [14] PATHAK A, PAWNDAY A, ROY A P, et al. MCBTE: A variance-reduced Monte Carlo solution of the linearized Boltzmann transport equation for phonons [J]. Computer Physics Communications, 2021, 265: 108003.
- [15] NARUMANCHI S V J, MURTHY J Y, AMON C H. Submicron Heat Transport Model in Silicon Accounting for Phonon Dispersion and Polarization [J]. Journal of Heat Transfer, 2005, 126(6): 946-55.
- [16] MAJUMDAR A. Microscale Heat Conduction in Dielectric Thin Films [J]. Journal of Heat Transfer, 1993, 115(1): 7-16.
- [17] WANG D D, QU Z X, MA Y B. An enhanced Gray model for nondiffusive heat conduction solved by implicit lattice Boltzmann method [J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF HEAT AND MASS TRANSFER, 2016, 94: 411-8.
- [18] CHATTOPADHYAY A, PATTAMATTA A. Energy transport across submicron porous structures: A Lattice Boltzmann study [J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF HEAT AND MASS TRANSFER, 2014, 72: 479-88.
- [19] CHATTOPADHYAY A, PATTAMATTA A. A COMPARATIVE STUDY OF SUBMICRON PHONON TRANSPORT USING THE BOLTZMANN TRANSPORT EQUATION AND THE LATTICE BOLTZMANN METHOD [J]. NUMERICAL HEAT TRANSFER PART B-FUNDAMENTALS, 2014, 66(4): 360-79.
- [20] DONMEZER F N, SINGH D, JAMES W, et al. Lattice Boltzmann and Discrete Ordinates Methods for Phonon Transport Modeling: A Comparative Study [Z]. PROCEEDINGS OF THE ASME INTERNATIONAL MECHANICAL ENGINEERING CONGRESS AND EXPOSITION, 2011, VOL 10, PTS A AND B. 2012: 333-43
- [21] ZHANG C, CHEN S Z, GUO Z L, et al. A fast synthetic iterative scheme for the stationary phonon Boltzmann transport equation [J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF HEAT AND MASS TRANSFER, 2021, 174.
- [22] ZHANG C, GUO Z L, CHEN S Z. An implicit kinetic scheme for multiscale heat transfer problem

- accounting for phonon dispersion and polarization [J]. *INTERNATIONAL JOURNAL OF HEAT AND MASS TRANSFER*, 2019, 130: 1366-76.
- [23] MITTAL A, MAZUMDER S. Monte Carlo Study of Phonon Heat Conduction in Silicon Thin Films Including Contributions of Optical Phonons [J]. *Journal of Heat Transfer*, 2010, 132(5).
 - [24] WONG B T, FRANCOEUR M, PINAR MENGÜÇ M. A Monte Carlo simulation for phonon transport within silicon structures at nanoscales with heat generation [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, 54(9): 1825-38.
 - [25] HUA Y. Transient in-plane thermal transport in nanofilms with internal heating [J]. *Proceedings of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2016, 472: 20150811.
 - [26] SHEN Y, CHEN X-S, HUA Y, et al. Bias Dependence of Non-Fourier Heat Spreading in GaN HEMTs [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2022.
 - [27] LI H-L, SHEN Y, HUA Y-C, et al. Hybrid Monte Carlo-Diffusion Studies of Modeling Self-Heating in Ballistic-Diffusive Regime for Gallium Nitride HEMTs [J]. *Journal of Electronic Packaging*, 2022, 145(1).
 - [28] HUA Y-C, CAO B-Y. The effective thermal conductivity of ballistic-diffusive heat conduction in nanostructures with internal heat source [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 92: 995-1003.
 - [29] NGHIEM T, TRANNOY N, RANDRIANALISOA J H. Monte Carlo prediction of ballistic effect on phonon transport in Silicon in the presence of small-localized heat source [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30.
 - [30] HUA Y, LI H. Thermal Spreading Resistance in Ballistic-Diffusive Regime for GaN HEMTs [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2019, PP: 1-6.
 - [31] LI H-L, HUA Y-C, CAO B-Y. A hybrid phonon Monte Carlo-diffusion method for ballistic-diffusive heat conduction in nano- and micro- structures [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 127: 1014-22.
 - [32] INCROPERA F, DEWITT D, BERGMAN T, et al. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer* [M]. 2007.
 - [33] WOOD R F, GILES G E. Macroscopic theory of pulsed-laser annealing. I. Thermal transport and melting [J]. *Physical Review B*, 1981, 23(6): 2923-42.

金属/二维材料界面热输运特性研究

周敬, 樊轩辉, 张中印, 李东皓, 祝捷*, 唐大伟*

(大连理工大学能源与动力学院, 海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 大连 116024)

(Tel: 13390540422, Email: zhujie@dlut.edu.cn; dwtang@dlut.edu.cn)

摘要: 本工作采用时域热反射法和分子动力学模拟, 研究了金属/石墨烯界面热输运的电子贡献和石墨烯层数的影响, 并研究了金属/二硫化钼界面热导的结合能依赖性及其在不同吸附模式下的二硫化钼层数相关性。结果表明电子参与金属/石墨烯界面热输运并随石墨烯层数增加而贡献降低, 金属/二硫化钼界面热导在不同吸附模式下呈现出不同的层数依赖性。本工作加深了金属/二维材料界面热输运的理解, 为改善二维材料基器件的散热提供了指导。

关键词: 金属/石墨烯界面; 金属/二硫化钼界面; 界面热导; 时域热反射法

0 前言

近年来, 由于出色的电学和光学特性, 二维材料在下一代电子器件领域引起了广泛关注^[1, 2]。其中, 二硫化钼因其较大的带隙^[3]和低介电常数^[4], 以及石墨烯因其较高的载流子迁移率^[5], 被认为是潜在的晶体管沟道材料。然而, 当金属电极与二维材料沟道接触时, 界面热输运性能较差, 给使用二硫化钼和石墨烯作为沟道的晶体管带来了严峻的热管理问题^[6]。因此, 为推动二维材料晶体管的应用, 亟需深入研究金属/二维材料界面的热输运特性。

在过往的研究中, 金属/二维材料界面的界面结合能^[7], 声子态密度失配程度^[8]被认为是决定界面热导的重要因素。根据界面结合能和平衡间距不同, 金属/石墨烯界面和金属/二硫化钼界面均可以分为弱物理吸附界面(铝, 铜, 金等)和强化学吸附界面(钴, 镍, 钛, 钪等)^[7, 9]。相较于物理吸附界面, 化学吸附界面具有较高的界面结合能和较小的平衡间距, 从而表现出较高的界面热导^[9]。此外, 研究表明声子态密度失配程度与界面热导呈负相关^[8]。

对于金属/石墨烯界面, 由于金属和石墨烯具有较高的电导率, 关于界面热输运是否涉及电子的贡献存在争议。为了阐明电子在金属/石墨烯界面中的贡献, Huang等^[10]尝试表征钼/石墨烯/钼界面热导的温度依赖性。根据界面热导较弱的温度依赖性, 他们认为对于该界面, 声学声子是其热输运主要的载流子。氢化石墨烯可以使石墨烯绝缘, 是另一种研究电子贡献的方式, Zhang等^[11]根据金/石墨烯/金和金/氢化石墨烯/金界面热导的差别, 定性地证明了电子参与了金/石墨烯/金的界面输运。总的来说, 过去的研究中存在关

于金属/石墨烯界面电子贡献的争议,需要进一步深入研究。此外,现有的金属/石墨烯界面热导层数依赖性的研究多基于模拟中的理想情况^[12],并未考虑到缺陷和电子的影响。因此,需要通过实验得到层数依赖性结果,以便更深入地了解实际情况下金属/石墨烯界面热输运特性。

对于金属/二硫化钼界面热输运,理论上来说,不同的吸附方式会导致不同的界面热导,因此改变金属电极是有效地调控金属/二硫化钼界面热输运的方式,然而,金属/二硫化钼界面的已有实验测量结果存在较大的分散度^[13-17],这对界面理论分类的适用性提出了疑问,需要进一步验证。此外,先前的研究较少关注金属/二硫化钼界面热导与二硫化钼层数的关系^[15],这需要进一步研究,特别是化学吸附或物理吸附界面情况下层数依赖性可能的差异。

本研究采用时域热反射系统(TDTR)测量了镍/石墨烯/镍和镍/氢化石墨烯/镍界面热导的层数依赖性,并通过非平衡分子动力模拟(NEMD)方法数值计算了这些界面的界面热导。综合实验和理论结果,我们对金属/石墨烯界面热输运的电子贡献及其石墨烯层数依赖性进行了全面理解。随后,我们利用TDTR方法测量了三种代表性的金属(金、镍和钛)/单层二硫化钼/电介质的界面热导,并研究了化学吸附界面和物理吸附界面对二硫化钼层数依赖性的影响。

1 方法介绍

1.1 样品制备与形貌表征

对于 TDTR 测试而言,传感层和基底是必不可少的。本研究选择了铝作为传感层,并采用硅片作为基底。在金属/石墨烯的研究中,我们选择了镍/石墨烯/镍的测试结构,如图 1(a)所示。为了评估界面输运中的电子贡献,我们准备了另一组镍/氢化石墨烯/镍作为对照组。石墨烯的沉积采用了等离子体增强化学气相沉积的方法。在等离子体增强气相化学沉积过程中,氩气和甲烷的气体流速分别为 200 sccm 和 5 sccm,射频功率为 50 W。通过控制沉积的时间,可以得到不同层数的石墨烯。我们借助氢离子束注入技术实现石墨烯的氢化。本工作中在配备 5 cm Kaufman 离子源的真空室中进行氢离子束注入,并且氢离子束垂直于样品表面。加氢功率和时间分别为 100 W 和 15 min。约 30 nm 厚的镍薄膜和约 80 nm 厚的铝薄膜都是通过磁控溅射的方式制备。

对于金属/二硫化钼的研究,我们选取了金属/二硫化钼/二氧化硅的测试结构,如图 1(d)所示,这是二硫化钼晶体管中典型的散热结构^[6]。首先,我们制备了三组单层二硫化钼/二氧化硅/硅片样品,并在其上通过电子束蒸发沉积了约 30 nm 厚的金、镍和钛薄膜,以研究金属/二硫化钼界面热导的结合能依赖性。接下来,我们制备了不同层数的二硫化钼/二氧化硅/硅片测试结构,通过同样方法沉积了约 30 nm 厚的金和钛薄膜,以研究金属/二硫化钼界面的层数依赖性在不同吸附模式下的表现。二硫化钼的制备采用了气相化学沉积方法,具体步骤包括使用三氧化钼(99.999%纯度)作为钼源,使用固态硫(99.999%纯度)作为硫源,使用氩气作为生长载气。使用 80 mm 管径的双温区管式炉,其中三氧化钼升温到 750 °C,硫升温到 180 °C,生长气压为 1000 Pa,通过控制沉积的时间,可以得到不同层数的二硫化钼。最后,我们在这些样品上均通过电子束蒸发的方式沉积了约 80 nm 厚的铝膜。

图 1 (b) 和 (c) 展示了石墨烯的拉曼光谱和高分辨透射电子显微镜形貌特征。在拉曼光谱中，观察到了三个明显的峰值，分别位于 1350 cm^{-1} 、 1580 cm^{-1} 和 2700 cm^{-1} 处，对应于 D 峰，G 峰和 2D 峰^[18]。通过 G 峰可以确认石墨烯的存在，而通过 G 峰和 2D 峰的强度关系可以判断石墨烯的层数^[19]。D 峰的强度与石墨烯的缺陷程度呈正相关。在本研究的样品中，图 1 (b) 中的拉曼光谱显示 D 峰的强度较低，图 1 (c) 中高分辨透射电子显微镜显示出石墨烯的直臂结构，这表明石墨烯的质量较高。

图 1 (e) 和 (f) 展示了二硫化钼的拉曼光谱和高分辨透射电子显微镜形貌特征。在拉曼光谱中，观察到了两个明显的峰值，分别位于 383 cm^{-1} 和 402 cm^{-1} 处，对应 E_{2g}^1 峰和 A_{1g} 峰，通过比较这两个拉曼峰的位移、峰高和峰宽的差异，可以确定二硫化钼的层数^[20]。随着层数的增加， E_{2g}^1 峰向红移， A_{1g} 峰向蓝移，且两个峰之间的位移差异增大。当层数为 10 时，激光发射与拉曼辐射之间的光学干涉导致拉曼峰的减弱。透射电子显微镜结果显示二氧化硅呈非晶态，金呈晶态，而二维材料呈现出可辨的层状结构。

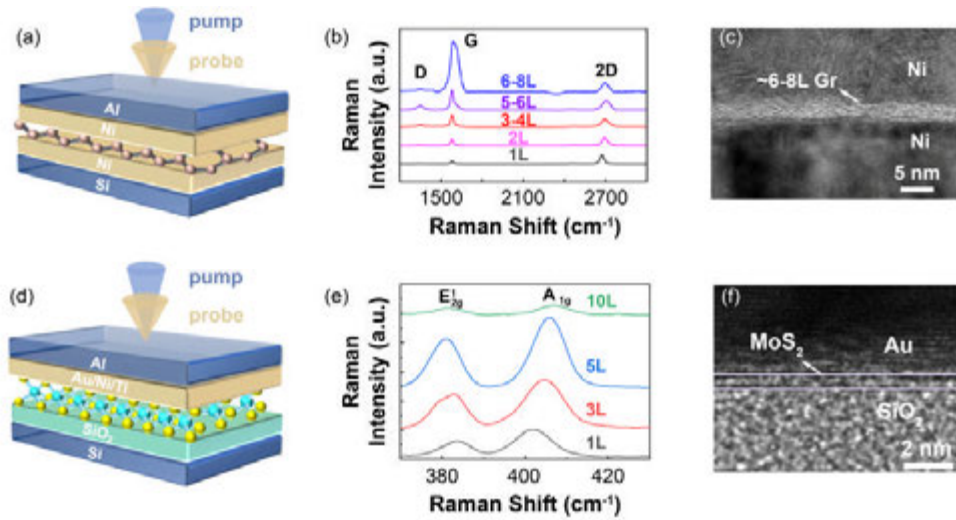


图 1 金属/石墨烯样品结构示意图与形貌表征：(a) 样品结构示意图；(b) 拉曼光谱；(c) 铝/镍/6-8 层石墨烯/镍/硅样品截面的高分辨透射电子显微镜图像。其中 Gr 代表石墨烯，6-8L Gr 代表 6-8 层石墨烯。金属/二硫化钼样品结构示意图与形貌表征：(d) 样品结构示意图；(e) 拉曼光谱；(f) 铝/金/单层二硫化钼/二氧化硅/硅样品截面的高分辨透射电子显微镜图像。

Fig. 1 Structural and morphological characterization of metal/graphene samples: (a) sample structure; (b) Raman spectrum; (c) high-resolution transmission electron microscopy image of the cross-section of the Al/Ni/6-8 L Gr/Ni/Si Sample. Here, Gr represents graphene, and 6-8L Gr represents 6-8 layers of graphene. Structural and morphological characterization of metal/MoS₂ samples: (d) sample structure; (e) Raman spectrum; (f) high-resolution transmission electron microscopy image of the cross-section of the Al/Au/MoS₂/SiO₂/Si Sample.

1.2 TDTR 方法介绍

TDTR 方法作为一种精确的测量工具, 已经被用来表征多种材料的各种热物性, 包括热导率和界面热导等^[21]。在我们的 TDTR 系统中, 一个锁模的 Ti: sapphire 激光器发射出重复频率为 80 MHz 的激光, 通过偏振分光棱镜之后被分成抽运光和探测光。抽运光被电光调制器 (EOM) 调制为 9.7 MHz, 聚焦在铝膜传感层表面, 加热样品, 使样品温度上升, 在小温升情况下, 样品反射率和温度呈线性关系, 探测光探测铝膜表面反射率从而得到铝膜表面温度, 通过一个机械位移平台来调整抽运光和探测光的光程从而调整抽运光和探测光的延迟时间, 可以得到样品温度-时间曲线。探测光的信号通过光电探测器被转化为电信号输入锁相放大器。锁相放大器输出同相信号与反相信号, 通过将同相信号与反相信号的比值随时间变化的曲线与理论传热模型计算得到的样品温度-时间曲线进行拟合, 我们可以获得待测参数, 最多可以同时拟合三个参数。在拟合过程中, 除了待拟合参数, 还需准确了解其他参数, 包括每层薄膜的热导率、比热容和厚度, 然后将其输入理论传热模型中进行计算。

针对金属/石墨烯样品, 我们利用皮秒回声法^[22]标定了铝膜和镍膜的厚度, 利用四探针法^[23]标定了铝膜和镍膜的电阻率, 再根据 Wiedemann-Franz 定律^[24]计算其热导率, 此外, 我们根据铝/镍/硅的标准样品得到镍/硅的界面热导约为 200 MW/m²K, 其它物性根据文献调研获得。待拟合参数为铝/镍的界面热导, 以及镍/石墨烯/镍的复合界面热导, 由上层镍/石墨烯, 石墨烯本身, 石墨烯/下层镍的界面热导构成。针对金属/二硫化钼样品, 我们用同样的方法分别标定了铝膜和金属膜的厚度, 以及铝膜和金属薄膜的热导率。此外, 我们根据铝/二氧化硅/硅的标准样品得到二氧化硅/硅的界面热导约为 100 MW/m²K, 其它物性根据查阅文献得到。待拟合参数为铝/金属的界面热导和金属/二硫化钼/二氧化硅的复合界面热导, 由金属/二硫化钼, 二硫化钼本身, 二硫化钼/二氧化硅的界面热导构成。针对每个样品, 我们都测试了三个测试点并对其结果取平均。实验结果的误差棒同时考虑了其他参数带来的误差传递和样品不均匀性。

1.3 NEMD 计算方法介绍

本文中 NEMD 模拟均使用 LAMMPS (Large-scale atomic/molecular massively parallel sim) 软件包完成。镍/石墨烯/镍和镍/氢化石墨烯/镍模型的结构如图 2 (a) 和 (b) 所示。

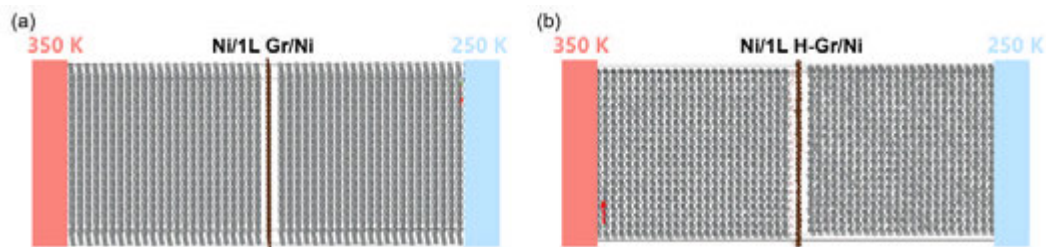


图 2 NEMD 计算结构示意图: (a) 镍/单层石墨烯/镍; (b) 镍/单层氢化石墨烯/镍。

Fig. 2 The schematic of the simulation model of (a) Ni/Gr/Ni; (b) Ni/H-Gr/Ni interfaces.

我们采用 airebo 势函数^[25]描述 C-C 和 C-H 原子间相互作用, 采用 embedded-atom method

势函数^[26]描述 Ni-Ni 原子间相互作用, 采用 Lennard-Jones 势函数^[27]描述 C-Ni 原子间相互作用。模拟时间步长设为 1 fs, x、y 方向均使用周期性边界条件, 固定 z 方向的上下边界以保持结构稳定。首先使用 NVT 系综将整体结构在 300 K 下平衡 2 ns。结构稳定后切换至 NVE 系综, 在模型两端设置不同温度的恒温热浴以实现能量由热源到热沉的稳定传递, 热源、热沉温度分别为 350 K、250 K。计算温度分布时将模型沿 z 方向 40 等分, 先模拟 5 ns 使温度梯度达到稳态, 后模拟 5 ns 用以计算热流和温度分布。

2 结果和讨论

2.1 金属/石墨烯界面热运输结果与分析

镍/石墨烯/镍和镍/氢化石墨烯/镍界面热导的石墨烯层数依赖性实验结果如图 3 (a) 所示。对于镍/石墨烯/镍, 随着层数的增加, 界面热导先略微上升, 在层数大于 2 之后呈几乎线性下降趋势。对于镍/氢化石墨烯/镍界面热导, 随着层数的增加, 界面热导呈现微弱的上升趋势。在层数大于 5 之后, 氢化石墨烯的界面热导甚至超过未氢化石墨烯的界面热导。此外, 在图 3 (a) 中, 我们还对文献中金属/金属和金属/电介质界面热导实验测量值进行了比较。由于金属/金属界面由电子主导, 金属/电介质界面由声子主导, 因此两者在数值上存在较大差距。对于镍/氢化石墨烯/镍和石墨烯层数较大的镍/石墨烯/镍样品, 界面热导数值较接近金属/电介质界面热导, 这表明电子输运可能受到限制。然而, 对于石墨烯层数较小的镍/石墨烯/镍样品, 其界面热导值位于金属/金属界面热导和金属/电介质界面热导之间, 表明电子可能参与了输运。界面热导随着层数增加而呈非单调变化的现象无法仅从声子输运角度解释。为了对图 3 (a) 中的实验结果给出全面合理的解释, 我们需要综合考虑电子和声子输运, 并借助 NEMD 计算进行辅助分析。

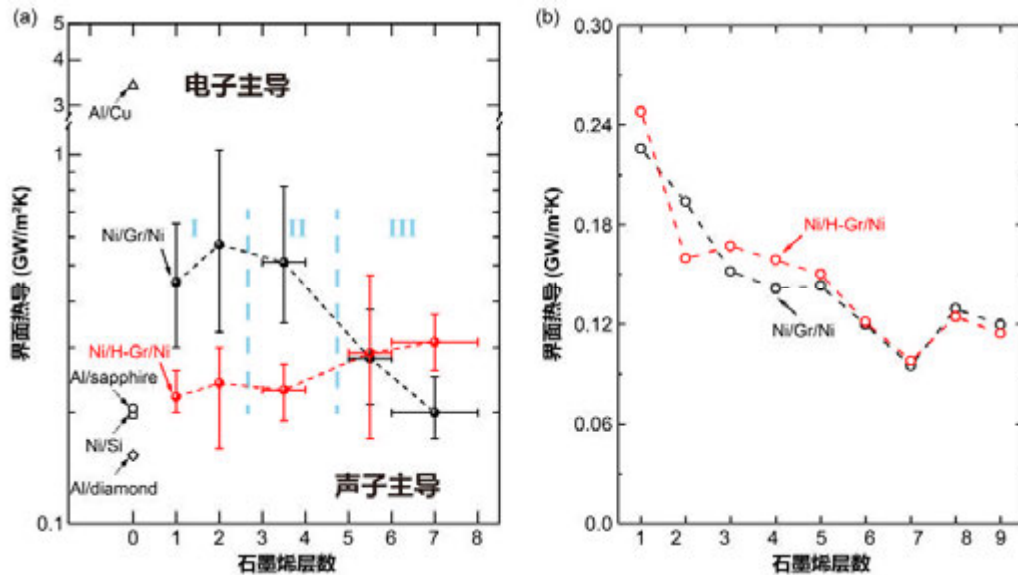


图 3 镍/石墨烯/镍和镍/氢化石墨烯/镍界面热导的石墨烯层数依赖性: (a) 实验结果; (b) 模拟结果。

其中包含典型的金属/金属结构界面热导 (铝/铜^[30]) 和典型的金属/电介质结构界面热导 (铝/蓝宝石^[31], 镍/硅^[32], 和铝/金刚石^[33])。

Fig. 3 Graphene layer dependence of Ni/Gr/Ni and Ni/H-Gr/Ni interface thermal conductance (ITC): (a) experimental results; (b) simulation results. The typical ITC of the metal/metal structure which is electron dominated (Al/Cu^[30]) and the typical ITC of the metal/dielectric which is phonon dominated (Al/sapphire^[31], Ni/Si^[32], and Al/diamond^[33]).

首先，针对镍/石墨烯/镍界面，我们进行了声子输运和电子输运的理论分析。对于声子输运，界面结合能和声子态密度的匹配程度将影响声子透射率和界面热导。为了综合考虑界面结合能和声子态密度对界面热导的影响，我们进行了 NEMD 模拟，并将其结果展示在图 3（b）中。从图中可以看出，随着层数增加，界面热导持续下降，当层数大于 3 时，界面热导值相对稳定。这与过往文献中金属/石墨烯/金属结构界面热导的趋势一致^[12, 28]。对于模拟结果，我们参考 Chen 等^[12]的理论进行解释，金属/石墨烯/金属的界面热阻（ R ，界面热导的倒数）可以分成两部分：表层石墨烯与金属的界面热阻 R_{MG} ，以及表层石墨烯与内部石墨烯的界面热阻 R_{GG} 。 R_{MG} 主要取决于金属和石墨烯间的界面结合能， R_{GG} 主要取决于表层石墨烯的声子态密度受金属的影响程度。对于典型的化学吸附界面，如镍/石墨烯界面，具有较强的界面结合能，即具有较小的 R_{MG} ，以及金属对表层石墨烯声子态密度的较大影响， R_{GG} 较大。当石墨烯由单层变为多层，理论上总界面热阻会增大，即界面热导会急剧减小。此外，在实际情况中，石墨烯的制备和磁控溅射金属膜^[10]都会引入缺陷，因此声子输运还会受到缺陷的影响。对于单层石墨烯，缺陷程度与界面热导呈单调反比关系。然而，对于多层石墨烯，由于 R_{MG} 和 R_{GG} 的竞争关系，随着缺陷程度的增加，界面热导会先升高后降低。

针对电子输运方面，氢化石墨烯可以实现对石墨烯的绝缘化^[29]，从而关闭电子输运通道。因此，我们通过比较镍/石墨烯/镍和镍/氢化石墨烯/镍界面热导的数值，研究电子输运在该界面的贡献。但实际上这两者界面热导的差异不仅仅反映了电子输运的影响，也包括氢化对声子输运的改变。我们通过 NEMD 来研究氢化对声子输运的影响。如图 3（b）所示，镍/石墨烯/镍和镍/氢化石墨烯/镍界面热导之间的差异较小，这表明氢化对声子输运的改变可以忽略不计。另外，在制备上层镍膜的磁控溅射过程中，当石墨烯的层数较少时，石墨烯的结构可能会被破坏^[10]，导致上下层镍直接接触，从而使电子通过该通道参与输运。然而，由于氢化石墨烯和石墨烯的厚度较为接近，两者的破坏程度可认为无明显差异。

根据上述分析，我们能够对反常的实验结果提供相对合理的解释。为了方便分析，我们将实验结果分为三个区域，如图 3（a）所示，以研究镍/石墨烯/镍界面热导电子的贡献和层数依赖性。

首先是电子贡献，电子贡献的主要的判断依据是镍/石墨烯/镍和镍/氢化石墨烯/镍界面热导的差异。在区域 I 和 II，我们认为两者界面热导差异较大证明了电子提供了额外的导热通道。此外，在区域 I 中，石墨烯和氢化石墨烯结构的破坏导致的上下层镍直接接触，可能是两者的界面热导数值高于过往文献值的主要原因^[28]。但考虑到石墨烯和氢化石墨烯受到程度接近的破坏，电子提供额外导热通道的结论依然成立。此外，在区域 II 中，两者间持续减小的差异表明电子的贡献逐渐减小。在区域 III 中，当石墨烯的层数为

6-8 层,氢化样品的界面热导值甚至要高于未氢化的样品,且与 NEMD 模拟中不同的是,氢化样品的界面热导随着层数增加有着微弱增加的趋势。我们将这个反常的结果归因于缺陷的影响,这源于 R_{MG} 和 R_{GG} 的竞争关系与各样品不同的缺陷程度。总的来说,我们认为,当石墨烯层数较小时,电子在镍/石墨烯/镍界面提供额外了导热通道,当石墨烯层数大于 5,目前还无法达成明确的结论,需要后续进一步的研究。

对于镍/石墨烯/镍界面热导的层数依赖性,在区域 I,镍/石墨烯/镍的界面热导先是微弱地升高。根据声子相关的分析,对于单层石墨烯,缺陷程度增加界面热导随之降低,对于双层石墨烯,随着缺陷程度增加,界面热导先升高后降低。因此,缺陷可能是界面热导随着层数微弱上升的原因。在区域II和III,理论上,在石墨烯层数大于 3 之后,声子界面热导会趋于稳定。但实际上,镍/石墨烯/镍的界面热导随着层数增加而持续降低。对于这种现象,一个合理的解释是电子的贡献随着层数增加而减小。因此,综合考虑电子和声子的贡献,镍/石墨烯/镍的界面热导随着层数的增加可能会出现先微弱上升,然后持续下降的趋势。

2.2 金属/二硫化钼界面热输运结果与分析

在本研究中,我们首先探究了金属/二硫化钼界面热导的结合能依赖性。金属-二硫化钼界面热导主要受声子的影响,界面处声子散射和透射机制对整体的热输运行为具有显著影响^[9]。这些与声子相关的特性与界面处的结合能和平衡间距密切相关。在众多代表性的电极材料中,如钛、镍和金中,金/二硫化钼界面属于物理吸附界面,具有最小的结

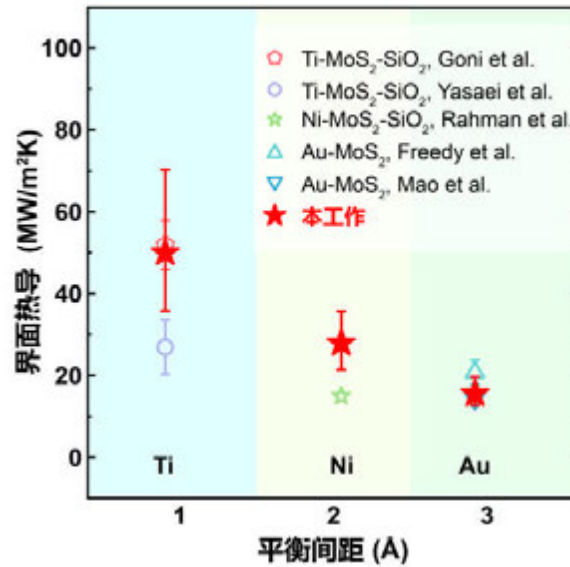


图 4 文献中^[13-17]与本工作中金/二硫化钼、镍/二硫化钼和钛/二硫化钼界面热导的比较。x 轴表示从文献中获得的金属/二硫化钼界面的平衡间距^[34-36]。

Fig. 4 Comparison of the ITC of Au-MoS₂, Ni-MoS₂, and Ti-MoS₂ from literature^[13-17] and in this work. The x-axis represents the equilibrium distance obtained from literature^[34-36].

合能和最大的平衡距离。相反，钛/二硫化钼和镍/二硫化钼等界面则属于化学吸附界面，具有相反的特性，其中钛/二硫化钼界面的结合能最大。

图 4 呈现了以往文献中对金属与二硫化钼界面热导的测量结果，其中平衡间距作为横坐标，未显示明显的相关性^[13-17]。这种差异可能源于不同的样品制备方法和表征手段。基于这些已有的研究结果，确定金属/二硫化钼界面热导与结合能或平衡间距之间的关系依然是一项具有挑战性的任务。

为了研究上述问题，本研究利用 TDTR 对金/二硫化钼/二氧化硅、镍/二硫化钼/二氧化硅和钛/二硫化钼/二氧化硅界面热导进行了表征。结果如图 4 所示，展示了三个界面热导与平衡间距之间存在明显的线性相关性。

随后，我们研究了层数对金属/二硫化钼/二氧化硅界面热导的影响，图 5 展示了相应的实验结果。对于钛/二硫化钼/二氧化硅界面，随着层数的增加，界面热导呈现先下降后略有上升的趋势，对于金/二硫化钼/二氧化硅界面，界面热导随层数略有增加。

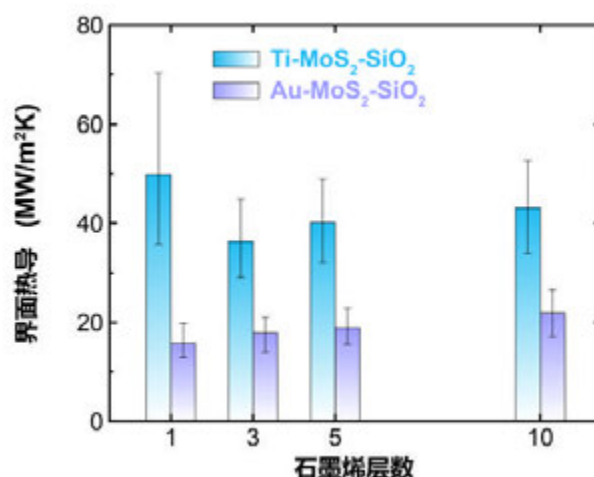


图 5 钛/二硫化钼/二氧化硅，金/二硫化钼/二氧化硅界面热导的二硫化钼层数依赖性。

Fig. 5 The MoS₂-layer-dependent ITC of Ti-MoS₂-SiO₂, and Au-MoS₂-SiO₂ in this work.

由于这是一个金属/二硫化钼，二硫化钼本身，二硫化钼/二氧化硅的界面构成的复合界面，我们分别从以上角度分析界面热导的实验结果。对于金属/二硫化钼界面热阻和二硫化钼本身热阻，根据前文提到的 Chen 等^[12]的理论，金属/石墨烯的界面热阻可以分为两部分。对于另一个典型的二维层状材料，二硫化钼，金属与其的界面热阻同样也可以分为金属与表层二硫化钼的界面热阻 R_{M-MoS_2} ，以及表层与内部二硫化钼的界面热阻 $R_{MoS_2-MoS_2}$ 。相应地，典型的化学吸附界面如钛/二硫化钼具有较强的界面结合能，即 R_{M-MoS_2} 较小而 $R_{MoS_2-MoS_2}$ 较大。因此，当二硫化钼层数由单层变为两层，理论上总界面热阻会增大，即总界面热导会减小，直至层数大于 3 时达到稳定。对于典型的物理吸附界面，如金/二硫化钼，具有较弱的界面结合能，即 R_{M-MoS_2} 较大而 $R_{MoS_2-MoS_2}$ 较小。因此，当层数增加时，理论上总界面热阻或热导变化不大。对于二硫化钼与二氧化硅的界面热导。

过往文献结果表明, 该界面热导会随层数增加而增加, 这是因为随着层数增加, 弯曲声子模式增多, 并且二硫化钼与基底之间的接触增强。

综合考虑层数对各个界面的影响, 不同吸附模式下金属/二硫化钼/二氧化硅界面热导的层数依赖性可以获得合理的解释。

3 结 论

本研究采用 TDTR 方法和 NEMD 模拟, 对金属/石墨烯界面热输运的电子贡献和石墨烯层数的影响进行了深入研究, 并探讨了金属/二硫化钼界面热导与结合能的关系及其在不同吸附模式下的二硫化钼层数相关性。

实验结果表明, 电子为镍/石墨烯/镍界面提供了额外的导热通道, 并随着石墨烯层数增加而降低。综合考虑界面结合能、声子态密度匹配程度和电子贡献, 随着石墨烯层数增加, 镍/石墨烯/镍的界面热导先微弱增加随后降低。

对于金属/二硫化钼界面热导, 实验结果显示金属电极会影响界面结合能, 进而影响金属/二硫化钼的热导。此外, 在化学吸附情况下, 金属/单层二硫化钼/二氧化硅界面热导最高, 而在物理吸附情况下, 金属/二硫化钼/二氧化硅界面热导随层数增加略微增加。

本工作加深了对金属/二维材料界面热输运的理解, 并为优化界面热导指明优化方向。

参考文献

- [1] Daus A, Vaziri S, Chen V, et al. High-performance flexible nanoscale transistors based on transition metal dichalcogenides [J]. *Nature Electronics*, 2021, 4(7): 495-501
- [2] Yang A J, Han K, Huang K, et al. Van der Waals integration of high- κ perovskite oxides and two-dimensional semiconductors [J]. *Nature Electronics*, 2022, 5(4): 233-240
- [3] Mak K F, Lee C, Hone J, et al. Atomically thin MoS(2): a new direct-gap semiconductor [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(13): 136805
- [4] Wu F, Ren J, Yang Y, et al. A 10 nm Short Channel MoS₂ Transistor without the Resolution Requirement of Photolithography [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2021, 7(12): 2100543
- [5] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene [J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 201-204
- [6] Yalon E, McClellan C J, Smithe K K H, et al. Energy Dissipation in Monolayer MoS(2) Electronics [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(6): 3429-3433
- [7] Giovannetti G, Khomyakov P A, Brocks G, et al. Doping graphene with metal contacts [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(2): 026803
- [8] Gengler J J, Shenogin S V, Bultman J E, et al. Limited thermal conductance of metal-carbon interfaces [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(9): 094904
- [9] Yan Z, Chen L, Yoon M, et al. The Role of Interfacial Electronic Properties on Phonon Transport in Two-Dimensional MoS(2) on Metal Substrates [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(48): 33299-33306
- [10] Huang B, Koh Y K. Negligible electronic contribution to heat transfer across intrinsic

- metal/graphene interfaces [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(20): 1700559
- [11] Zhang C W, Chen W Y, Tao Y, et al. Electron contributions to the heat conduction across Au/graphene/Au interfaces [J]. *Carbon*, 2017, 115: 665-671
- [12] Chen L, Huang Z, Kumar S. Impact of bonding at multi-layer graphene/metal interfaces on thermal boundary conductance [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(68): 35852-35861
- [13] Mao R, Kong B D, Kim K W. Thermal transport properties of metal/MoS₂ interfaces from first principles [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(3): 034302
- [14] Yasaei P, Foss C J, Karis K, et al. Interfacial Thermal Transport in Monolayer MoS₂- and Graphene-Based Devices [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(17): 1700334
- [15] Goni M, Yang J, Schmidt A J. Enhanced thermal transport across monolayer MoS₂ [J]. *Nano Research*, 2018, 11(4): 2173-2180
- [16] Brown D B, Shen W, Li X, et al. Spatial Mapping of Thermal Boundary Conductance at Metal-Molybdenum Diselenide Interfaces [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(15): 14418-14426
- [17] Freedy K M, Olson D H, Hopkins P E, et al. Titanium contacts to MoS₂ with interfacial oxide: Interface chemistry and thermal transport [J]. *Physical Review Materials*, 2019, 3(10): 104001
- [18] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18): 187401
- [19] Yang K M, Ma Y C, Zhang Z Y, et al. Anisotropic thermal conductivity and associated heat transport mechanism in roll-to-roll graphene reinforced copper matrix composites [J]. *Acta Materialia*, 2020, 197: 342-354
- [20] Li H, Zhang Q, Yap C C R, et al. From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(7): 1385-1390
- [21] Zhou J, Yang K, Yang B, et al. Graphene Layer Number-Dependent Heat Transport across Nickel/Graphene/Nickel Interfaces [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(30): 35237-35245
- [22] Thomsen C, Grahn H T, Maris H J, et al. Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses [J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1986, 34(6): 4129-4138
- [23] Buehler M G, Thurber W R. A planar four-probe test structure for measuring bulk resistivity [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1976, 23(8): 968-974
- [24] Ashcroft N W, Mermin N D. *Solid state physics* [M]. xxi ed. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976: 826.
- [25] Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(14): 6472-6486
- [26] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys [J]. *Physical Review B*, 1986, 33(12): 7983-7991
- [27] Avendano C, Gil-Villegas A, Gonzalez-Tovar E. Computer simulation of charged hard spherocylinders [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2008, 128(4): 044506

- [28] Chang S W, Nair A K, Buehler M J. Geometry and temperature effects of the interfacial thermal conductance in copper- and nickel-graphene nanocomposites [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, 24(24): 245301
- [29] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M, et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane [J]. *Science*, 2009, 323(5914): 610-613
- [30] Gundrum B C, Cahill D G, Averback R S. Thermal Conductance of Metal-Metal Interfaces [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(24): 245426
- [31] Oommen S M, Pisana S. Role of the electron-phonon coupling in tuning the thermal boundary conductance at metal-dielectric interfaces by inserting ultrathin metal interlayers [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2021, 33(8): 085702
- [32] Cheaito R, Gaskins J T, Caplan M E, et al. Thermal Boundary Conductance Accumulation and Interfacial Phonon Transmission: Measurements and Theory [J]. *Physical Review B*, 2015, 91(3): 035432
- [33] Hohensee G T, Wilson R B, Cahill D G. Thermal conductance of metal-diamond interfaces at high pressure [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6578
- [34] Min K-A, Cha J, Cho K, et al. Ferromagnetic contact between Ni and MoX₂ (X = S, Se, or Te) with Fermi-level pinning [J]. *2D Materials*, 2017, 4(2): 024006
- [35] Gong C, Colombo L, Wallace R M, et al. The unusual mechanism of partial Fermi level pinning at metal-MoS₂ interfaces [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(4): 1714-1720
- [36] Yang S, Wang X, Lei G, et al. A DFT study on the outstanding hydrogen storage performance of the Ti-decorated MoS₂ monolayer [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 26: 101329

二氧化硅纳米颗粒增强碳酸钾熔融盐导热及储热性能的分子动力学研究：基于 Buckingham 势

杨薛明*, 季畅, 郭志津

(华北电力大学能源动力与机械工程学院, 保定 071000)

(Tel: 0312-7522861, Email: xuemingyang@ncepu.edu.cn)

摘要: 熔融盐是聚光太阳能热发电系统中蓄热换热的重要介质。本文针对掺杂纳米 SiO_2 的熔融 K_2CO_3 基纳米流体进行分子动力学研究。选用由 Born-Mayer-Huggins(BMH)势参数推导得到的 Buckingham 势表达 K_2CO_3 熔融盐内的相互作用, 预测了掺杂不同质量分数、不同粒径纳米颗粒的熔融盐基纳米流体的比热容和热导率, 从 RDF(radial distribution function)、振动态密度和能量等角度分析熔融盐基纳米流体热物性强化机理。结果表明, Buckingham 势能够良好的描述 K_2CO_3 内部的作用力。掺杂 1wt%-1nm SiO_2 的熔融盐基纳米流体相对于单质熔融 K_2CO_3 比热容提升效果最好, 达到 11.80%; 随着纳米 SiO_2 的质量分数增加, 熔融盐的热导率也随之增加, 在纳米 SiO_2 的掺杂比例为 3wt%时, 热导率相比基盐提升了 14.31%。分析表明熔融盐基纳米流体的比热容的增加与能量变化以及“压缩层”的形成有关。

关键词: 熔融盐; 纳米颗粒; 分子动力学; 热物性; Buckingham

0 前言

聚光太阳能热发电(CSP)作为可再生能源系统发电技术之一, 近些年来备受关注。它能够高效利用太阳能这种资源丰富但具有间歇性的能源, 提供稳定、可调度、低成本的电力^[1]。传热介质和热能存储系统(TES)是 CSP 中不可或缺的关键组成部分^[2], 它对系统的运行效率和最大发电功率有重要的影响。由于熔融盐具有良好的热性能, 如较宽的工作温度范围、良好的热稳定性以及较低的成本等, 其在热能储存和传热应用中已被广泛研究^[3]。

目前针对高温碳酸熔融盐的储热和传热性能的研究越来越多^[4, 5]。Wu^[6]等人将 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 按不同比例混合, 制备了 36 种混合碳酸熔融盐, 测定了其熔点、分解温度、比热等数据, 根据热存储容量和成本选出了两种最佳混合熔融盐。Jo^[7]对 14 种不同比例的 Li_2CO_3 - K_2CO_3 二元熔融盐的比热容进行测定, 虽然理论预测结果与 Li_2CO_3 的摩尔分数呈线性增加, 但实测数据和比热容的变化没有线性关系。

往熔融盐中掺杂纳米颗粒形成纳米流体是提高其比热容和导热系数的有效方法, 有助于进一步提高 CSP 系统的热效率。Yang^[8]向 Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 中添加不同粒径、不同质量分数的 ZnO 颗粒制备成熔融盐基纳米流体并对其比热容、腐蚀性能进行测试, 结果表明, 添加 ZnO 后, 熔融盐基纳米流体的液态比热容提升 21.61%, 同时奥氏体不锈钢在熔融盐基纳米流体中的腐蚀速率降低了 25.8%。Li^[9]模拟了向 Li_2CO_3 - K_2CO_3 中添加 SiO_2 和 Al_2O_3 纳米颗粒的比热容增强, 结合能量分析了纳米颗粒引起熔融盐比热容增强的主要原因。

分子动力学模拟(MD)是预测这些材料高温性质的重要工具之一, 可以对新材料的研制起到预测、指导作用, 同时可以以微观尺度探索物质性能, 揭示相应的微观机理^[10]。Born-Mayer-Huggins(BMH)势已被证明可以准确的描述碳酸盐的热物性。而对于熔融盐纳米流体的分子动力学模拟, 描述纳米颗粒的势函数通常不是 BMH 势, 因此需要使用同时包含熔融

盐和纳米颗粒的势函数来表达熔融盐和纳米颗粒之间的力场。Lennard-Jones 势适用范围广且参数形式简单，被广泛应用于熔融盐纳米流体的模拟计算当中^[3, 9]。但这其实是一种无奈之举，熔融盐体系中有离子的存在，使用 L-J 势并不能很好的描述纳米颗粒与熔融盐离子间相互作用以及长程相互作用^[11]。目前对于 SiO₂ 的分子动力学模拟大多采用 Buckingham 势，而 Buckingham 势和 BMH 势都是由 Born-Mayer 势推导而得，二者结构相似。使用 Buckingham 势来描述熔融盐内部的相互作用可以将熔融盐与纳米颗粒的势函数统一，并减小模拟误差。

本文采用由 BMH 势参数计算得到的 Buckingham 势参数来描述整个系统内的相互作用，对纯 K₂CO₃ 熔融盐和掺杂不同粒径、质量分数 SiO₂ 纳米颗粒的熔融盐基纳米流体进行分子动力学模拟。首先，通过模拟基盐的比热、热导率以及微观结构，验证了该方法模拟纯碳酸盐热物理性质的可行性及准确性。此外，还考察了熔融盐基纳米流体的比热容和热导率等热物理性质，从微观结构和振动态密度等方面探讨了纳米颗粒增强熔融盐热物性的机理。

1 分子动力学计算

1.1 模型构建

本研究中分子动力学模拟(MD)使用大规模原子/分子大规模并行模拟器(LAMMPS)。如图 1，建立熔融 K₂CO₃ 和熔融盐基纳米流体的模型。其中，熔融 K₂CO₃ 的原子个数为 5100。对于掺杂二氧化硅颗粒的 K₂CO₃ 模型，首先，创建二氧化硅初始晶胞；之后，使用 supercell 功能将原始晶胞扩展成边长为 20 Å 的正方体晶体，最终，用切割程序将该晶体切割成直径分别为 1nm 和 1.5nm 的球型颗粒并置于 K₂CO₃ 体系中心，得到其余四组纳米流体模型，通过改变 SiO₂ 颗粒的掺杂比例，分别建立纯 K₂CO₃、SiO₂ 纳米颗粒粒径为 1nm 的 1wt%、2wt%、3wt% 和 SiO₂ 纳米颗粒粒径为 1.5nm 的 2wt% K₂CO₃ 纳米流体的物理模型。

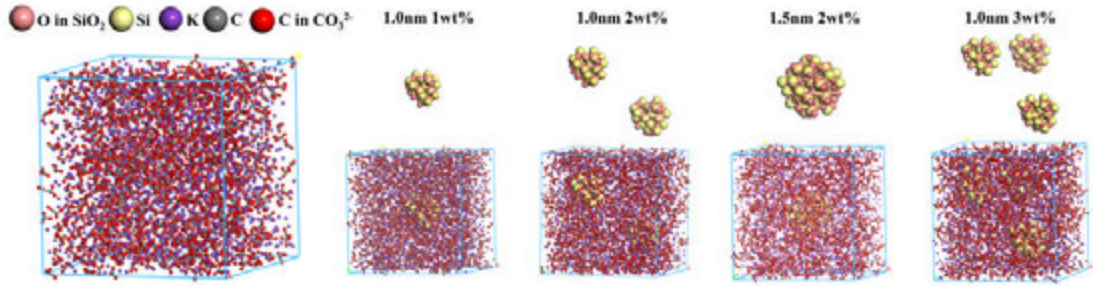


图 1 碳酸钾熔融盐基纳米流体模型图

1.2 相互作用势

本文采用具有库仑相互作用的 Buckingham 势作为势函数来描述熔融盐基纳米流体内部的相互作用，Buckingham 对势的参数由 BMH 对势的参数计算得出。其中 BMH^[12]势的表达如下：

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(\frac{\sigma_{ij} - r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^8} \quad (1)$$

其中 q_i 和 q_j 是两个原子的电荷数， r_{ij} 是两个原子之间的中心距离， A_{ij} 代表排斥参数， σ_i 和 σ_j 代表晶体的离子半径， ρ 表示硬度参数， C_{ij} 和 D_{ij} 表示范德瓦尔斯参数。

Buckingham 势的表达式如下^[13]：

$$v = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} e^{-r_{ij}/\rho_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2)$$

其中 v 是相互作用能， r 是 i 位到 j 位的距离。 q 是 i 位或 j 位原子的电荷。 A_{ij} 代表排斥参数， ρ 表示硬度参数，所以第二项是指短程排斥相互作用； C_{ij} 表示范德瓦尔斯参数，所以这一项用于描述耗散作用力。由式(1)与式(2)对比可知，Buckingham 势与 BMH 势的

差别仅存在与表达式的最后一项，且最后一项对整体影响微小。计算的得到的 Buckingham 势的势参数见表 1。其中，SiO₂ 的 Buckingham 势取自 Qiao^[14]，K₂CO₃ 的 BMH 势取自 Pan^[15]。

表 1 碳酸盐基 SiO₂ 的势函数参数^[14, 15]

Pair	$q_i(e)$	$A_{ii}(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\rho_{ij}(\text{\AA})$	$C_{ii}(\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^6)$
K-K	1.000000	88820.28025	0.2899	0
O-O	-1.180000	31532.571	0.2899	0
C-C	1.540000	21641.61179	0.2899	0
Si-Si	1.910418	72460.64	0.351	14415.29
O-O(SiO ₂)	-0.955209	15170.7	0.386	617.24

C-O	$K_b (\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-2}) = 730.641$	$r_0(\text{\AA}) = 1.16$
O-C-O	$K_\theta (\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{rad}^{-2}) = 20.607$	$\theta_0 (\text{deg}) = 120.0$
O-C-O-O	$K_\phi (\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{rad}^{-2}) = 6.959$	$\phi_0 (\text{deg}) = 0.00$

不同原子间相互作用的参数通过 Lorentz-Berthlot 混合原则计算，公式如式(3)-(5):

$$A_{ij} = \sqrt{A_i A_j} \quad (3)$$

$$C_{ij} = \sqrt{C_i C_j} \quad (4)$$

$$\frac{1}{\rho_{ij}} = \left(\frac{1}{\rho_i} + \frac{1}{\rho_j} \right) / 2 \quad (5)$$

1.3 模拟细节

本次分子动力学模拟(MD) 使用 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)^[16]，对纯 K₂CO₃ 熔融盐和掺杂二氧化硅纳米颗粒的 K₂CO₃ 进行分子动力学模拟。模拟采用立方体盒子，为了消除边界效应，边界条件设置为周期性边界条件，截断半径为 20 Å。长程库伦力相互作用使用 ewald^[17]方法求解，其计算精度设置为 1×10^{-4} 。最初的速度是随机分配并服从高斯分布。牛顿运动方程采用 Verlet 算法^[17]进行求解，时间步长为 1 fs。首先系统分别在等压等温系综(NPT)和正则系综(NVT)中达到平衡 50 万个时间步长，温度和应力阻尼系数分别设置为 100 和 1000fs。在计算比热容、粘度、自扩散系数、均方位移、径向分布函数时，在 NVT 系综下输出结果，持续时间为 100 万个时间步长。计算热导率和密度时，分别在 NVE 和 NPT 系综下输出结果，持续时间为 100 万个时间步长。

1.4 评估属性

1.4.1 径向分布函数

用径向分布函数^[18](RDF)来描述液体结构，其计算公式为:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{4\pi\rho_\beta r^2} \left[\frac{dN_{\alpha\beta}(r)}{dr} \right] \quad (6)$$

其中， ρ_β 表示 β 粒子的数值密度， $N_{\alpha\beta}$ 表示以 α 粒子为中心， r 为半径的球体中 β 粒子的数量。

1.4.2 配位数曲线

配位数($N_{\alpha\beta}$)是表征局部结构最重要的参数之一。它是以 α 型离子为中心，半径为 r_{min} 的球体中 β 型离子的平均数目。可以通过下面的方程从 RDF 中计算 $N_{\alpha\beta}$:

$$N_{\alpha\beta} = 4\pi\rho_\beta \int_0^{r_{min}} g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr \quad (7)$$

离子平衡距离对应 RDF 的第一个最大值的位置， r_{min} 为 RDF 第一个波谷的位置。

1.4.3 热导率

本文的热导率计算采用反向非平衡分子动力学模拟(RNEMD)方法，将模拟体系分为 20 层，动能在特定的时间间隔内沿“z”方向在底部(1th)和中间(11th)单元之间进行交换，并积累转移的动能，系统达到动态平衡后，“z”方向的温度梯度将变为线性，计算其温度梯度，然

后将热导率计算为所传递的总动能与温度梯度的比率，如下式(8)^[19]:

$$\lambda = -\frac{\sum \frac{m}{2} (v_{\text{hot}}^2 - v_{\text{cold}}^2)}{2tL_xL_y \langle \partial T / \partial z \rangle} \quad (8)$$

其中， m 是所选原子的质量； v_{cold} 与 v_{hot} 分别为体系底部(1th)和中间(11th)的原子速度； t 是模拟时间； L_x 与 L_y 分别是模拟体系在 x 和 y 方向的长度； $\partial T / \partial z$ 为 z 方向的温度梯度。

1.4.4 比热容

我们根据涨落理论计算了比热容 C_p 的总能量涨落^[20]，如公式 15 所示

$$C = \frac{\sigma_E^2}{k_B T^2} \quad (9)$$

其中， σ_E^2 是正则系综(NVT)下系统总能量(动能与势能之和)的涨落， $\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ (其中 $\langle \cdot \rangle$ 代表系统中原子的平均值)， k_B 是玻尔兹曼常数， T 为体系温度。本文选择定容比热(C_v)而不是定压比热(C_p)作为研究对象，这是因为对于不可压缩流体和凝聚态物质， C_v 基本上等于 C_p ^[21, 22]，且 C_v 在以前的研究中也使用^[14]。

1.4.5 自扩散系数

根据爱因斯坦方程^[23]，由与时间相关的均方位移(MSD)确定的离子自扩散系数用于计算离子传输特性。

$$D = \frac{1}{6} \frac{dM(t)}{dt} \quad (10)$$

$$M(t) = \left\langle \left| r_i(t) - r_i(0) \right|^2 \right\rangle \quad (11)$$

其中 $\langle \cdot \rangle$ 是总体平均值， $r_i(t)$ 是离子 i 的位置。

1.4.6 角分布函数

为了进一步分析 K_2CO_3 熔融碱碳酸盐的局部结构，还对其 ADF 进行了表征，ADF 可根据模拟系统中原子在相应平衡温度下的位置坐标计算，其公式表示为^[24]，

$$\theta_{jik} = \arccos \left(\frac{r_{ij}^2 + r_{ik}^2 + r_{jk}^2}{2r_{ij}r_{ik}} \right) \quad (12)$$

$$P(\theta) = \frac{n}{N} \times 100\% \quad (13)$$

其中 r 是两个原子之间的距离， n 是半径为 $r_{\min}$ 的球内角 θ 处角度 $j-i-k$ 的个数， N 是球内角度 $j-i-k$ 的总个数，其中 $r_{\min}$ 是由相应 RDF 确定的第一个峰谷的位置。

2. 结果与讨论

2.1 Buckingham 势与 BMH 势对比

2.1.1 比热容

针对比热容的分子动力学模拟采用能量涨落法计算，本文计算了 1200K-1500K 之间的平均比热容如表 2 所示， K_2CO_3 的比热容平均值为 1.286 J/(g·K)。比热容的模拟结果与实验值^[23]基本一致，平均误差为 1.08%。

表 2 熔融 K_2CO_3 的比热容

	Otsubo (exp) ^[25]	Ding (MD) ^[26]	This work
C_p (J/(g·K))	1.300	1.280	1.286

2.1.2 热导率

导热系数在决定熔融盐的传热行为中起着关键的作用，本文使用 RNEMD 方法对熔融 K_2CO_3 的导热系数进行模拟。图 2(a)描述了 K_2CO_3 熔融液在 z 方向上的温度梯度，其中 z 方向位置和温度有较强的线性关系。这表明 RNEMD 方法模拟热导率的可靠性和准确性。图 2(b)为熔融 K_2CO_3 热导率随温度变化模拟值^[27]与实验值对比图，可以看出，导热系数随温度的增大而降低。仿真结果与实验值^[28]吻合较好，总体误差为 2.57%。

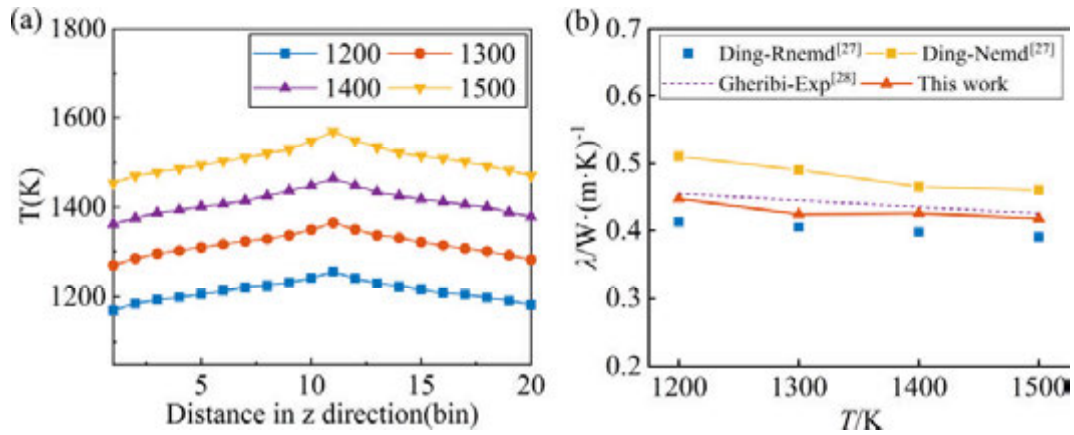


图 2 导热系数计算: (a) K_2CO_3 熔融液在 z 方向上的温度梯度 (b) 熔融 K_2CO_3 热导率随温度变化模拟值与实验值对比

2.1.3 角分布函数

为了进一步分析局部结构并且验证 Buckingham 势的正确性与准确性，在 RDF 模拟结果的基础上，对熔融 K_2CO_3 的 ADF 进行表征。图 3 为 K-C-K 和 O-C-O 之间的角分布函数，可以看出，K-C-K 的角分布函数曲线出现两个峰，第一个峰出现在 61° ，第二个峰在 111° - 113° 之间，O-C-O 角分布函数曲线只有一个主峰，出现在 66° ，可以看出 K-C-K 和 O-C-O 角分布函数曲线第一个峰值都是随着温度增大而减小，角分布范围变宽。

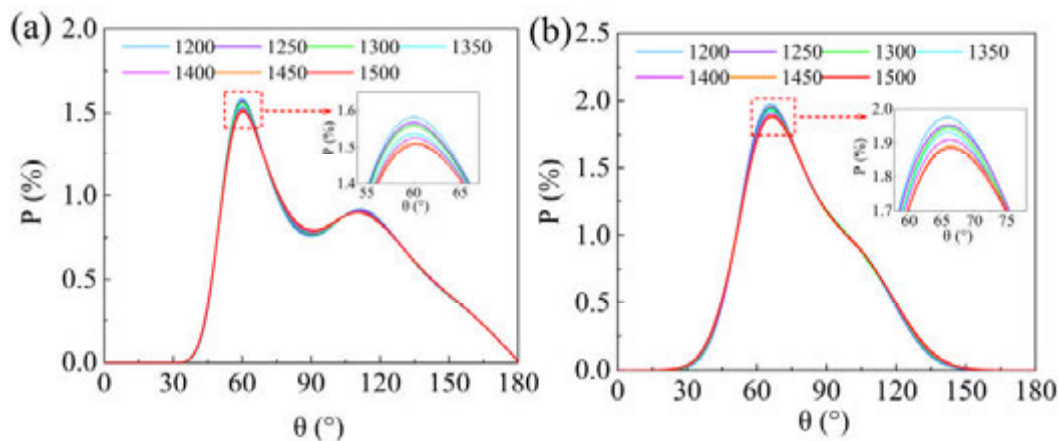


图 3 不同温度下碳酸钾角分布函数曲线:(a) K-C-K; (b) O-C-O;

2.1.4 均方位移和自扩散系数

图 4 (a) (b) (c)显示了不同势函数^[29]计算熔融 K_2CO_3 中各种粒子随时间变化的均方位移 (MSD)，熔融 K_2CO_3 中各种粒子的 MSD 随时间呈线性增长，且随着温度的升高 MSD 随之增加，K 的斜率总体上较大。图 6(d) 显示了不同温度下熔融盐自扩散系数模拟值。可以看出，使用 Buckingham 势与 Born-Mayer 势^[26]计算得到的熔融盐自扩散系数近似，二者之间的平均偏离值为 4.5%。

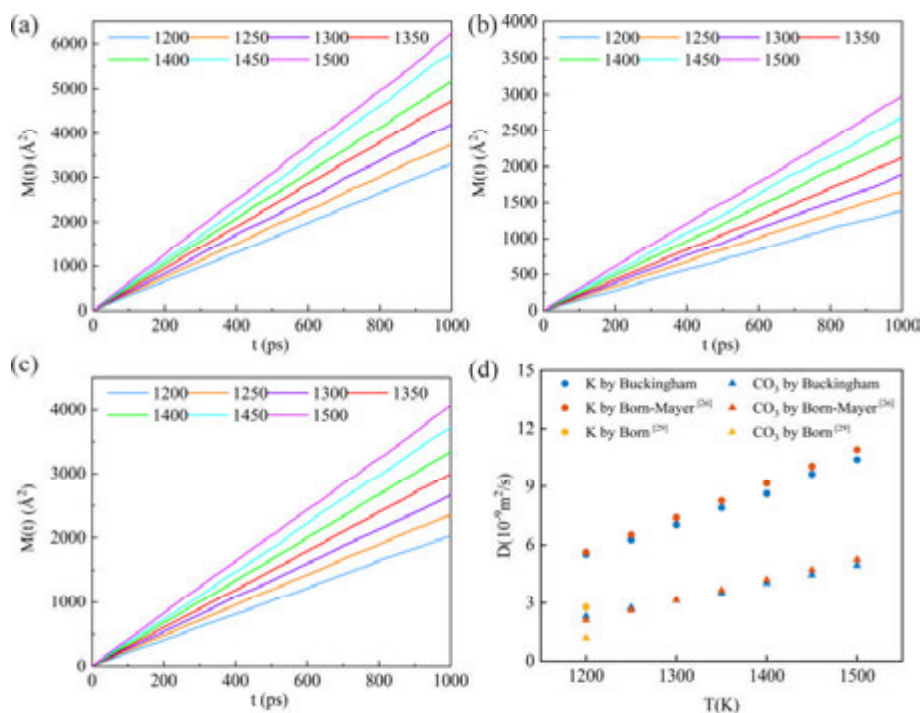


图 4 单质熔融盐 MSD 曲线随温度变化模拟值:(a)K;(b)CO₃;(c)全局;(d)熔融盐自扩散系数

2.1.5 径向分布函数及配位数

为了能更好的研究熔融 K₂CO₃ 的热物性随温度的变化规律, 本文对径向分布函数(RDF)进行计算。图 5 中绘制了熔融状态下 K₂CO₃ 中 C-K、K-K、C-C、C-O 的径向分布函数和配位数曲线, 结果表明, 熔融 K₂CO₃ 的 RDF 的第一个波峰所对应的峰值是所有峰值中最大的, 且随着距离的增加峰值逐渐减小, 直至衰减到 1.0 左右。这是由于非晶结构的短程有序、长程无序性, 即范德华力在分子间占主导, 每个原子周围分布同样数目的原子, 但在长程时则无此规律。

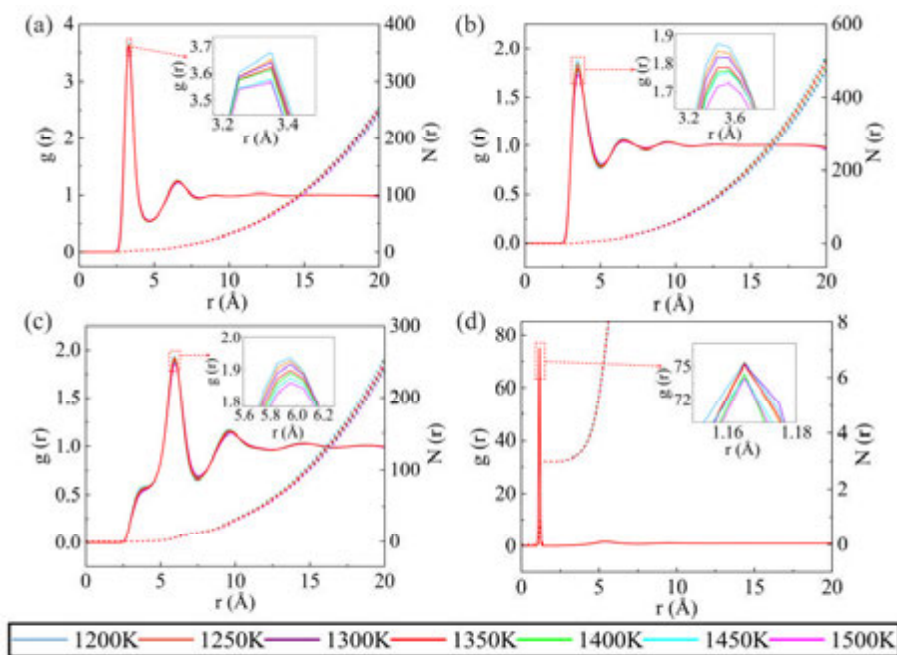


图 5 不同温度下碳酸钾径向分布函数和配位数:(a) C-K; (b) K-K; (c) C-C; (d) C-O

随着温度的升高, 粒子之间 RDF 的第一个峰值逐渐减小, 且对于 K-K 和 C-C, 可以看出第一波峰随着温度向右移动。可以看出, K₂CO₃ 中粒子之间的距离随着温度增加, 抗剪切

变形和震动换热能力削弱，这从微观上解释了液态熔融盐的粘度和热导率随温度的依赖性。从配位数曲线可知，熔融 K_2CO_3 间各粒子的配位数随着温度的升高而降低，这表明温度升高，系统的体系变得松散。

3.1 熔融盐基纳米流体热物性分析

3.1.1 比热容模拟与预测

在熔融 K_2CO_3 中掺杂不同比例、不同粒径的 SiO_2 颗粒，其 1200K-1600K 的比热容变化如图 6 所示。为了进行比较，还提供了由热平衡模型计算的比热容值。在热平衡模型中，混合体系的比热容可以计算为^[30]：

$$C_{p,mixture} = \frac{m_p C_{p,p} + m_f C_{p,f}}{m_p + m_f} \quad (14)$$

其中， $C_{p,mixture}$ 是混合物比热容， $C_{p,p}$ 是纳米粒子的比热容， $C_{p,f}$ 是熔融盐的比热容， m_p 是纳米粒子的质量， m_f 是熔融盐的质量。

从图 6 中模拟结果可以看出，掺杂纳米颗粒之后形成的熔融盐基纳米流体的比热容是大于纯盐比热容的。对于粒径为 1nm 的 SiO_2 颗粒，可以看出随着掺杂比例的增大，比热容提升程度逐渐减小。掺杂比例分别为为 1wt%、2wt%、3wt%时，比热容提升了 11.80%、8.38% 和 1.77%。在掺杂比例为 2wt%时，将纳米颗粒的粒径改为 1.5nm，比热容提升程度相对于 1nm SiO_2 颗粒要低一些，提升值为 7.44%。

另外，热平衡模型预测的比热容值低于纯盐流体的比热容值，这一结果与我们的 MD 研究不同。这可能是因为热平衡模型只关注了纳米颗粒与基液热物理性质的相对大小，而忽略了纳米颗粒与基液之间的相互作用。

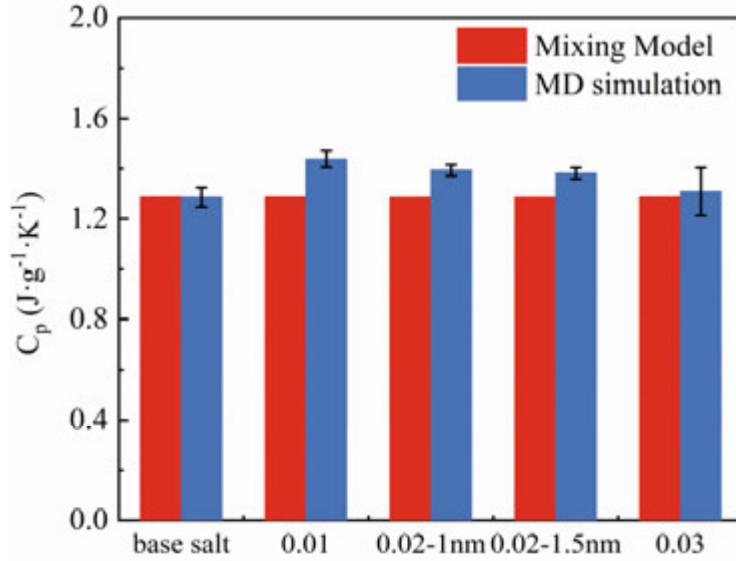


图 6 不同粒径和掺杂比例的熔融盐基纳米流体的比热容值

3.1.2 从微观结构分析比热容提升

材料的热性能和物理性能与其结构密切相关。图 7 为在 1200K 温度下，添加 1wt% SiO_2 和不添加 1wt% SiO_2 时熔盐中各离子的 RDF 曲线。可以观察到，熔盐中各离子在 1200K 时 RDF 曲线的第一峰高度有所增加，说明纳米粒子的加入使基液结构更加有序，并限制了离子的平均布朗运动。

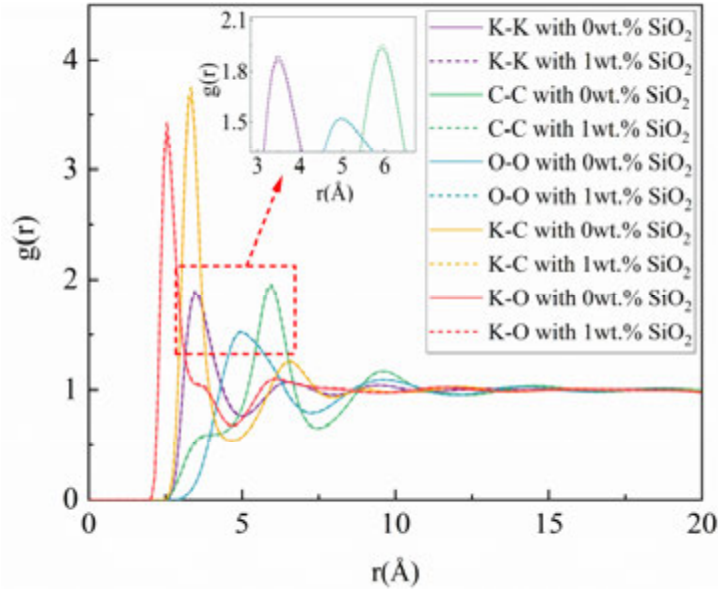


图 7 1200K 时纳米流体基液中离子的径向分布函数

为了进一步验证纳米颗粒加入对熔融盐的影响,本研究将计算区域划分为等厚度的同心球壳,分别计算不同球壳的粒子平均数密度,确定纳米颗粒周围熔融盐粒子的分布情况。

$$n = \frac{N}{V} \quad (15)$$

V 是计算区域的体积, N 是系统稳定后计算区域内该粒子的粒子数量。

在系统稳定的情况下,采集了 1200K K_2CO_3 基盐的平均数密度和掺杂 1wt.% SiO_2 纳米流体的纳米颗粒周围熔融盐粒子的平均数密度。图 8(a) (b)分别为掺杂 1wt%-1nm SiO_2 纳米流体和 2wt%-2nm SiO_2 的平均数密度图,可以看出,添加纳米颗粒可以改变纳米颗粒周围熔盐的微观结构。在掺杂 1wt.% SiO_2 纳米流体体系中,在距离 SiO_2 表面 3Å 处 K^+ 和 CO_3^{2-} 开始出现,在 4Å 处, K^+ 和 CO_3^{2-} 的数密度达到峰值,分别为 2.45, 1.91。在掺杂 2wt%-1.5nm SiO_2 纳米流体体系中,峰值的起点为距离 SiO_2 表面 3Å 处,最大值在 4 Å 处。

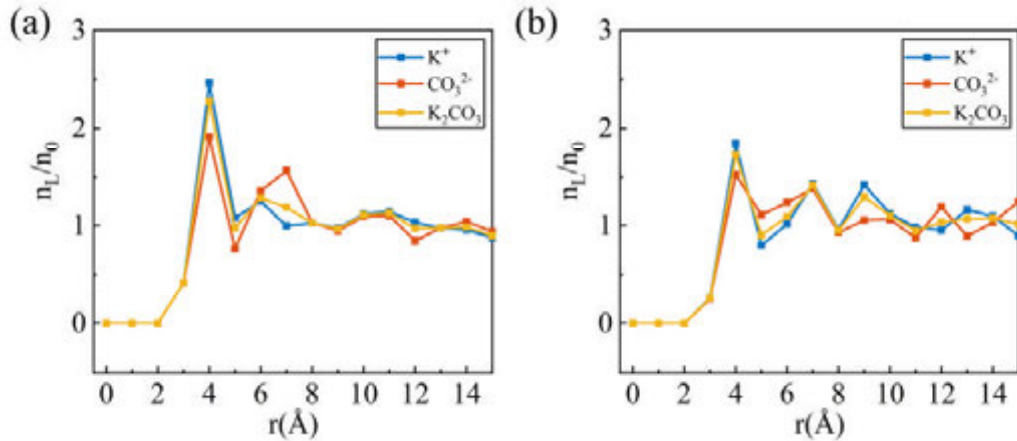


图 8 1200K 纳米流体局部数密度图 (a)掺杂 1wt%-1nm SiO_2 纳米流体 (b)掺杂 2wt%-1.5nm SiO_2 纳米流体

在纳米颗粒周围,熔融盐粒子形成了“压缩层”^[31],且在靠近 SiO_2 纳米颗粒的阳离子层相对于阴离子层聚集程度更高,这可能是 K^+ 和 SiO_2 纳米颗粒之间有很大的吸引力。压缩层在一定程度上增加了纳米颗粒的表面积,从而提高其表面能。此外,相比于熔融态的基盐,“半固体”状态的界面层具有更高的储热性能,这也有助于提高熔融盐基纳米流体的比热。

本文将熔盐原子数密度曲线的第一峰和第三谷对应的横坐标之差定义为压缩层厚度,二者压缩层的厚度分别为 8Å 和 7Å。上述现象可以分析得出,纳米颗粒周围压缩层的厚度与聚集程度和熔融盐基纳米流体比热的提高直接相关。

3.1.3 从能量分析比热容提升

为了理解比热容增强的原因,我们在图 9 中分析了体系内原子的平均能量。

系统内的能量关系见下式:

$$E = E_{ke} + E_{vdwl} + E_{coul} + E_{mol} \quad (16)$$

其中 E 是总能量, E_{ke} 是动能, E_{vdwl} 是范德华能, E_{coul} 是库伦能, E_{mol} 是分子势能。

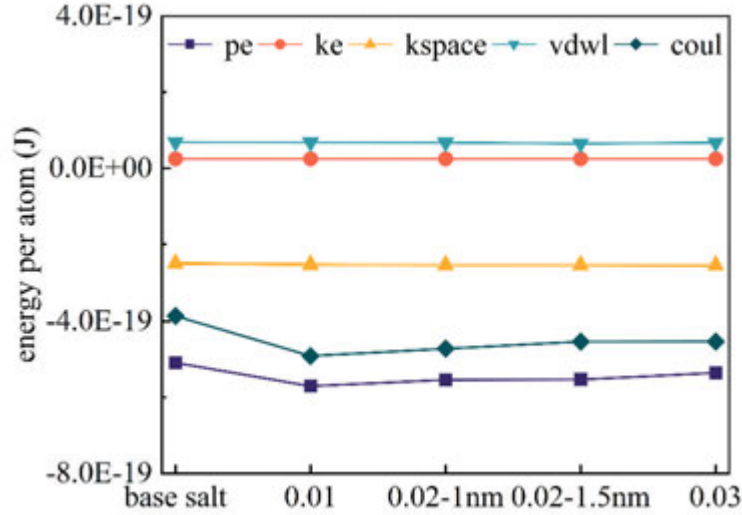


图 9 碳酸钠纳米流体不同 SiO₂ 纳米粒子粒径、掺杂比例的能量变化曲线

如图 9 所示,可以看出五种模拟体系中动能、范德华能和长程库伦能波动很小,而原子的平均势能和库伦能随 SiO₂ 纳米颗粒粒径和质量分数变化而变化,这一趋势与比热容的变化相反。因为温度一定,所以五种模拟体系中原子动能不变。原子的平均库伦能变化趋势和平均势能相同,势能变化更多是由库伦能的变化引起,随着纳米颗粒质量分数增大,原子势能降低,这意味着纳米颗粒的引入使系统中原子间吸引力增强。

3.2 熔盐基纳米流体热导率分析

3.2.1 热导率的模拟与预测

在熔融 K₂CO₃ 中掺杂不同比例、不同粒径的 SiO₂ 颗粒,其 1200K-1600K 的热导率变化如图 10 所示。从图中可以看出,添加 SiO₂ 纳米颗粒的熔融盐基纳米流体的热导率值要高于基盐的热导率值。粒径为 1nm 时,随着 SiO₂ 纳米颗粒掺杂比例的提升,熔融盐基纳米流体的热导率递增, SiO₂ 纳米颗粒掺杂比例 1wt%、2wt%和 3wt%的纳米流体相较于基盐热导率提升幅度分别为 7.88%、11.16%和 14.31%。当掺杂质量分数为 2wt%时,纳米颗粒粒径为 1.5nm 的熔融盐基纳米流体的热导率值要高于同质量分数,粒径为 1nm 的熔融盐基纳米流体的热导率。

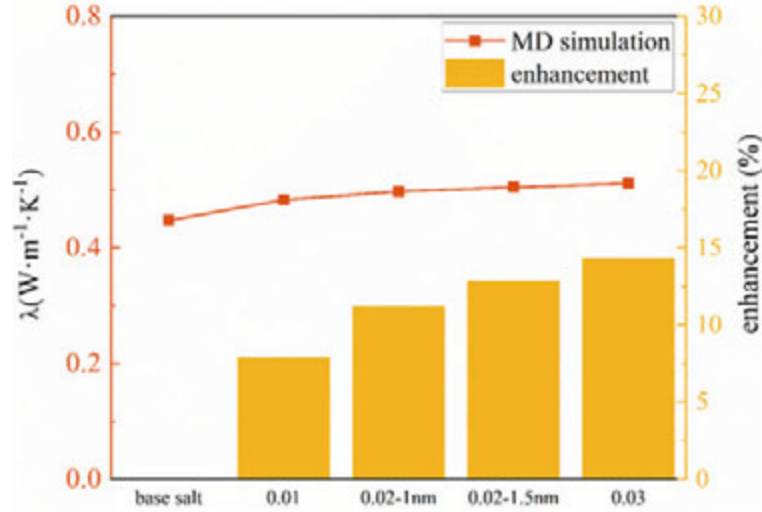


图 10 不同粒径和掺杂比例的熔融盐基纳米流体的热导率

3.2.2 从 VDOS 分析热导率

Vibration density of states (VDOS) 是研究纳米流体热导率的一种常用的技术。熔融盐的 VDOS 表现了其振动随频率的分布，与其运动状态相关。因此，该方法可以用于研究熔融盐基纳米流体热传导机理。采用傅里叶变换方法，由速度自相关函数 (VACF) 计算出熔融盐基纳米流体的 VDOS^[32]。

$$\gamma(t) = \frac{\langle \sum_i v_i(0) \cdot v_i(t) \rangle}{\langle \sum_i v_i(0) \cdot v_i(0) \rangle} \quad (17)$$

$$\text{VDOS}(\omega) = \int \gamma(t) \exp(2\pi\omega t) dt \quad (18)$$

式中， i 为原子， $\gamma(t)$ 为质心相对于时间 t 的速度， $\gamma(0)$ 为原子在初始时刻的速度。 ω 为原子的振动频率。

从图 11(a) 中可以看出，1200K, 1wt% 纳米流体各组分的 VDOS 主要分布在 0-20, 30-50THz 的低中频段^[33]，极大值在 1.5THz、3THz 和 46THz 处，在 1.5THz、3THz 处的峰值由 K 和 C 原子主导，在 46THz 处的峰值由 C 原子主导。重叠度 $\delta = \int H(\omega) d\omega$ 可以用来定量的描述声子模量的重叠程度，其中， $H(\omega)$ 为频率 ω 时 VDOS 归一化交点的高度。SiO₂ 与基液的 VDOS 曲线重叠度为 0.7，曲线重叠较好，这表明熔融盐基液与纳米 SiO₂ 之间的界面热输运较好。

图 11(b) 为基盐 and 不同粒径、不同掺杂比例的熔融盐基纳米流体的基液 VDOS 曲线，从图中可以看出，添加纳米颗粒对 K₂CO₃ 的 VDOS 有一定影响，但是由于纳米颗粒的掺杂比例过小，VDOS 的变化相对较小。放大 1.5THz 处的峰值可以看出，当纳米颗粒为 1nm 时，随着纳米颗粒掺杂比例的增大，其峰值随之增大且向更低的频率偏移，这使原子振动频率更低，与周围粒子碰撞不频繁，振动状态能够良好的传递给相邻原子，进而热导率增加。当掺杂比例为 2wt% 时，1.5nm 粒径的熔融盐基纳米流体在 1.5THz 处的 VDOS 峰值高于 1nm 粒径的熔融盐基纳米流体的 VDOS 峰值，且峰值向低频移动。相同质量分数时，粒径增大，VDOS 曲线向低频移动，低频峰值增大，使热导率增大。

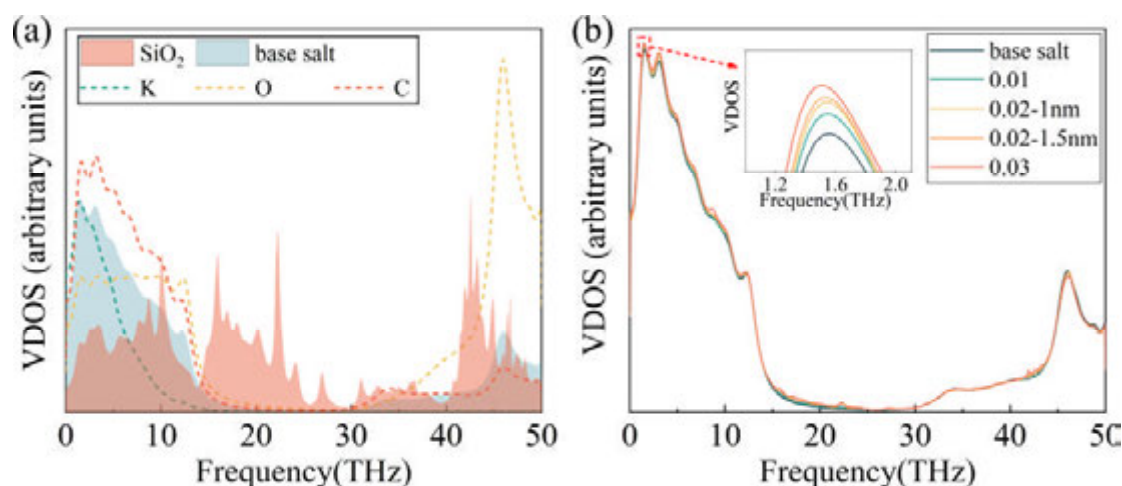


图 11 (a)1200K,1wt%纳米流体各组分的 VDOS 曲线 (b)1200K 不同粒径和掺杂比例的熔融盐基纳米流体的基液 VDOS 曲线

4 结论

本文采用由 BMH 势参数计算得到的 Buckingham 势参数来描述 K_2CO_3 熔融盐内部的相互作用，验证了该势函数计算 K_2CO_3 熔融盐热导率和比热容的准确性，也证明了 K_2CO_3 熔融盐的热物性模拟结果相比于 BMH 势更接近于实验值。随后，本文采用 Buckingham 势对 K_2CO_3 熔融盐中掺杂不同粒径、不同质量分数 SiO_2 纳米颗粒体系的比热容和热导率进行模拟分析。此外，还分析了纳米颗粒掺入引起热物性增强的原因，总结如下：

(1) 纳米颗粒粒径为 1nm 时，随着 SiO_2 掺杂比例的增加，熔融盐比热容先增大后减小，在 1wt% 时达到最大值；质量分数为 2wt% 时， SiO_2 粒径为 1.5nm 的纳米流体的比热容要小于 SiO_2 粒径为 1nm 纳米流体的比热容。分析了纳米流体体系的能量和数密度，得出结论，熔融盐基纳米流体比热容增加可能与纳米流体体系能量变化和纳米颗粒周围形成的“压缩层”有关。

(2) 纳米颗粒粒径为 1nm 时，随着 SiO_2 掺杂比例的增加，熔融盐热导率增大；质量为 2wt% 时， SiO_2 粒径为 1.5nm 的纳米流体的热导率大于 SiO_2 粒径为 1nm 纳米流体的热导率。从 VDOS 分析得，纳米颗粒的加入使 VDOS 曲线低频峰值增大，振动状态能够良好的传递给相邻原子，进而使热导率增加。

参考文献

- [1] Merchán R P, Santos M J, Medina A, et al. High temperature central tower plants for concentrated solar power: 2021 overview[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2022, 155: 111828.
- [2] Achkari O, El Fadar A. Latest developments on TES and CSP technologies - Energy and environmental issues, applications and research trends[J]. Applied Thermal Engineering. 2020, 167: 114806.
- [3] Xian L, Chen L, Tian H, et al. Enhanced thermal energy storage performance of molten salt for the next generation concentrated solar power plants by SiO_2 nanoparticles: A molecular dynamics study[J]. Applied Energy. 2022, 323: 119555.
- [4] Roper R, Harkema M, Sabharwall P, et al. Molten salt for advanced energy applications: A review[J]. Annals of Nuclear Energy. 2022, 169: 108924.
- [5] 李昭, 文卜, 陈豪志, 等. 高温熔融盐基纳米流体的研究现状及进展[J]. 中国电机工程

学报. 2021, 41(06): 2168-2187.

[6] Wu Y, Ren N, Wang T, et al. Experimental study on optimized composition of mixed carbonate salt for sensible heat storage in solar thermal power plant[J]. Solar Energy. 2011, 85(9): 1957-1966.

[7] Jo B, Banerjee D. Thermal properties measurement of binary carbonate salt mixtures for concentrating solar power plants[J]. Journal of Renewable and Sustainable Energy. 2015, 7(3): 33121.

[8] Yang X, Jiang W, Ji C, et al. Experimental study on heat storage and corrosion properties of ternary carbonate salt-based ZnO nanofluids for solar thermal energy storage[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2022, 147(23): 13935-13947.

[9] Li Z, Cui L, Li B, et al. Mechanism exploration of the enhancement of thermal energy storage in molten salt nanofluid[J]. Physical Chemistry Chemical Physics. 2021, 23(23): 13181-13189.

[10] 刘洁, 刘万强, 孙林萍, 等. 温度对有机物传热影响的分子动力学模拟及微观机理研究[J]. 原子与分子物理学报. 2023, 40(03): 69-78.

[11] Wang X, Ramírez-Hinestrosa S, Dobnikar J, et al. The Lennard-Jones potential: when (not) to use it[J]. Physical Chemistry Chemical Physics. 2020, 22(19): 10624-10633.

[12] Fumi F G, Tosi M P. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides—I: The Huggins-Mayer and Pauling forms[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1964, 25(1): 31-43.

[13] Qiao G, Alexiadis A, Ding Y. Simulation study of anomalous thermal properties of molten nitrate salt[J]. Powder Technology. 2017, 314: 660-664.

[14] Qiao G, Lasfargues M, Alexiadis A, et al. Simulation and experimental study of the specific heat capacity of molten salt based nanofluids[J]. Applied Thermal Engineering. 2017, 111: 1517-1522.

[15] Pan G, Ding J, Wang W, et al. Molecular Simulations of the Thermal and Transport Properties of Molten Alkali Carbonates[J]. Energy Procedia. 2017, 105: 4377-4382.

[16] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger et al, LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales[J], Computer Physics Communications, 2022, 271 :108171.

[17] N. Galamba, C. N. D. Castro, Molecular Dynamics Simulation of the Shear Viscosity of Molten Alkali Halides[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004,108: 3658-62.

[18] Lv X, Dong A, Dai Y, et al. Temperature and concentration dependence of the physical properties and local structures of molten NaCl-KCl-LiCl mixtures[J]. Journal of Molecular Liquids. 2017, 229: 330-338.

[19] Yang H, Cao B. Effects and correction of angular momentum non-conservation in RNEMD for calculating thermal conductivity[J]. Computational Materials Science. 2020, 183: 109753.

[20] Pathria R K, Beale P D. 3 - The canonical ensemble[M]. Statistical Mechanics (Fourth Edition), Pathria R K, Beale P D, Academic Press, 2022, 39-91.

[21] Dincer I, Ezan M. Heat Storage: A Unique Solution For Energy Systems[M]. 2018.

[22] Jones A B J A. Single-Phase Systems[M]. Advanced Engineering Thermodynamics, 2016, 140-194.

[23] Lantelme F, Turq P, Quentrec B, et al. Application of the molecular dynamics method to a liquid system with long range forces (Molten NaCl)[J]. Molecular Physics. 1974, 28(6): 1537-1549.

[24] Tissen J T W M, Janssen G J M, Eerden P V D. Molecular dynamics simulation of binary mixtures of molten alkali carbonates[J]. Molecular Physics. 1994, 82(1): 101-111.

- [25] Otsubo S, Nagasaka Y, Nagashima A. Experimental study on the forced rayleigh scattering method using CO₂ laser (3rd Report, Measurement of molten single carbonates and their binary and ternary mixtures)[J]. Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu, B Hen/Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part B. 1998, 64(619): 806-813.
- [26] Ding J, Du L, Pan G, et al. Molecular dynamics simulations of the local structures and thermodynamic properties on molten alkali carbonate K₂CO₃[J]. Applied Energy. 2018, 220: 536-544.
- [27] Ding J, Pan G, Du L, et al. Molecular dynamics simulations of the local structures and transport properties of Na₂CO₃ and K₂CO₃[J]. Applied Energy. 2018, 227: 555-563.
- [28] Gheribi A E, Torres J A, Chartrand P. Recommended values for the thermal conductivity of molten salts between the melting and boiling points[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2014, 126: 11-25.
- [29] Tissen J T W M, Janssen G J M. Molecular-dynamics simulation of molten alkali carbonates[J]. Molecular Physics. 1990, 71(2): 413-426.
- [30] Buongiorno J. Convective Transport in Nanofluids[J]. Journal of Heat Transfer. 2005, 128(3): 240-250.
- [31] Li L, Zhang Y, Ma H, et al. Molecular dynamics simulation of effect of liquid layering around the nanoparticle on the enhanced thermal conductivity of nanofluids[J]. Journal of Nanoparticle Research. 2010, 12(3): 811-821.
- [32] Cao B, Zou J, Hu G, et al. Enhanced thermal transport across multilayer graphene and water by interlayer functionalization[J]. Applied Physics Letters. 2018, 112(4): 41603.
- [33] Yang X, Wang X, Wang W, et al. Atomic-scale insights into interface thermal resistance between epoxy and boron nitride in nanocomposites[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer. 2020, 159: 120105.

含间隔梯度目数丝网毛细芯结构脉动热管 传热性能研究

王皓琛, 迭恺, 赵培尧, 郝婷婷*, 温荣福, 马学虎

(大连理工大学化工学院化学工程系, 大连 116024)

(Email: haotingting224@dlut.edu.cn)

摘要: 本文在板式脉动热管中引入丝网毛细芯结构, 借助梯度目数丝网的烟囱结构和超强的毛细抽吸能力强化蒸发段汽化和补液, 同时利用毛细芯的间隔布置提供不平衡压差, 促进液弹在相邻管路间流动。竖直放置时, 丝网毛细芯促进蒸发段工质汽化, 驱动力更强, 流型转变迅速, 间隔全段覆盖样品启动功率至少降低 40W, 蒸发段壁温降低 9.9℃, 热阻仅为 0.098℃/W, 优化率达 27%。水平放置时, 丝网毛细芯持续为蒸发段补液, 间隔半段样品顺利启动, 蒸发段壁温降低 25℃, 热阻优化率达 34%。间隔丝网毛细芯的引入为解决脉动热管启动难和受重力影响大的问题提供了新思路。

关键词: 板式脉动热管, 丝网毛细芯, 流型, 传热性能, 结构设计

0 前言

随着科技的发展, 元器件局部热流密度正在逐步攀升, 随之而来的是使用寿命降低、性能下降、能源转化率低等诸多问题。据报道, 目前刀片式服务器的单片 CPU 峰值热流密度高达 80~200 W/cm², 温度每升高 10℃, 其可靠性就下降 50%^[1]。解决高通量散热问题已经迫在眉睫。

脉动热管作为一种耦合汽液相变潜热传热和微细通道内液弹振荡显热传热的新型散热设备^[2], 一经推出就受到了广泛的关注。其具有超高的热导率、依靠汽液相变产生压差实现工质的自驱动、结构简单、造价低廉等诸多优良特性, 因而被广泛应用于电池热管理、太空散热等领域^[3-5]。脉动热管的性能影响因素众多, 如工质物性、使用工况等^[6-8], 其中不对称结构设计将极大影响脉动热管的传热性能。不对称结构引发的不对称力(毛细压力、蒸汽压力等)能够促进工质在相邻管道间流动, 同时对流型进行规整, 减少液弹动量的损失, 带走更多的热量。Gi 等^[9]设计了 5 弯管双直径通道的硅基板式脉动热管, 传热实验结果表明双直径通道硅基板式脉动热管能够在水平状态下稳定运行, 当直径差产生的毛细压力大于所带来的粘性压降时, 传热性能不受摆放方式的影响。李^[10]在间隔变径通道管壁上雕刻出齿距为 2mm 的凹槽, 形成了周期性渐缩渐扩结构。与均一性热管均匀对称的汽液相界面不同, 渐缩渐扩结构导致汽液相界面明显波动, 增强了局部扰动, 同时毛细压力的差异导致液弹速度升高, 热阻最多降低了 32%。

随着对脉动热管的研究的深入, 脉动热管蒸发段补液不及时导致烧干的问题也愈发凸显, 研究人员考虑将常规热管的毛细芯结构引入脉动热管中。Qu 等^[11]在平板脉动热管上烧结一层泡沫铜, 引入了更多的核化位点强化了蒸发段的沸腾, 启动功率明显降低, 但更早出现了烧干现象。相比于泡沫铜、烧结铜粉等, 商用铜网造价低廉, 烧结时更灵活, 易于调整孔隙^[12-14]。利用混合目数丝网烧结形成含 V 形通道的复合毛细芯能够进一步强化沸腾换热。Zhang 等^[15]使用 3 层 100 目铜网在上, 3 层 300 目铜网在下烧结形成了含 V 形通道的梯度复合表

面,临界热流密度(CHF)和换热系数(HTC)分别为 $300\text{W}/\text{cm}^2$ 和 $34.52\text{W}/(\text{cm}^2\cdot\text{K})$,相比于平坦表面分别提升了 313%和 811%。

本文使用商用 150 目和 300 目丝网烧结制备厚度约为 0.5mm 的梯度目数毛细芯。该毛细芯布置在蒸发段能提供更多的核化位点促进汽泡产生,同时内部含有渐扩的 V 形通道促进汽泡脱离,从而增强蒸发段的沸腾。蒸发段的汽化主要发生在薄液膜区,毛细芯的引入能极大提高薄液膜的有效热导率。同时间隔布置毛细芯,利用蒸汽压的不平衡推动液弹跨管流动,解决启动难和受重力影响大的问题。

1 实验系统

1.1 实验系统及数据处理

脉动热管整体实验装置如图 1 所示。脉动热管实验系统主要由板式脉动热管、加热系统、冷却系统、温度采集系统以及可视化图像采集系统五个部分组成。加热方式为垂直底部加热模式,加热系统由直流电源(WFDC-60V/60A)连接四根 $48\text{V}100\text{W}$ 加热棒,通过紫铜加热块进行热量输入。冷却系统由恒温循环水浴(DFY-10/25)连接铝冷块组成,水浴进口温度设定为 15°C ,设定流量为 $5\text{L}/\text{min}$ 。本文所使用的脉动热管为紫铜板式脉动热管。弯管数为 6 弯管。通道的横截面形状为 $3\times 3\text{mm}^2$ 的正方形。脉动热管的传热长度为 107mm ,其中蒸发段,绝热段和冷凝段的长度分别为 34, 33 和 40mm 。实验前使用真空等离子体清洗机(GD-10RF)去除铜板表面杂质。使用真空泵(Maxima C Plus)对脉动热管进行抽真空,压力表(901P Loadlock vacuum transducer)测量脉动热管内的压力,脉动热管内气压为 100Pa 。脉动热管的工质使用水,根据之前的研究,总充液率选择了 $65\pm 5\%$ 。脉动热管的盖板为透明的聚碳酸酯板,紫铜板脉动热管和透明盖板之间通过硅胶垫圈进行密封。紫铜板在蒸发段、绝热段和冷凝段的侧边分别按需设计了 4 个直径 1.5mm ,深 12.5mm 的测温孔,布置铜-康铜热电偶,以测定不同加热功率下脉动热管温度的变化,温度测量温差为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。数据采集系统(NI SCXI-1000)与电脑连接以记录脉动热管各部分温度的变化,热电偶编号如图所示。

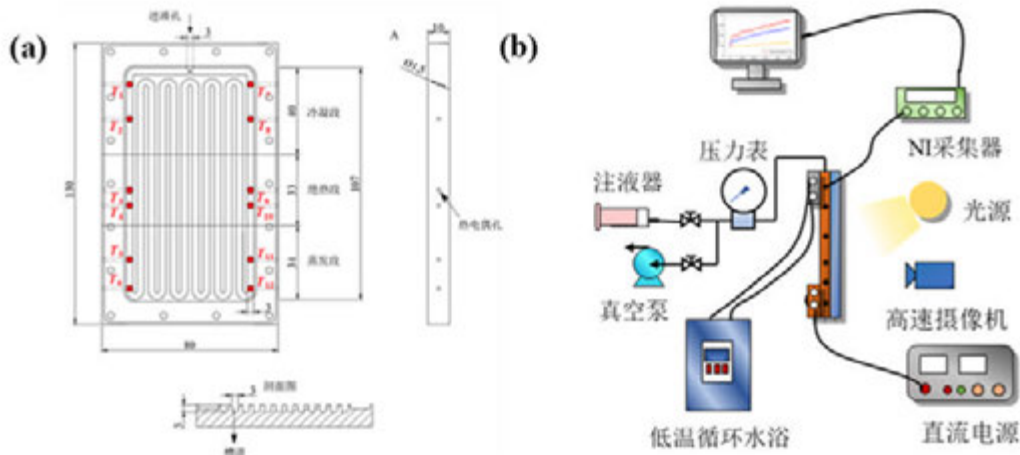


图 1 实验装置及流程:

(a) 基础紫铜脉动热管设计; (b) 实验装置流程;

通过调节直流电源的输出电压和电流调节脉动热管的输入功率,初始的加热功率为 100W ,按照 $40\text{W}/20\text{min}$ 的增量调节加热功率,最高加热功率为 380W 。每次调节加热功率后,脉动热管首先运行 10 分钟以达到稳态运行阶段,此时脉动热管各段的温度基本保持稳定,液弹运行规律可循。

本文主要采用板式脉动热管的整体热阻 R 来表示其传热性能的优劣。该系统中加热系统外套有聚四氟乙烯保温块, 因此加热棒内传热可近似按傅里叶一维轴向稳态导热处理。加热棒上每一测温点都由 NI 数据采集系统记录多组数据, 求其平均值。热阻 R 的计算公式如下:

$$R = \frac{\overline{T_e} - \overline{T_c}}{Q_e} \quad (1)$$

其中 $\overline{T_e}$ 为脉动热管加热段的平均温度, $\overline{T_c}$ 为脉动热管冷凝段的平均温度, 计算公式为:

$$\overline{T_e} = \frac{\sum_{i=1}^4 T_{e,i}}{4} \quad (2)$$

$$\overline{T_c} = \frac{\sum_{i=1}^4 T_{c,i}}{4} \quad (3)$$

以 Q_e 为输入功率, $Q_e = U \times I$, 其中 U 和 I 分别为直流电源输出的电压和电流。直流电源的最大输出电压和电流分别为 60 V 和 60 A, 测量精度分别为 0.15 V 和 0.015 A。当加热功率为 100 W 时, 输出电压为 23.9 V, 电流为 4.2 A, 则蒸发段输入功率 Q_e 的相对不确定度为:

$$\frac{\delta Q_e}{Q_e} = \sqrt{\left(\frac{\delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\delta I}{I}\right)^2} = 0.72\% \quad (4)$$

在 100 W 的输入功率下, 蒸发段和冷凝段之间的最小温差为 20 °C, 则计算得到传热热阻的相对不确定度为:

$$\frac{\delta R}{R} = \sqrt{\left(\frac{\delta T_e}{T_e - T_c}\right)^2 + \left(\frac{\delta T_c}{T_e - T_c}\right)^2 + \left(\frac{\delta Q_e}{Q_e}\right)^2} = 1.0\% \quad (5)$$

1.2 含丝网毛细芯脉动热管

本文使用商用 150 目和 300 目铜丝网作为烧结梯度目数丝网毛细芯的原材料。实验前, 先将裁剪好的丝网和板式脉动热管用丙酮和乙醇超声洗净, 以去除表面残留的油污。使用石墨模具按照 3 层 150 目在上, 3 层 300 目在下的顺序将 6 层铜网紧紧地压在板式脉动热管通道底部。之后将其放入真空烧结炉中于 6.9×10^{-9} Pa 的低压下, 960 °C 真空热处理 40 min。热处理后的丝网毛细芯表面呈现超亲水性, 能够对水快速抽吸。本文使用的毛细芯长度有三种, 分别为 9 cm (能够覆盖直通道绝大部分)、4.5 cm (覆盖蒸发段及部分冷凝段直通道) 以及 3 cm (单纯覆盖蒸发段直通道)。按照毛细芯长度及布置位置不同烧结制备了四种含丝网毛细芯板式脉动热管, 分别命名为全段覆盖、间隔全段覆盖、间隔半段覆盖、间隔蒸发段覆盖。实际情况如图 2 所示。

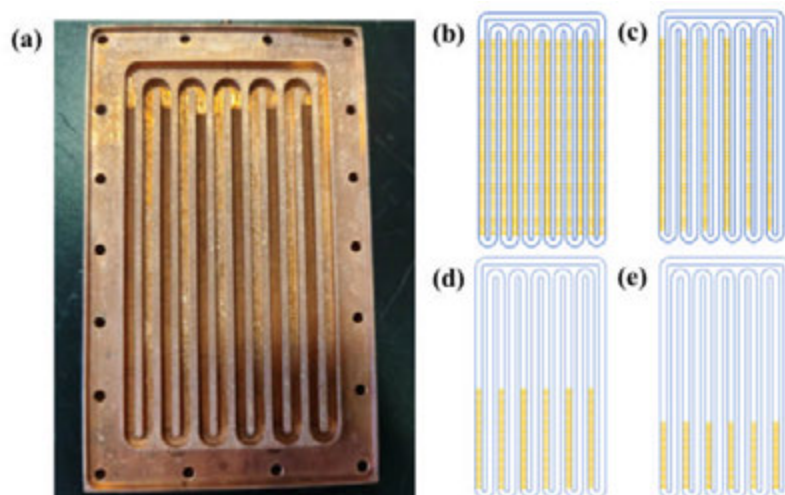


图 2 含丝网毛细芯板式脉动热管

(a) 间隔全段覆盖实物图；(b) 全段覆盖示意图；(c) 间隔全段覆盖示意图；
(d) 间隔半段覆盖示意图；(e) 间隔蒸发段覆盖示意图

2 实验结果与讨论

2.1 竖直放置时含丝网毛细芯脉动热管传热性能

竖直放置时脉动热管启动前近似可以看成为导热和泡状流阶段，如图 3(a)所示，引入丝网毛细芯的板式脉动热管在输入功率为 100 W 时，蒸发段壁温就已经产生轻微波动，这是由于泡状流引起了液弹的轻微位移。140 W 时，含丝网毛细芯脉动热管蒸发段壁温波动明显，此时脉动热管正式启动，管内流型已经转变为弹状流。反观未处理对照脉动热管，直到 180 W 壁温才有轻微起伏，说明丝网毛细芯的引入能够降低最少 40 W 的启动功率。这一点同样可以依靠热阻变化来证明，如图 3(c)所示，引入丝网毛细芯的样品热阻降低趋势的转折点发生在 140 W，而对照样品则处于 180 W。

正式启动后，丝网毛细芯覆盖的脉动热管与对照样品之间的差距进一步拉大，这主要是由于梯度目数丝网毛细芯带来的更多核化位点和 V 形通道。核化位点能够促进气泡形成，V 形通道能够限制气泡生长，促进气泡脱离，从而更快地暴露过热壁面。因此，丝网毛细芯的引入能够有效促进蒸发段的沸腾和蒸发，从而产生更大的驱动力。间隔布置毛细芯的三个样品性能相差不大，其中间隔全段覆盖样品表现最为优异。最高加热功率 380 W 时，其蒸发段温度从对照样品的 80.2℃降至 70.3℃，有效抑制了蒸发段壁面的温升。热阻方面，在 260 W 时相对于对照样品降低了 27.3%，启动后的其他功率也基本维持在 25%以上，另外的两个间隔覆盖样品传热性能优化率也基本维持在 20%以上。间隔全段覆盖样品相较于其他间隔布置样品的优势在于毛细芯长度更长，高功率下绝热段温度不断升高，相当于蒸发段的生长，更长的毛细芯能够更好地利用这些热量。全段覆盖样品的表现不尽人意，这主要是由于所有通道都覆盖了长丝网，趋近于同质化，毛细芯产生的高压蒸汽无法转换成为有效的驱动力，动量损耗过大，汽塞将液弹隔绝，出现烧干。因此，提供相邻管间不平衡力的间隔排布是最优选择。

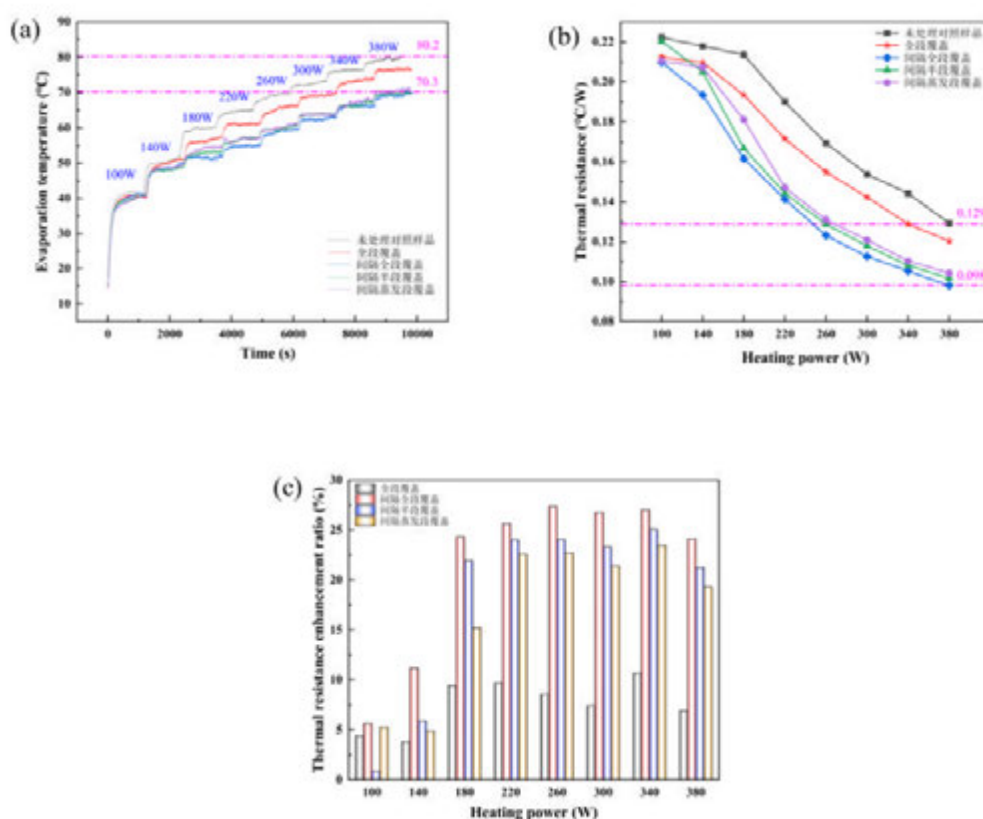


图3 竖直放置时含丝网毛细芯脉动热管传热性能图：

(a) 蒸发段壁温；(b) 热阻-加热功率；(c) 传热性能优化率

2.2 水平放置时含丝网毛细芯脉动热管传热性能

脉动热管水平放置时由于缺乏重力的补液效果，汽化带来的驱动力不足，启动困难，引入丝网毛细芯能够有效改善这一情况。前期较低功率时，工质水汽化产生的蒸汽不像竖直放置时形成气泡沿通道上升，而是在通道上表面冷凝，同时蒸发段产生汽腔并不断扩大，这样不断汽化冷凝形成了前期的平衡。当加热功率不断被增加，壁面温度上升，汽腔内部压力逐渐积累，当达到某一极限时，突破液塞的束缚，贯穿液塞，形成半循环流乃至循环流，跳过了泡状流和弹状流。但是，这种运行状况一般只能维持一段时间，之后脉动热管趋于停滞，重新回归到蒸发段蒸发冷凝的相对平衡的阶段，等待下一次重新启动，总体运行状态为间歇振荡。

由图4可知，对照样品由于缺乏补液并未启动，热阻维持在 $0.21^{\circ}\text{C}/\text{W}$ 以上，其蒸发段壁温几乎稳步上升直至 380 W 时的最高 113.1°C ，期间壁温偶有下降，这主要是由于蒸发段汽腔压力增大推动液弹轻微位移。间隔全段覆盖样品的性能不像竖直放置时处于最佳，其壁温波动异常剧烈，这是因为水平放置时缺少重力补液，丝网毛细芯带来的流动阻力成为关键控制项，液弹流通困难引起壁温的大幅波动。而丝网毛细芯的长度也并不是越短越好，蒸发段间隔覆盖的传热性能与间隔全段覆盖类似，表现不佳。其壁温在 380 W 时有三次大幅度下降，其余处于相对平整略呈上升的趋势，这说明20分钟内该样品仅启动运行3次，停滞周期过长。在65%这种中高充液率下，汽塞相对较长，大功率时汽塞进一步生长，当蒸发段都处于汽塞覆盖时，毛细芯无法与液桥接触，毛细抽吸作用失效，难以调控促进板式脉动热管的启动。处于适宜长度的间隔半段覆盖样品性能最佳，其蒸发段壁温从 260 W 启动到 380 W 结束仅增加了 15.5°C ，最高温度 88.1°C 相比对照样品降低了 25°C ，并且在高加热功率下

壁温波动不大,说明其甚至没有明显的停滞期,运行稳定。热阻方面,间隔半段覆盖样品在 380 W 时仅为 $0.144^{\circ}\text{C}/\text{W}$, 传热性能优化率达到了 34%。全段覆盖样品的壁温和热阻并没有明显的变化趋势,证明其没有启动,相邻管道间的无差异性和过长的丝网毛细芯导致了其恶劣的传热性能。

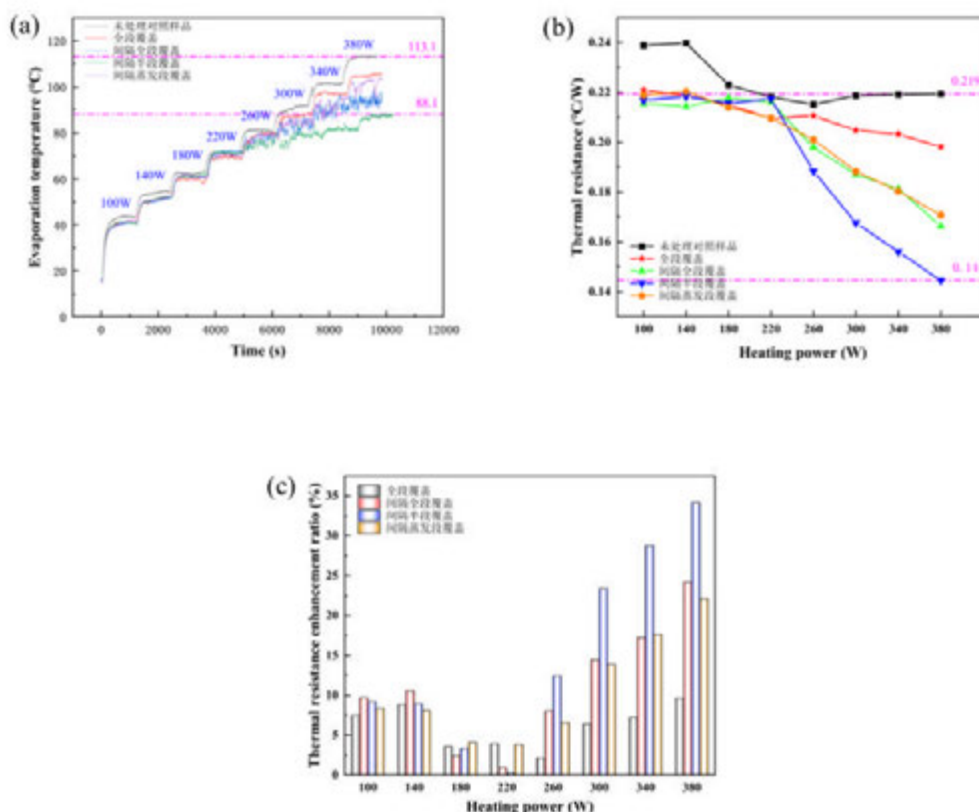


图 4 水平放置时含丝网毛细芯脉动热管传热性能图:

(a) 蒸发段壁温; (b) 热阻-加热功率; (c) 传热性能优化率

3 结 论

在脉动热管中引入丝网毛细芯能够极大地强化其传热性能,但是要注意间隔布置以及选取毛细芯的合适长度。竖直放置时,引入间隔丝网毛细芯后,启动功率降低至少 40 W,间隔全段覆盖样品的蒸发段壁温最高仅为 70.3°C , 降低了 9.9°C , 热阻仅为 $0.098^{\circ}\text{C}/\text{W}$, 最高优化率高达 27%。水平放置时,间隔丝网毛细芯能够利用毛细抽吸进行补液,使六弯管板式脉动热管成功启动。间隔半段覆盖样品性能最佳,其蒸发段壁温从启动到结束的 120 W 里仅增加了 15.5°C , 最高温度 88.1°C 相比对照样品降低了 25°C , 同时无明显停滞期,运行稳定。热阻方面,间隔半段覆盖样品在 380W 时仅为 $0.144^{\circ}\text{C}/\text{W}$, 优化率达到了 34%。间隔丝网毛细芯能够有效促进六弯管板式脉动热管的启动,极大地削弱重力的影响。

参考文献

- [1] ASIM M, SIDDIQUI F R. Hybrid nanofluids—next-generation fluids for spray-cooling-based thermal management of high-heat-flux devices [J]. Nanomaterials, 2022, 12(3): 507.
- [2] HAO T, MA X, LAN Z, et al. Effects of hydrophilic surface on heat transfer performance and oscillating motion for an oscillating heat pipe [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014,

72: 50-65.

- [3] BASTAKOTI D, ZHANG H, CAI W, et al. An experimental investigation of thermal performance of pulsating heat pipe with alcohols and surfactant solutions [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 117: 1032-40.
- [4] YOON A, KIM S J. Characteristics of oscillating flow in a micro pulsating heat pipe: Fundamental-mode oscillation [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 109: 242-53.
- [5] MANGINI D, MAMELI M, GEORGOULAS A, et al. A pulsating heat pipe for space applications: Ground and microgravity experiments [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2015, 95: 53-63.
- [6] CUI X, QIU Z, WENG J, et al. Heat transfer performance of closed loop pulsating heat pipes with methanol-based binary mixtures [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2016, 76: 253-63.
- [7] WANG H, QU J, PENG Y, et al. Heat transfer performance of a novel tubular oscillating heat pipe with sintered copper particles inside flat-plate evaporator and high-power LED heat sink application [J]. Energy Conversion and Management, 2019, 189: 215-22.
- [8] YIN D, RAJAB H, MA H B. Theoretical analysis of maximum filling ratio in an oscillating heat pipe [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 74: 353-7.
- [9] KWON G H, KIM S J. Experimental investigation on the thermal performance of a micro pulsating heat pipe with a dual-diameter channel [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 89: 817-28.
- [10] 李楠. 通道结构对脉动热管传热性能的影响研究 [D]. 大连理工大学, 2015.
- [11] QU J, SUN Q, WANG H, et al. Performance characteristics of flat-plate oscillating heat pipe with porous metal-foam wicks [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 137: 20-30.
- [12] HUANG G, LI W, ZHONG G, et al. Optimizing L-shaped heat pipes with partially-hybrid mesh-groove wicking structures [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 170: 120926.
- [13] LIU T, YAN W, YANG X, et al. Improving the thermal performance of thin vapor chamber by optimizing screen mesh wick structure [J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2022, 36: 101535.
- [14] HUANG G, LIU W, LUO Y, et al. A new ultra-thin vapor chamber with composite wick for thin electronic products [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2021, 170: 107145.
- [15] ZHANG S, CHEN G, JIANG X, et al. Hierarchical gradient mesh surfaces for superior boiling heat transfer [J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 219: 119513.

硅烯热超构的导热性能分析

周治宏, 王笑月, 赵佳琦, 崔柳*, 魏高升, 杜小泽
(华北电力大学电站能量传递转化与系统教育部重点实验室, 北京 102206)
(Tel: 010-61773958, Email: liucui@ncepu.edu.cn)

摘要: 有别于以声子粒子性为研究对象的传统纳米体系导热性能调控手段, 通过波动性进行人工带隙材料设计有助于实现全频率域内声子的有效调控。本文采用 COMSOL 有限元法研究硅烯热超构的导热性能, 并结合正交试验方法比较不同结构因素对其热导率的影响强弱。研究表明, 纳米侧带导致硅烯纳米带在周期性方向上的热导率明显降低。分析声子色散关系发现, 侧带结构激发了声子波动效应, 使得声子发生局域共振, 抑制热输运。结合正交试验方法发现, 随着侧带宽度的增大, 热超构热导率降幅降低。随着侧带高度和周期性长度变大, 其热导率降幅升高。侧带高度对热输运影响最大, 侧带宽度次之, 周期长度影响最小。本研究为硅基热电材料的设计和优化奠定科学基础。

关键词: 热超构, 硅烯, 热导率, 局域共振, 有限元法

0 前言

随着全球能源的过度开采, 环境问题频发, 能源危机日趋严重, 如何高效利用能源成为研究热点。近年来, 热电转化技术受到国内外广泛关注, 其通过热电材料可直接将热能转换为电能, 实现低品位热能的高效利用^[1]。热电优值可作为量化热电材料转换效率的指标, 其与塞贝克系数、电导率、热导率直接相关^[2]。在电导率不变的条件下, 降低热导率以提高热电材料的热电优值, 具有重要意义。

热超构由基体和共振结构组成, 因其具有极低的热导率和良好的电导率, 被认为是理想的热电材料。有别于引入杂质、界面、粗糙边界等基于声子粒子性调控导热性能, 热超构利用声子波动性实现声子的有效调控^[3, 4]。其特殊的结构将激发声子局域共振, 阻碍声子输运^[5-7]。Giri 等^[8]利用富勒烯作为声子共振体调控单壁碳纳米管热输运, 研究发现, 富勒烯的存在导致碳管热导率降低一个数量级以上。Honarvar 等^[6]和 Hossein 等^[9]构建了具有周期立体柱的三维硅热超构, 利用分子动力学方法研究也发现了热导率降低的现象。Zhang 等^[10]在硅纳米线上布置螺旋侧壁, 发现其热导率明显减小, 且声子透射率随着螺旋周期密度的增加而不断降低。Feng 等^[11]研究发现在 Si 基底中嵌入 Ge 纳米颗粒会引发声子局域共振, 严重阻碍低频声子的传播, 导致热导率大幅降低。Davis 等^[12]利用晶格动力学研究发现, 在硅纳米薄膜上周期性布置柱状微结构会诱发声子局域共振, 在声子色散曲线中出现超平能带, 使得声子群速度大幅减小。Ma 等^[13]在石墨烯纳米带

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 51806064, 52176069, 52090062), 中央高校基本科研业务费 (2023JC001)

两侧周期性布置侧柱来构建热超构,发现其热导率明显降低,而在侧柱处引入同位素后,热超构的热导率因声子共振被破坏而增强。Cui 等^[14]利用分子动力学研究石墨烯热超构在不同方向上的声子传输机制,发现声子局域化和局部共振导致周期方向上热导率降低,而声子边界散射导致非周期方向上热导率降低。目前虽有学者对热超构的导热性能展开探究,但针对其声子波动效应的探索依然缺乏深入认识。此外,热超构热导率的影响因素众多,不同因素的影响力强弱尚未明晰,亟待进一步探讨。

为了从声子波动性角度深入研究硅烯热超构的热输运特性,本文利用 COMSOL 有限元法探究热超构导热性能,计算声子色散关系分析微观热输运机理,明晰共振体结构尺寸变化引起的热物理现象和基本规律,构建硅烯热超构热输运性能的调控机制,为热电材料的设计和 optimization 奠定科学基础。

1 模型及方法

硅烯热超构由两部分结构组成,如图 1 所示。基体为硅烯纳米带,在基体两侧分别附有呈周期性排列的硅烯纳米侧带。基体长(L)为 52 nm,宽(W)为 10.84 nm,厚度为 1 nm;纳米侧带宽(W_p)为 2.16 nm,高(H_p)为 2.17 nm,间距(D_p)为 6.5 nm。由于硅烯热超构可视为由一个最小周期单元(两侧各附有 1 个侧带结构的硅烯短带)沿 x 方向周期性排列构成,模拟中设定 x 方向为周期边界, y 和 z 方向为非周期边界。

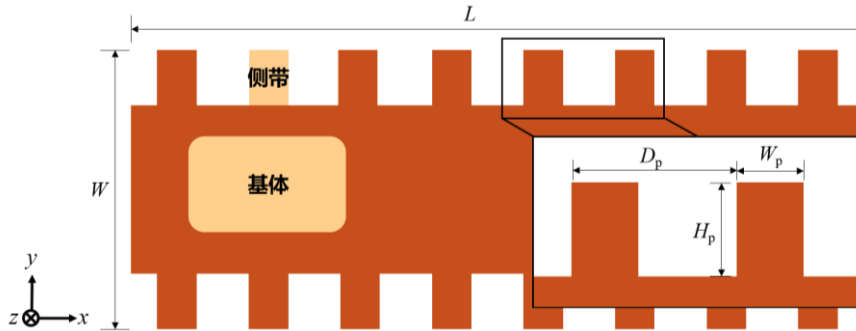


图 1 硅烯热超构的结构示意图

利用 COMSOL 有限元法模拟热超构热导率。首先,在系统沿 x 方向两侧分别设置热源(340 K)及热沉(260 K)且保持两侧恒温,形成温度梯度。待达到稳态后,统计系统的热流及温度分布,基于傅里叶导热定律计算热导率,公式如下^[15]:

$$k_x = - \frac{j_x}{\nabla T} \quad (1)$$

式中, k_x 是指系统沿 x 方向的热导率, j_x 为系统沿 x 方向的热流密度, ∇T 表示沿热流方向的温度梯度。

对硅烯热超构热导率的计算进行网格无关性分析,如图 2 所示。可以发现,随着网格数量的增加,热导率逐渐降低。当网格数增加到 $N=1960$ 后,热导率趋于定值。综合考虑计算速度和计算精度,本文网格数量选取为 1960,以保证计算得到的热导率能够收敛。

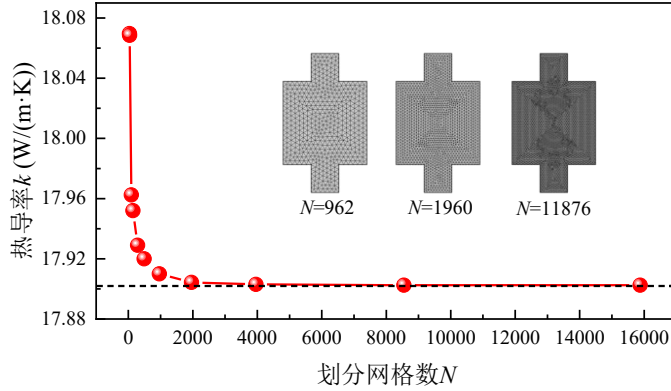


图2 网格数对硅烯热超构热导率的影响

通过固体材料的声波方程和弹性波方程求解硅烯热超构的声子能带关系^[16]。对于各向同性的弹性固体，弹性波传播方程为^[17]:

$$\sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\sum_{l=1}^3 \sum_{k=1}^3 c_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \right) = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (2)$$

式中, c_{ijkl} 为材料弹性常数, ρ 为材料密度, u_i 为位移矢量, t 为时间。

边界条件设置为 Bloch-Floquet 周期性条件。当弹性波在周期结构中传播时, Bloch 条件为^[18]:

$$\kappa(x_0 + r) = \kappa(x_0) e^{i(k \cdot r)} \quad (3)$$

式中, k 为波矢, $e^{i(k \cdot r)}$ 描述声子的运动。

由于硅烯热超构在二维平面上周期排列, 因此可对单个元胞进行计算。对其进行网格划分, 形成有限个由节点连接的单元。此时元胞对应的离散特征方程为^[19]:

$$(K - \omega^2 M)U = 0 \quad (4)$$

式中, K 为刚度矩阵, M 为质量矩阵, U 为位移矩阵。

结合 Bloch 定理可知, 元胞边界上的位移矢量方程为:

$$U(r + a) = e^{i(k \cdot a)} U(r) \quad (5)$$

式中, r 为边界节点的位置矢量, a 为晶格常数矢量。

波矢 k 沿着不可约布里渊区的边界进行扫描, 结合方程(5)利用有限元分析法求解方程(4), 即可得到该结构的声子色散曲线。

2 结果与讨论

2.1 硅烯热超构热导率

图3为模拟计算得到的300 K温度下硅烯纳米带与硅烯热超构的热导率。300 K温度下, 硅烯纳米带热导率为28.30 W/(m·K), 与Liu等^[20]对硅烯的热导率计算结果25-30 W/(m·K)相近。周期长度为6.5 nm的硅烯热超构的热导率为17.91 W/(m·K), 相较于硅烯纳米带下降36.57%。此外, 在周期长度6.5-8.5 nm范围内, 硅烯热超构沿周期方向的热导率随周期长度的增加而减小, 由17.91降至12.98 W/(m·K)。可见, 添加周期性侧带明

显著阻碍硅烯中的热传导，使硅烯热导率降低。在石墨烯热超构中也发现了类似现象。石墨烯热超构的热导率明显低于石墨烯带，且随着周期长度的增加而减小^[14]。

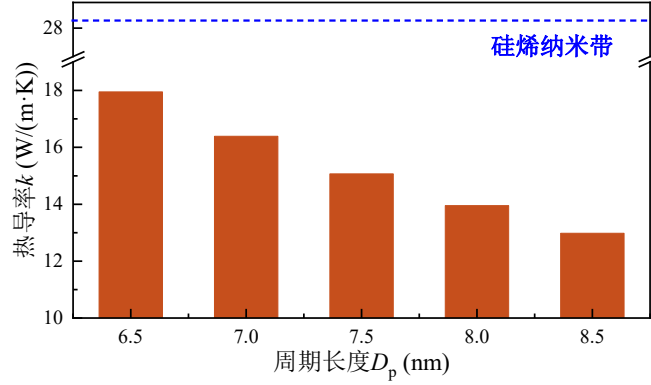


图 3 不同周期长度下硅烯热超构热导率

2.2 声子色散关系

为了揭示硅烯热超构热导率降低的机理，本文计算了声子色散关系。图 4(a)和(b)分别给出了硅烯纳米带和周期长度为 6.5 nm 的热超构在 0-3.2 THz 频率下的声子色散曲线。其中，实线为面内声子色散曲线，虚线为面外声子色散曲线。可以发现，与硅烯纳米带相比，热超构面内和面外声子色散曲线更加平坦。该现象归因于声子局域共振。引入硅烯侧带后，侧带会与基体的声子互相干涉，产生局域共振，导致色散曲线变平，声子群速度降低，阻碍了热量的传递。

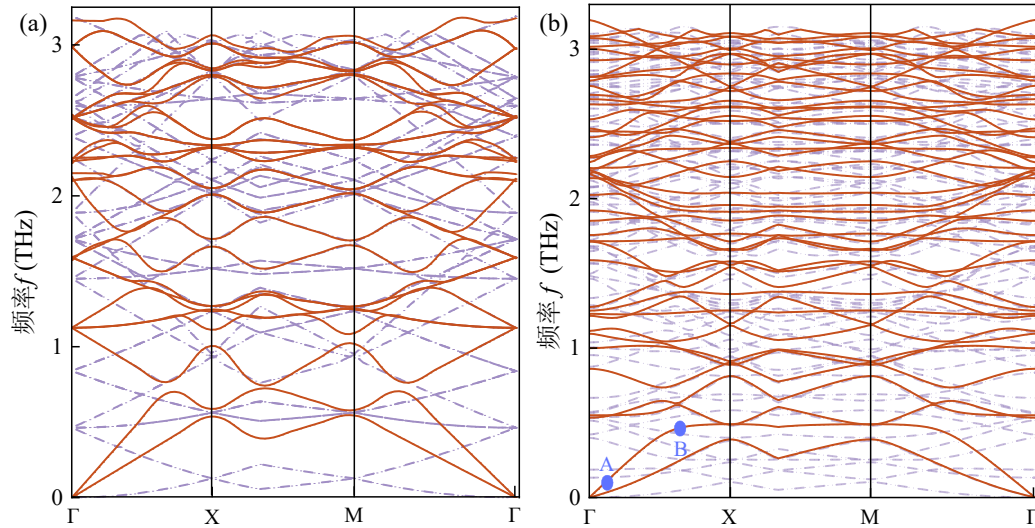


图 4 (a)硅烯纳米带与(b)热超构的声子色散曲线. 实线和虚线分别为面内和面外声子色散曲线

为证明传播模式与共振模式杂化的过程，在硅烯热超构的声子色散曲线中选取 A、B 两种模式（见图 4(b)），将其振动模式可视化，如图 5 所示。图中箭头大小和方向分别表示振动的强度和方向。由图 5(a)中可以看出，对于模式 A 而言，所有原子的振动均沿着热流方向以相同的振幅振动。对于模式 B，侧带原子以及与侧带相连的基体原子均沿着热流方向振动，而大部分基体原子几乎不动。由此可见，振动的原子集中在侧带中，

模式 B 发生了局域共振，原子被局域在侧带位置而无法传播。

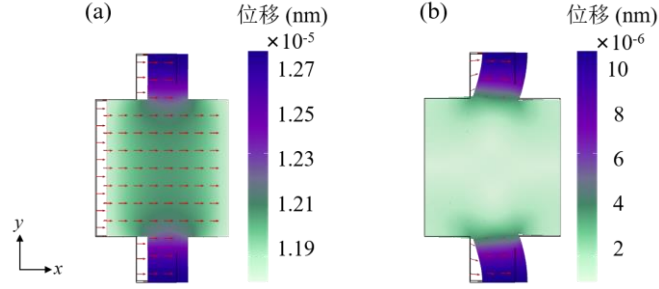


图 5 硅烯热超构的(a)模式 A、(b)模式 B 的振动模式图

2.3 声子传输损失

为了进一步揭示硅烯热超构热运输的机理，本文计算了声子传输损失(Transmission Loss, TL)。声子传输损失是与频率相关的函数，可以衡量材料阻碍热运输的能力，其计算式如下：

$$TL = 20 \times \log_{10} \left(\frac{w_{out}}{w_{in}} \right) \quad (6)$$

式中， w_{out} 为透射能量， w_{in} 为入射能量。

图 6 为 0-5 THz 频率范围内的硅烯热超构的声子传输损失曲线。由于声子传输损失为透射能量与入射能量的比值，所以在某个频段下的 TL 值越低，该材料在此频段的声子传播能量的能力就越弱，即热运输能力越弱。从图 6 可以发现，频率为 0.5 THz 时，硅烯热超构的 TL 值最小，此时声子不易传输；频率为 0.8 THz 时， TL 值最大，声子易传输。

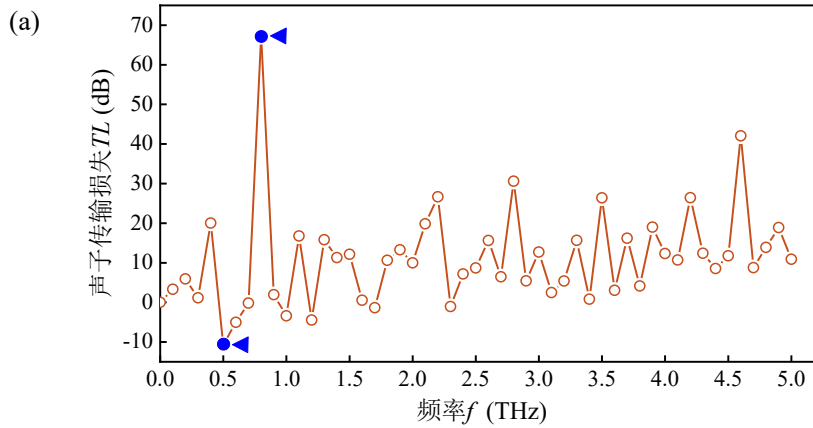


图 6 硅烯纳米热超构的声子传输损失曲线

进一步选取图 6 中频率为 0.5 THz 与 0.8 THz 两处峰值点计算其对应的应力图，判断声子传播情况，结果如图 7(a)和(b)所示。可以看出，0.5 THz 时热超构内各处应力分布不均，高应力集中于热源处，而中部及热沉处应力很小；0.8 THz 时热超构内应力呈较均匀分布，且远大于 0.5 THz 时的应力。由此可见，0.5 THz 声子传输受到极大阻碍，而 0.8 THz 声子可以传播。

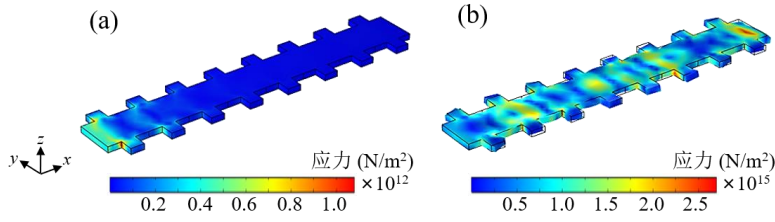


图 7 声子频率为(a)0.5 THz 与(b)0.8 THz 时的硅烯热超构应力图

2.4 结构参数对硅烯热超构热导率的影响

影响硅烯热超构热导率的结构参数众多，为了比较不同结构参数的影响力强弱，本文开展了三因素五水平的正交试验。三因素分别是周期长度、侧带高度以及侧带宽度，五水平基于所建热超构元胞模型选定，每个水平间相隔 0.5 nm。正交试验表如表 1 所示，正交试验结果如表 2 所示。

表 1 正交试验的三因素五水平试验表

因素	水平				
	1	2	3	4	5
周期长度(nm)	6.5	7	7.5	8	8.5
侧带高度(nm)	2.16	2.66	3.16	3.66	4.16
侧带宽度(nm)	2.17	2.67	3.17	3.67	4.17

表 2 硅烯热超构三因素五水平正交试验结果表

试验次数	因素			热导率 (W/(m·K))	降幅 (%)
	周期长度(nm)	侧带宽度(nm)	侧带高度(nm)		
1	1 (6.5)	1(2.16)	1 (2.17)	17.91	36.57
2	1 (6.5)	2(2.66)	2 (2.67)	16.89	40.32
3	1 (6.5)	3(3.16)	3 (3.17)	16.10	43.11
4	1 (6.5)	4(3.66)	4 (3.67)	15.53	45.13
5	1 (6.5)	5(4.16)	5 (4.17)	15.12	46.56
6	2 (7.0)	1(2.16)	2 (2.67)	16.39	42.09
7	2 (7.0)	2(2.66)	3 (3.17)	15.50	45.22
8	2 (7.0)	3(3.16)	4 (3.67)	14.84	47.56
9	2 (7.0)	4(3.66)	5 (4.17)	14.36	49.27
10	2 (7.0)	5(4.16)	1 (2.17)	19.90	29.69
11	3 (7.5)	1(2.16)	3 (3.17)	15.07	46.76
12	3 (7.5)	2(2.66)	4 (3.67)	14.32	49.39
13	3 (7.5)	3(3.16)	5 (4.17)	13.75	51.40
14	3 (7.5)	4(3.66)	1 (2.17)	19.14	32.37
15	3 (7.5)	5(4.16)	2 (2.67)	18.17	35.78
16	4 (8.0)	1(2.16)	4 (3.67)	13.95	50.72
17	4 (8.0)	2(2.66)	5 (4.17)	13.31	52.98
18	4 (8.0)	3(3.16)	1 (2.17)	18.53	34.51
19	4 (8.0)	4(3.66)	2 (2.67)	17.49	38.20
20	4 (8.0)	5(4.16)	3 (3.17)	16.69	41.02
21	5 (8.5)	1(2.16)	5 (4.17)	12.98	54.15
22	5 (8.5)	2(2.66)	1 (2.17)	18.05	36.21
23	5 (8.5)	3(3.16)	2 (2.67)	16.93	40.17
24	5 (8.5)	4(3.66)	3 (3.17)	16.08	43.20
25	5 (8.5)	5(4.16)	4 (3.67)	15.41	45.56

由表 2 发现，不同结构参数下的硅烯热超构热导率均出现一定程度的降幅，平均降幅为 43.11%。对降幅为 43.11%的热超构（周期长度 6.5 nm，侧带高度 3.16 nm，侧带宽度 3.17 nm）进一步计算其声子色散曲线，如图 8 所示。可以发现，在声子色散关系中

频率为 0.45 THz 附近存在一条宽度为 0.15 THz 的带隙，带隙频率范围内的声子不能传播，阻碍热量传递，导致其热导率更低。

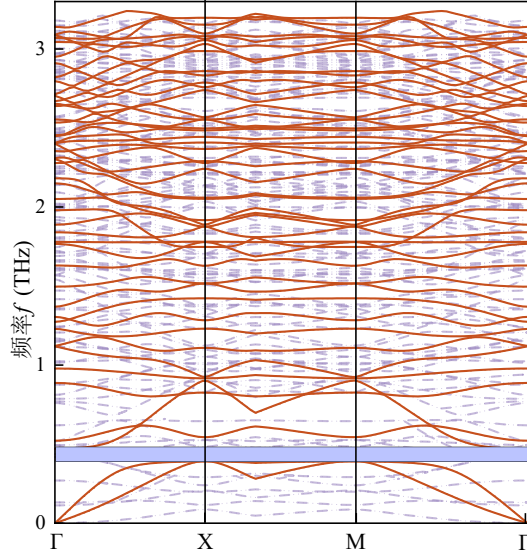


图 8 正交试验中降幅为 43.11% 的硅烯热超构的声子色散曲线。实线和虚线分别为面内和面外声子色散曲线，蓝色阴影为带隙

进一步对数据进行极差分析，结果如图 9 所示。可以发现，随着侧带宽度的增大，热超构热导率降幅降低。随着侧带高度和周期长度变大，热超构热导率降幅升高。此外，极差 R 的大小关系为：侧带高度 > 侧带宽度 > 周期长度。因此，侧带高度对热导率的影响最大，侧带宽度影响次之，而周期长度的影响最小。

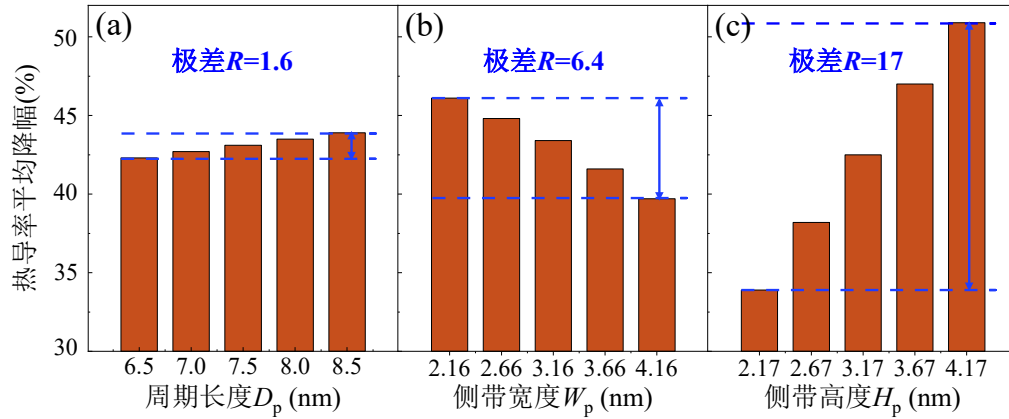


图 9 周期尺寸、侧带宽度与侧带高度对硅烯热超构热导率降幅的影响

3 结论

本文基于有限元方法探究了周期性侧带对硅烯纳米带热导率的影响，并计算声子色散关系揭示微观导热机理，进一步结合正交试验方法，明晰硅烯热超构热运输的有效调控手段。主要结论如下：

- (1) 相较于硅烯纳米带，硅烯热超构的周期方向热导率明显降低，在 300 K 的温度下，

降幅达到 36.57%。在周期长度 6.5-8.5 nm 范围内, 热超构沿周期方向的热导率随周期长度的增加而减小。

- (2) 侧带结构激发了声子波动效应, 使得硅烯热超构内声子发生局域共振, 导致声子色散曲线变平, 且产生带隙, 声子群速度降低, 有效限制了声子输运。
- (3) 随着侧带宽度的增大, 热超构热导率降幅降低。随着侧带高度和周期性长度变大, 热超构热导率降幅升高。侧带高度对热输运影响最大, 侧带宽度次之, 周期长度影响最小。

参考文献

- [1] Garud Kunal Sandip, Seo Jae-Hyeong, Cho Chong-Pyo, et al. Artificial neural network and adaptive neuro-fuzzy interface system modelling to predict thermal performances of thermoelectric generator for waste heat recovery [J]. *Symmetry*, 2020, 12(2): 259.
- [2] 许志建, 徐行. 塞贝克效应与温差发电 [J]. *现代物理知识*, 2004, 16(1): 41-42.
- [3] Hussein Mahmoud I, Tsai Chia - Nien, Honarvar Hossein. Thermal conductivity reduction in a nanophononic metamaterial versus a nanophononic crystal: A review and comparative analysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(8): 1906718.
- [4] Liu Zhengyou, Zhang Xixiang, Mao Yiwei, et al. Locally resonant sonic materials [J]. *Science*, 2000, 289(5485): 1734-1736.
- [5] Maldovan Martin. Phonon wave interference and thermal bandgap materials [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(7): 667-674.
- [6] Honarvar Hossein, Hussein Mahmoud I. Two orders of magnitude reduction in silicon membrane thermal conductivity by resonance hybridizations [J]. *Physical Review B*, 2018, 97(19): 195413.
- [7] Anufriev Roman, Nomura Masahiro. Coherent thermal conduction in silicon nanowires with periodic wings [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(2): 142.
- [8] Giri Ashutosh, Hopkins Patrick E. Giant reduction and tunability of the thermal conductivity of carbon nanotubes through low-frequency resonant modes [J]. *Physical Review B*, 2018, 98(4): 045421.
- [9] Honarvar Hossein, Hussein Mahmoud I. Spectral energy analysis of locally resonant nanophononic metamaterials by molecular simulations [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(8): 081412.
- [10] Zhang Honggang, Sun Bo, Hu Song, et al. Novel phonon resonator based on surface screw thread for suppressing thermal transport of Si nanowires [J]. *Physical Review B*, 2020, 101(20): 205418.
- [11] Feng Lei, Shiga Takuma, Han Haoxue, et al. Phonon-interference resonance effects by nanoparticles embedded in a matrix [J]. *Physical Review B*, 2017, 96(22): 220301.
- [12] Davis Bruce L, Hussein Mahmoud I. Nanophononic metamaterial: Thermal conductivity reduction by local resonance [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(5): 055505.
- [13] Ma Dengke, Wan Xiao, Yang Nuo. Unexpected thermal conductivity enhancement in pillared graphene nanoribbon with isotopic resonance [J]. *Physical Review B*, 2018, 98(24): 245420.
- [14] Cui Liu, Guo Xinwang, Yu Qingsheng, et al. Ultralow and anisotropic thermal conductivity in graphene

- phononic metamaterials [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2022, 196: 123227.
- [15] 王栋. 基于傅里叶定律对热传导的分析 [J]. 科学技术创新, 2019, (13): 45-46.
- [16] 王翌伟, 徐晓美, 林萍. 基于 COMSOL 局域共振声子晶体薄板振动带隙研究 [J]. 噪声与振动控制, 2022, 42(03): 73-79.
- [17] 江卫锋, 殷鸣, 向召伟, et al. 三维金刚石晶格声子晶体超宽频带隙特性研究 [J]. 振动与冲击, 2018, 37(13): 190-194+209.
- [18] 温激鸿, 郁殿龙, 王刚, et al. 薄板状周期栅格结构中弹性波传播特性研究 [J]. 物理学报, 2007, (04): 2298-2304.
- [19] Zhang Hongbo, Chen Jiujiu, Han Xu. Lamb wave band gaps in a homogenous plate with periodic tapered surface [J]. Journal of Applied Physics, 2012, 112(5): 054503.
- [20] Liu Bo, Reddy CD, Jiang Jinwu, et al. Thermal conductivity of silicene nanosheets and the effect of isotopic doping [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014, 47(16): 165301.

电场作用下质子交换膜质子运输的 分子动力学研究

任珂^{1,2}, 刘新健^{1,2}, 饶中浩^{1,2*}

(1 河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300401; 2 河北省热科学与能源清洁利用技术重点实验室,
天津 300401)

(Tel: 022-60435784, Email: 2021101@hebut.edu.cn)

摘要: 本文构建了本征型和无定型 Nafion117 质子交换膜分子动力学模型, 研究了在 300 K 和 353 K 时, 不同电场强度下质子的运输规律。结果表明, 在相同的温度下, 水分子和水合氢离子的扩散系数都随着电场强度的增加而增大; 在相同的电场强度时, 水分子和氢离子的扩散系数都随着温度的升高而增大; 在低电场强度低温环境下, 本征型质子交换膜的质子电导率优于无定型质子交换膜。

关键词: 本征型; 电场作用; 质子交换膜; 质子电导率; 分子动力学模拟

0 前言

质子交换膜燃料电池不仅具有能源转化效率高、环保无污染等优点, 还具有工作温度低、比功率与比能量高等优异特性。在各类质子交换膜中, 美国杜邦公司研究生产的 Nafion 膜因其具有较高的质子传导率、良好的热稳定性和化学稳定性成为目前应用最广泛的一种全氟磺酸质子交换膜^[1]。为了使 Nafion 基质子交换膜具有更高的质子传导率, 可以通过赋予 Nafion 膜分子更高的有序度 (如图 1 所示), 以期水分子和质子提供连续运输通道。此外, 有序排列的 Nafion 分子相较于无序排列具有更高的导热性能, 因此对于进一步提高燃料电池热响应速率也存在潜在的优势。目前, 已有实验研究考虑了赋予 Nafion 分子有序度来改善质子运输特性。Li 等人^[2]采用新型的胶体二氧化硅介孔自组装方法合成了结构对称性可控的高有序周期性介孔 Nafion 膜, 从而使其在低湿度条件下具有较高的质子传导率。Zimudzi 等人^[3]通过采用界面吸附的方法赋予 Nafion 有序度, 通过硅原生氧化物和金基质制备旋铸 Nafion 样品, 提高了其质子传导率。Wang 等人^[4]通过在氧化石墨烯 GO 加入 Nafion, 并采用电场分层的方法赋予 Nafion 有序度, 通过静电逐层沉积 (ELD) 技术将氧化石墨烯有序地整合到 Nafion 基体中。结果表明掺杂石墨烯的 Nafion 膜的离子迁移率高于原始 Nafion 膜, 质子电导率得到提高。Noushin Hasanabadi 等人^[5]通过磁力赋予 Nafion 有序度, 制备了基于 Nafion 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子定向结构的聚电解质膜, 通过将 Nafion 的磺酸盐基团聚集在排列的纳米颗粒周围, 缩短了质子传输的路径, 因而提高了质子传导率。Wang 等人^[6]通过诱导 Nafion 链穿过金属-有机骨架 (MOF) 纳米片孔从而赋予其有序度, 在使质子交换膜结构稳定性得到有效增强的同时, 使得质子交换膜质子传递性能得到改善。Lin 等人^[7]研究了施加的外部电场对 Nafion 膜

基金项目：国家自然科学基金（No.52176092）

质子电导率的影响，研究表明，由于施加垂直电场后，Nafion 膜的离子基团沿膜厚度聚集及磺酸基团在特定方向上连续排列，Nafion 膜呈现出更高的质子电导率。由此可知，通过赋予 Nafion 分子较高的有序度，可以改善质子输运特性。但是以上实验研究均是定性地将质子传递性和结构有序化进行了关联与分析。为了探究有序性 Nafion 与无序性 Nafion 对质子输运特性的影响规律，本文分别构建了本征型和无定型质子交换膜，研究温度及电场强度对质子交换膜输运机理的影响并对比本征型和无定型质子交换膜的输运特性。

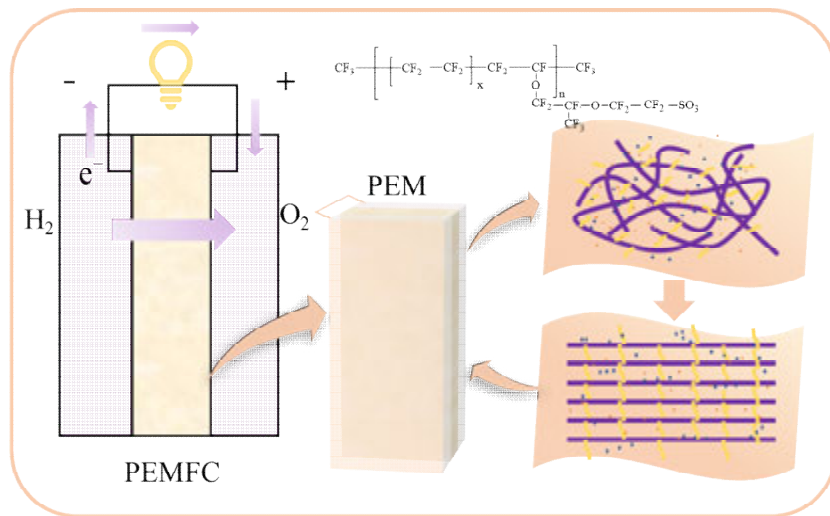


图 1 赋予 Nafion 膜分子更高的有序度

1 质子交换膜模型构建及模型结构分析

1.1 模型构建

Nafion 膜的化学结构如图 2 所示，其中 $x = 6 \sim 10$ 。Nafion 膜当量重量 EW 的定义为：

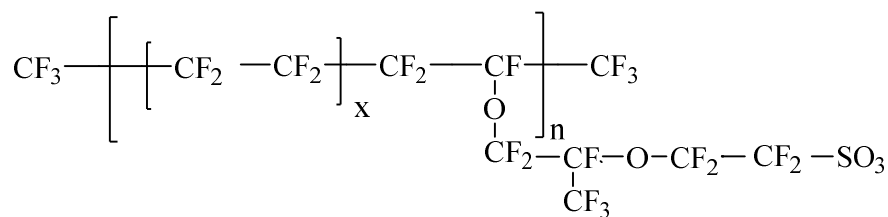
$$EW = 100x + 446 \quad (1)$$


图 2 Nafion 化学结构式

可表示聚合物中含有 1 mol 磺酸基团时的重量。在众多 Nafion 膜中，Nafion117 是实验研究中应用最广泛的一种，被认为是开发下一代聚合物电解质的良好起点，因此本文主要考虑 Nafion117 膜，实验表征显示 Nafion 117 膜的当量重量 EW 为 1100 g，此时 x 约为 6.54，本文假设 $x = 7$ ， $n=10$ 。

如图 3 所示，分别为 H_2O 和 H_3O^+ 模型，以及 Nafion 分子模型。Nafion 膜周期性原胞结构由一定数目的水分子（含水量 λ 是 H_2O 个数与 H_3O^+ 个数的总和与磺酸基个数的比值，含水量 λ 对应的水分子个数为 2400）和 16 条 Nafion 聚合物单链组成，并在晶胞内

置入 160 个 H_3O^+ 以保持原胞内电荷中性。构建的本征型和无定型 Nafion117 质子交换膜分子动力学模型如图 4 所示。对构建好的质子交换膜结构模型首先进行能量最小化以优化体系的几何构象。

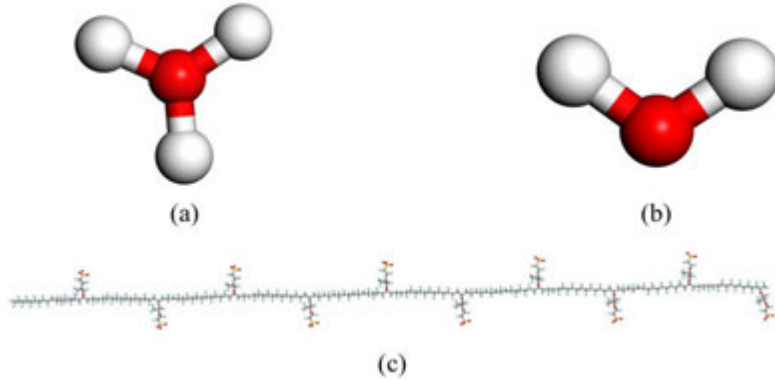


图 3 分子结构模型 (a) H_2O (b) H_3O^+ (c) Nafion

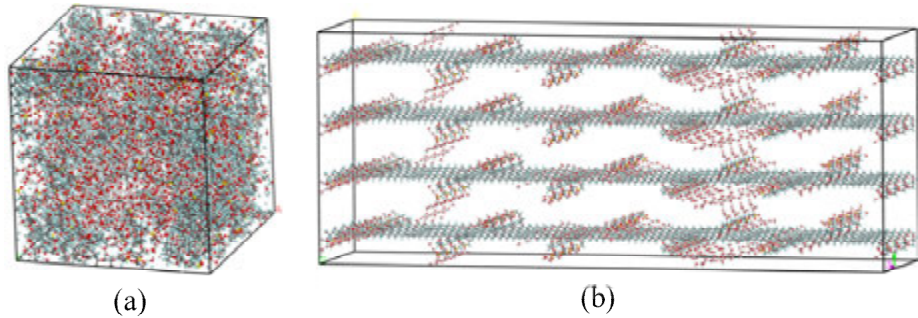


图 4 含水量 $\lambda = 16$ 时本征型及无定型质子交换膜体系结构模型 (a) 无定型 (b) 本征型

1.2 模拟流程

为了使体系充分弛豫、消除体系的不稳定构象并获得稳定的密度，采用 NPT 系综来分子动力学平衡上节得到的质子交换膜元胞结构模型。模拟的温度参数分别为 300 K 和 350 K，每个温度进行 500 ps 的模拟，时间步长 1 fs。

为了获得体系的运动轨迹，在 NPT 动力学模拟完成后，采用 NVT 系综分子动力学平衡上述得到最终元胞结构模型。模拟的温度参数分别为 300 K 和 350 K，每个温度进行 1000 ps 的模拟。选取其后 500 ps 的运动轨迹进行后续的结构特性和动力学分析。模拟过程中温度和压力的控制方法采用分别是 Nose-Hoover 方法和 Berendsen 方法。NPT 模拟过程中的压力是 0.1 Mpa^[8]。

其次对优化后的模型施加沿膜 x 方向的外部电场，并在不同电场强度下进行 NVT 系综分子动力学平衡，观察质子交换膜形态变化并选取其 500 ps 的运动轨迹进行后续的结构特性和动力学分析。

2 质子交换膜分子动力学模拟结果分析

2.1 晶胞密度

通过观察 NPT 动力学模拟过程中体系能量、密度、原胞边长随时间收敛的变化图判断体系已经达到平衡状态。密度优化后，质子交换膜体系的密度如表 1 所示。

表 1 含水量 $\lambda = 16$ 时本征型及无定型质子交换膜体系密度

	密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	
	300 k	350 k
有序型	1.64	1.58
无序型	1.63	1.57

计算结果与其他理论结果符合得很好，且在 300 K 时的密度与实验密度非常接近^[9]。在相同含水量下，350 K 温度下的密度略小于 300 K 温度下的密度，说明随着温度的升高质子交换膜结构体积略有膨胀。

2.2 扩散系数及质子电导率

在本研究中，通过 Vehicle 机理对质子的扩散性能进行分析表征，并通过水分子和水合氢离子的自扩散系数来表征体系内粒子流动性强弱。

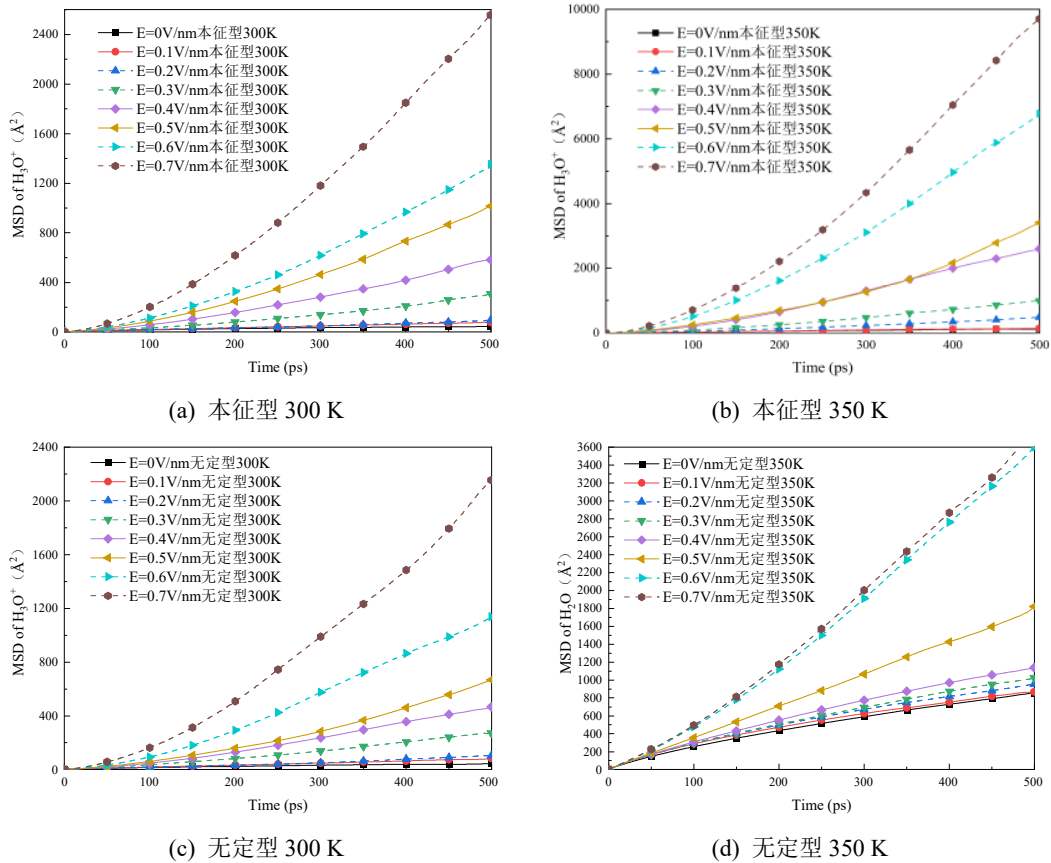


图 5 本征型和无定型质子交换膜 H_3O^+ 在不同温度及电场强度下的 MSD 曲线

图 5 和图 6 分别是本征型质子交换膜和无定型质子交换膜含水体系在不同温度及电场强度下的水分子和水合氢离子的均方位移曲线。均方位移曲线随模拟时间线性增加说明体系分子中存在正常的扩散行为。粒子的平方位移的平均值被定义为均方位移 (MSD)，即

$$MSD = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \quad (2)$$

其中 $\langle \rangle$ 表示平均值, $\vec{r}(0)$ 表示初始的位置矢量, $\vec{r}(t)$ 是 t 时刻的位置矢量。MSD 的值代表了粒子的运动活动。MSD 值越大, 粒子在特定时间段内移动的距离就越大。根据爱因斯坦扩散定律, 自扩散系数^[10]可以表征为

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6N_h t} \left\langle \sum_{i=1}^{N_h} |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle \quad (3)$$

$$D_{||} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2N_h t} \left\langle \sum_{i=1}^{N_h} |x_i(t) - x_i(0)|^2 \right\rangle \quad (4)$$

$$D_{\perp} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{4N_h t} \left\langle \sum_{i=1}^{N_h} |y_i(t) - y_i(0)|^2 + |z_i(t) - z_i(0)|^2 \right\rangle \quad (5)$$

表 2 本征型和无定型质子交换膜 H₃O⁺和 H₂O 不同温度及电场强度下的扩散系数

	D (H ₃ O ⁺) (×10 ⁻⁵ cm ² /s)				D (H ₂ O ⁺) (×10 ⁻⁵ cm ² /s)			
	本征型		无定型		本征型		无定型	
	300 K	350 K	300 K	350 K	300 K	350 K	300 K	350 K
电场强度 (V/nm)								
0	0.13	0.44	0.13	0.31	1.44	2.9	1.51	2.7
0.1	0.25	0.5	0.26	0.46	1.52	3.02	1.7	2.71
0.2	0.29	1.6	0.33	1.24	1.53	3.16	1.69	2.99
0.3	0.99	3.42	0.93	2.41	1.62	3.37	1.81	3.27
0.4	2	9.39	1.64	4.38	1.7	4.75	1.85	3.7
0.5	3.48	10.94	2.21	10.56	1.85	5.20	1.96	5.93
0.6	4.63	23.87	4.06	30.8	1.99	8.05	2.15	12.37
0.7	8.9	34.19	7.32	39.06	2.55	10.68	2.83	12.88

式中 N_h 代表在系统中扩散运动的粒子总数, D 表示所求粒子的自扩散系数。由上述公式可知扩散系数实际上等于均方位移曲线随时间的斜率的 1/6。根据公式 (2) 和 (3) 计算出质子交换膜含水体系在不同温度下水分子和水合氢离子的扩散系数, 所得扩散系数如表 2 及表 3 所示。进而利用求得的水分子和水合氢离子的质子扩散系数, 通过公式 (6) 计算出质子电导率。

$$\sigma = \frac{Ne^2D}{V kT} \quad (6)$$

式中， k 为玻尔兹曼常数， N 是体系中 H_3O^+ 的粒子个数， T 代表温度， e 为单电子电荷电量， D 代表 H_3O^+ 的扩散系数， V 是体积。计算结果如表 4 所示。

表 3 本征型和无定型质子交换膜 H_3O^+ 不同温度及电场强度下垂直及平行电场方向的扩散系数

电场强度 (V/nm)	$D_{//} (\text{H}_3\text{O}^+) (\times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$				$D_{\perp} (\text{H}_3\text{O}^+) (\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$			
	本征型		无定型		本征型		无定型	
	300 K	350 K	300 K	350 K	300 K	350 K	300 K	350 K
0	0.01	0.04	0.02	0.03	0.09	0.41	0.18	0.34
0.1	0.03	0.09	0.02	0.05	0.20	0.15	0.28	0.41
0.2	0.17	0.48	0.07	0.28	0.29	0.55	0.34	0.52
0.3	0.31	1.12	0.26	0.73	0.40	0.74	0.41	0.54
0.4	0.62	3.19	0.44	1.52	0.60	0.75	0.64	0.56
0.5	1.24	4.81	0.75	3.73	0.53	1.02	0.80	0.76
0.6	1.64	8.79	1.22	11.0	0.60	1.52	0.85	1.47
0.7	3.24	13.1	2.59	14.2	0.74	1.80	0.78	1.59

表 4 本征型和无定型质子交换膜在不同电场强度下的质子电导率

电场强度 (V/nm)	$\sigma (\text{S/cm})$			
	有序型		无定型	
	300 K	350 K	300 K	350 K
0	0.055	0.153	0.055	0.107
0.1	0.106	0.174	0.109	0.159
0.2	0.123	0.558	0.139	0.429
0.3	0.42	1.193	0.391	0.834
0.4	0.849	3.275	0.69	1.515
0.5	1.477	3.815	0.93	3.653
0.6	1.965	8.324	1.708	10.653
0.7	3.776	11.923	3.08	13.51

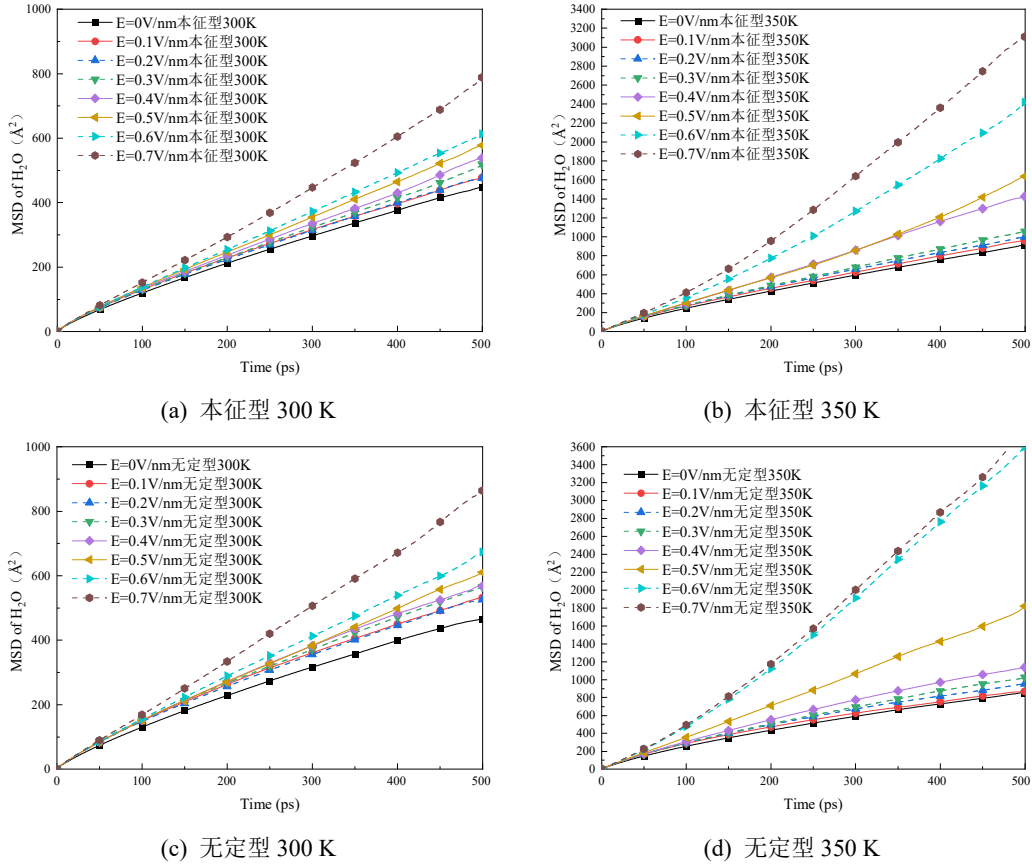


图 6 本征型和无定型质子交换膜 H_2O 在不同温度及电场强度下的 MSD 曲线

表 2 和表 4 中质子扩散系数和质子电导率的动力学模拟计算值与 Jean-Christophe Perrin 等人^[11]及 Esther 等人^[12]的研究实验结果吻合较好。

随着电场强度升高，本征型和无定型质子交换膜的质子传导率随之增加。通过分析不同外加电场强度下质子交换膜的形态结构，发现外加电场会影响侧链上带负电的磺酸基团的取向，使其沿电场方向重新排列（如图 7 所示），而水合氢离子的扩散路径是通过磺酸基团之间的通道^[13]，扩散通道在电场的影响下逐渐连通，形成沿电场方向细长的流动通道，水合氢离子的扩散得到增强。另外，随着温度升高，质子交换膜体积膨胀，水合氢离子传递通道更容易形成，因此水分子和水合氢离子的扩散系数会增大，本征型和无定型质子交换膜的质子传导率都会增加。

对比表 2 和表 4 可以看出，在低电场强度环境下，有序质子交换膜的质子传导率高于无定型质子交换膜。原因是本征型质子交换膜中水通道连接，更加有利于水和水合氢离子传递。相比之下，无定型质子交换膜的 Nafion 链无序缠绕时，水分子以孤立的团簇形式存在，导致质子传输性能较弱。而通过分析施加不同电场强度的质子交换膜形态结构可知，施加电场可通过影响侧链磺酸基团取向而提高质子交换膜有序度。因此随着电场强度增加，本征型质子交换膜有序度对水通道连接的影响随之削弱，本征型质子扩

散的优势也逐渐消失。

图 7 和表 3 描述了电场对质子交换膜扩散系数各向异性的影响，这种影响随着电场的增加而变得更加明显。当电场强度超过 0.3 V/nm 时，膜中扩散行为的各向异性变得尤为明显。当电场强度从 0 V/nm 增加到 0.7 V/nm 时，平行于电场方向的扩散系数增加了三个数量级，而垂直于电场方向的扩散系数只增加了一个数量级。这一现象可归因于水合氢离子沿电场方向的扩散行为增强（如图 8 所示）。此外，从图 7 中可以看出，电场作用使 Nafion 侧链趋向于沿平行于电场的方向重新排列，水合氢离子扩散通道在电场的影响下逐渐连通，形成沿电场方向细长的流动通道，从而导致沿电场方向的质子迁移通道更加连通。因此，质子交换膜沿电场方向的质子扩散系数高于垂直于电场方向的质子扩散系数，其扩散行为的各向异性随电场的增加而增强。

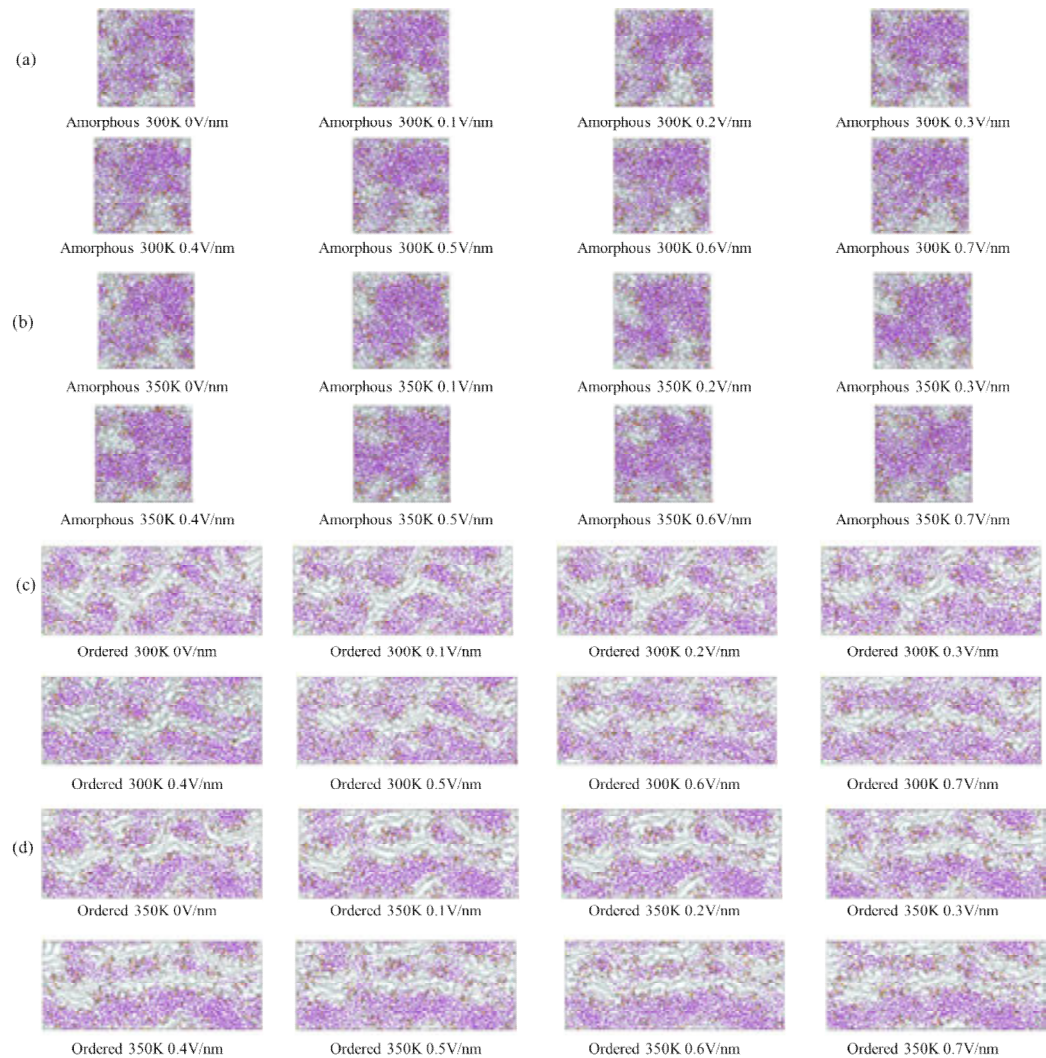


图 7 本征型和无定型质子交换膜在不同温度及电场强度下的形态结构

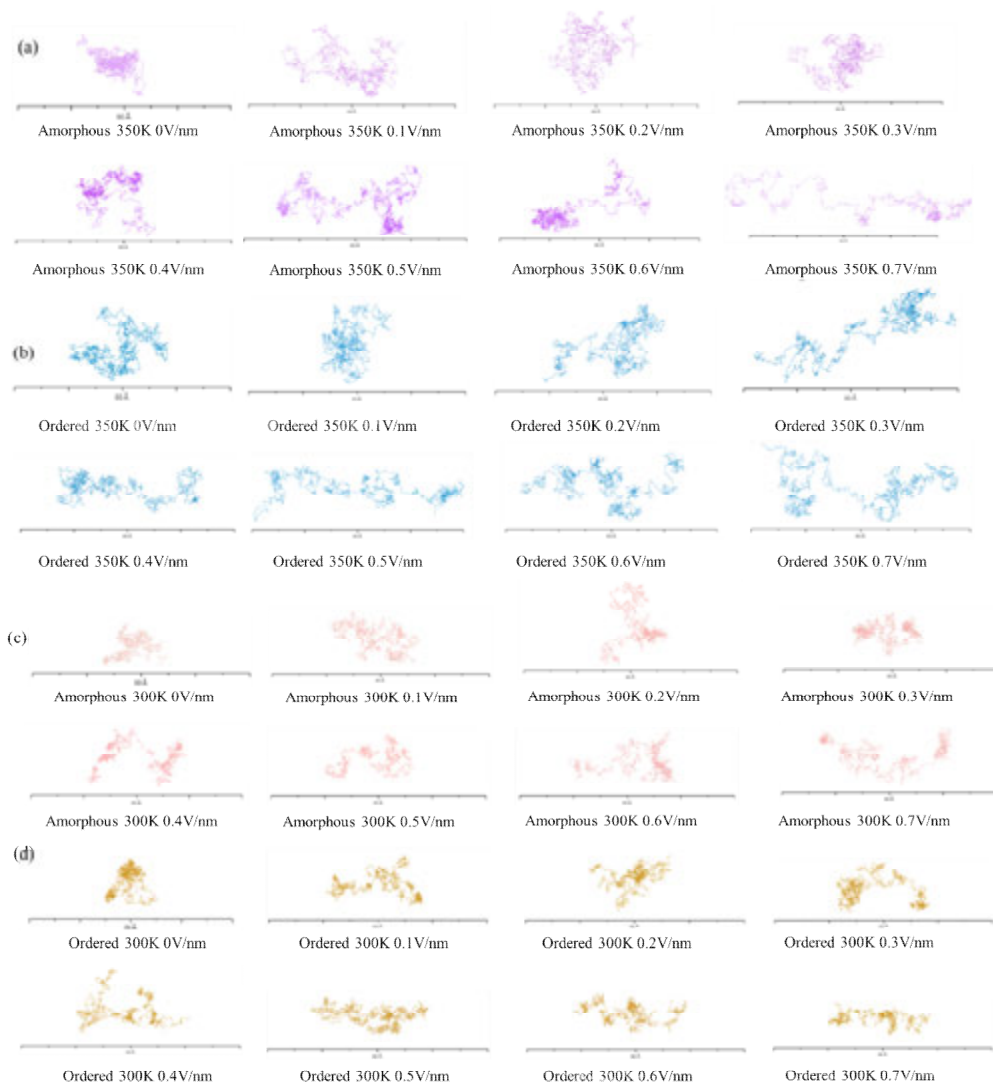


图 8 本征型和无定型质子交换膜水分子在不同温度及电场强度下的运动轨迹

3 结 论

本文建立了不同温度及不同电场强度下的本征型和无定型质子交换膜模型，对其进行动力学模拟，模拟结果表明，由于施加电场可通过影响侧链磺酸基团取向而提高质子交换膜有序度，更有利于质子传输通道的形成，因此在低电场强度低温环境下，本征型质子交换膜的质子电导率优于无定型质子交换膜；在相同温度下，随着电场强度的增加，水合氢离子迁移的路径更容易形成，更有利于 Vehicle 机理下的质子传递，质子交换膜的质子传导率增加。

参考文献

- [1] 刘志祥, 钱伟, 郭建伟, 等. 质子交换膜燃料电池材料[J]. 化学进展, 2011, 23(Z1): 487-500.
- [2] Li J, Tang H, Chen L, et al. Highly ordered and periodic mesoporous Nafion membranes via colloidal silica mediated self-assembly for fuel cells[J]. Chemical Communications, 2013, 49(58): 6537-6539.
- [3] Zimudzi T J, Hickner M A. Signal Enhanced FTIR Analysis of Alignment in NAFION Thin Films at SiO₂ and Au Interfaces[J]. ACS Macro Letters, 2016, 5(1): 83-87.
- [4] Hang W, Ns C, Lei Z C, et al. Ordered proton channels constructed from deoxyribonucleic acid-functionalized graphene oxide for proton exchange membranes via electrostatic layer-by-layer deposition[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(51): 27772-27778.
- [5] Hasanabadi N, Ghaffarian S R, Hasani-Sadrabadi M M. Nafion-based magnetically aligned nanocomposite proton exchange membranes for direct methanol fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2013, 232: 58-67.
- [6] Yan W, Hexiang G, Wenjia W, et al. Nafion-threaded MOF laminar membrane with efficient and stable transfer channels towards highly enhanced proton conduction[J]. Nano Research, 2022, 15(4): 3195-3203.
- [7] Lin H-L, Yu T L, Han F-H. A Method for Improving Ionic Conductivity of Nafion Membranes and its Application to PEMFC[J]. Journal of Polymer Research, 2006, 13(5): 379-385.
- [8] Chen L, Xiang X, Wang S, et al. Effects of Pt particle on structure and protons transport of Nafion membrane[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 148: 118977.
- [9] Morris D R, Sun X. Water-sorption and transport properties of Nafion 117 H[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 50(8): 1445-1452.
- [10] Tao C, Feng H, Zhou J, et al. Molecular Simulation of Oxygen Adsorption and Diffusion in Polypropylene[J]. ACTA PHYSICO-CHIMICA SINICA, 2009, 25: 1373-1378.
- [11] Perrin J-C, Lyonnard S, Volino F. Quasielastic Neutron Scattering Study of Water Dynamics in Hydrated Nafion Membranes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(8): 3393-3404.
- [12] Córdova-Mateo E, Bertran O, Ferreira C A, et al. Transport of hydronium ions inside poly(styrene-co-divinyl benzene) cation exchange membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 428: 393-402.
- [13] Cui S, Liu J, Selvan M E, et al. A Molecular Dynamics Study of a Nafion Polyelectrolyte Membrane and the Aqueous Phase Structure for Proton Transport[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(9): 2208-2218.

极薄双电层时椭球状胶体颗粒在水溶液中的各向异性热泳

周懿¹, 朱昌兴², 杨明远², 陈文钦², 王伟豪²

(¹ 南京航空航天大学通用航空与飞行学院, 南京市 213300; ² 武汉理工大学船海与能源动力工程学院, 武汉市 430070)

(Tel:15271948139, Email:yzhou96@nuaa.edu.cn)

摘要: 椭球状胶体颗粒在水溶液中的热泳已广泛应用于生物学和医学科学中。本文以极薄双电层情况下水溶液中单个椭球状胶体颗粒为研究对象, 采用边界层近似理论, 获得随机分布的椭球体胶体颗粒热泳系数的分析解。结果表明, 椭球状胶体颗粒热泳具有各向异性的特性, 其热泳系数应被视为向量。热泳系数的大小和方向与颗粒长径比、外界施加的温度梯度与颗粒旋转轴之间的角度有关: 当颗粒长径比较大时, 热泳系数方向严重偏离外界施加的温度梯度。

关键词: 各向异性热泳, 随机分布的椭球体, 热泳系数, 极薄双电层

0 前言

在诸多颗粒运动的机理中, 由温度梯度驱动的颗粒运动被称为热泳^[1]。热泳既可以发生在气体介质中, 也可以发生在液体介质中^[2]。近年来, 由于热泳的广泛应用, 如增强纳米流体的传热^[3]、微型传感器的设计、生物技术中的探针和微型热泳涡轮机^[4]等, 人们对带电胶体颗粒在水溶液中的热泳行为越来越感兴趣。此外, 热泳还可用于生物医学研究, 如医学诊断^[5]、药物治疗^[6]和基因操作^[7]等。

带电胶体颗粒在水溶液中的热泳作用机制已经被研究了很多年。许多实验和理论研究分析了颗粒尺寸^[8]、体积温度、电解质浓度^[9]、电解质类型^[10]和热导率^[11]对带电胶体颗粒的稳态热泳速度的影响。然而, 对于非球形颗粒的热泳, 特别是其形状依赖性和各向异性的热泳行为并没有引起足够的重视。Blanco 等^[12]对杆状的突变丝状 fd-Y21M 病毒的热泳运动进行了实验研究。值得注意的是这项研究^[12]是关于水溶液中颗粒形状导致的各向异性热泳的开创性研究, 但 fd 病毒的形状导致的各向异性热泳行为在他们的实验中并未明显体现。Wang 等^[13]也通过实验方法研究了极细长杆状的 fd 型病毒在稀释的水溶液中的热泳特性, 他们发现热泳系数 D_T 的大小是以半径为 a_s 的球形颗粒热泳大小的 $L/2a_s$ 倍。其中 L 为杆的长度, a_s 为杆的半径。Wang 等人^[13]的结论对薄双电层(EDL)的颗粒是有效的, 但单个颗粒的运动方向难以被观察到, 因此热泳的各向异性行为并没有被考虑进去。Zhou 等^[14]对水溶液中带电球体在任意 EDL 厚度情况下的热泳进行了数值模拟计算, 结果发现颗粒在薄 EDL 情况下流体动力效应显著, 而在厚 EDL 情况下粒子表面的曲率效应变得十分重要。然而在此研究中, 同样没有讨论各向异性的热泳行为。Tan 等^[15]通过中尺度水动力模拟研究了精确的各向异性热泳行为。研究发现,

基金项目: 国家自然科学基金项目 NO. 51806157。

杆状胶体的热泳力大小和方向与杆的长径比、表面几何形状以及胶体-流体相互作用有关。然而，Tan 的分析忽略了 EDL 效应，而 EDL 的变形是导致带电粒子在电解质溶液中进行热泳行为的主导力量之一^[14]。

本文建立了一个数学模型来求解带胶体颗粒在水溶液中的热泳系数分析解。所有的推导过程都是基于 EDL 厚度相对于颗粒尺寸极薄的假设进行的。本文主要安排如下：第 1 节基于双电层极薄的假设，分别推导了热泳速度以及热泳系数的分析解。第 2 节参数化分析了颗粒长径比、外界施加的温度梯度方向对热泳系数大小和方向的影响。最后在第 3 节中总结了水溶液中各向异性热泳的特性。

1 数学模型

一般来说，椭球状胶体颗粒在水溶液中的方向分布是随机的。因此，本文分析的是随机分布在水溶液中的椭球状胶体颗粒的热泳。假设颗粒悬浮液是经稀释的，从而颗粒与颗粒之间的相互作用可忽略不计，并可将每个颗粒视为是水溶液中的孤立颗粒。如图 1 所示，椭球体颗粒的中心位于笛卡尔坐标系 (x, y, z) 的原点，颗粒的旋转轴沿着 z 轴方向， a 为颗粒在 z 轴方向的半轴长， b 为颗粒在 xy 平面上的半轴长。当 $a > b$ 时，椭球体颗粒为细长形椭球体；当 $a < b$ 时，椭球体颗粒为扁圆形椭球体；当 $a = b$ 时，颗粒为球体。椭球体表面可以用公式表示为：

$$\frac{z^2}{a^2} + \frac{x^2 + y^2}{b^2} = 1 \quad (1)$$

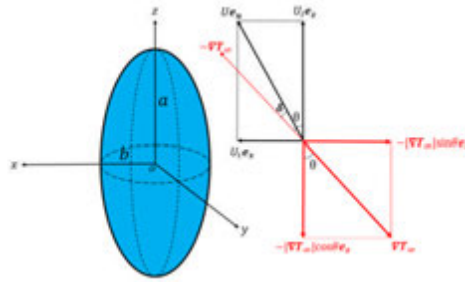


图 1 笛卡尔坐标系下椭球体颗粒各向异性热泳分析示意图

1.1 胶体颗粒悬浮液温度场

外部温度梯度 ∇T_∞ 被施加于颗粒悬浮液上，其温度梯度方向与颗粒旋转轴之间的夹角为 θ ，如图 1 所示。当 $\theta = 0^\circ$ 时，表示温度梯度方向与颗粒旋转轴方向平行；当 $\theta = 90^\circ$ ，表示温度梯度方向与颗粒旋转轴方向垂直。因此，温度梯度 ∇T_∞ 可以被分解为两个方向，即沿纵向的分量 $-|\nabla T_\infty|\cos\theta\mathbf{e}_z$ 和沿横向的分量 $-|\nabla T_\infty|\sin\theta\mathbf{e}_x$ ，其中 $\mathbf{e}_x$ 和 $\mathbf{e}_z$ 分别为沿 x 轴方向和 z 轴方向的单位向量。

由于亚微米颗粒的热泳速度量级非常小，约 10^{-8}m/s ，热贝克莱数非常小，因此可以忽略热对流对热量传递的影响。求解颗粒内部和颗粒外部流体温度场的能量方程可以表示为：

$$\nabla^2 T = 0 \quad (2)$$

假设颗粒与流体的热导率相同，可以得到如下所示的线性温度分布：

$$T = T_0 - z|\nabla T_\infty| \cos \theta - x|\nabla T_\infty| \sin \theta \quad (3)$$

其中, T_0 是椭球体颗粒的平均温度。

1.2 热泳速度场

由于流体速度的数量级很小, 雷诺数的数量级也很小, 流体的惯性效应可忽略不计。因此用于控制流体流动的斯托克斯方程可以表示为

$$\mu \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p = 0 \quad (4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (5)$$

其中, $\mathbf{v}$ 为流体速度, μ 和 p 分别为流体动力粘度和压力。

悬浮在水溶液中的胶体颗粒是天然带电的, 所以在粒子表面附近会形成双电层 (EDL) 以保持电中性^[16]。在本文中, 假设 EDL 的厚度与颗粒尺寸相比非常薄, 即 $\kappa a \gg 1$, 这里的 κ 为 EDL 厚度的倒数 (κ^{-1} 表示德拜长度)。在此假设下, 施加在颗粒上的力可以采用一维近似估计得到, 即边界层近似法^[17]。因此, 颗粒表面外缘的热滑移速度可以表示为^[17]:

$$v_s = (1 + \tau) \frac{\varepsilon \zeta^2}{8 \mu T} \nabla_s T \quad (6)$$

式中, ζ 为 zeta 电势, 表示颗粒表面的电势大小, $\nabla_s T$ 为粒子表面的切向温度梯度, ε 是流体的介电常数, μ 为流体动力粘度。介电常数的对数导数 τ 可以表示为:

$$\tau = -\frac{d \ln \varepsilon}{d \ln T} = 0.004 T_0 \quad (7)$$

在这种边界层近似下, 颗粒表面流体速度的边界条件可以表示为:

$$\mathbf{v} = \mathbf{U} + \mathbf{v}_s \quad (8)$$

式中, $\mathbf{U}$ 为需要被求解的颗粒瞬时热泳速度。远离颗粒处的流体处于静止状态, 流体速度的边界条件可以表示为:

$$\mathbf{v} = 0 \quad (9)$$

由于温度场的控制方程 (式 (2)) 和速度场的控制方程 (式 (4, 5)) 是线性的, 且椭球体颗粒的质量分布和形状都是完全对称的, 施加的温度梯度 ∇T_∞ 对颗粒并没有产生力矩, 因此颗粒将不会发生旋转运动。不考虑颗粒上的流体动力因素, 并且对斯托克斯流体应用劳仑兹倒易定理, 通过对椭球体进行面积分可以得到椭球状胶体颗粒在水溶液中的热泳速度表达式^[18]:

$$\mathbf{U} = -\frac{1}{3V_p} \iint_{S_p} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{v}_s dS \quad (10)$$

其中, V_p 为椭球状颗粒的体积, S_p 为椭球体颗粒的面积。

为了求解颗粒热泳速度, 以标准的长形椭球体建立坐标系, 正交坐标为 ξ, φ, ϕ

($0 \leq \xi < \infty, 0 \leq \eta \leq \pi, 0 \leq \phi \leq 2\pi$)。正交坐标与笛卡尔坐标之间的转换为：

$$\begin{aligned} x &= c \sinh \xi \sin \varphi \cos \phi, \\ y &= c \sinh \xi \sin \varphi \sin \phi, \\ z &= c \cosh \xi \cos \varphi \end{aligned} \quad (11)$$

式中， $c = (a^2 - b^2)^{1/2}$ 为长形椭球体 ($a > b$) 的焦点，并且 $a = c \cosh \xi_0$ ， $b = c \sinh \xi_0$ ， $\xi = \xi_0$ 表示椭球体表面坐标值。而对于扁状椭球体颗粒 ($a < b$)，正交坐标和笛卡尔坐标之间的转换可以表示为：

$$\begin{aligned} x &= ic \cosh \xi \sin \varphi \cos \phi, \\ y &= ic \cosh \xi \sin \varphi \sin \phi, \\ z &= ic \sinh \xi \cos \varphi \end{aligned} \quad (12)$$

将式 (3) 带入式 (6) 中，可得到长形椭球正交坐标系下颗粒表面的滑移速度：

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_s &= -\mathbf{e}_\varphi (1+\tau) \frac{\varepsilon \zeta^2}{8\mu T} |\nabla T_\infty| \cos \theta \left(\frac{1 - (\cos \varphi)^2}{\lambda_0^2 - (\cos \varphi)^2} \right)^{1/2} \lambda_0 \\ &+ (1+\tau) \frac{\varepsilon \zeta^2}{8\mu T} |\nabla T_\infty| \sin \theta \left\{ \mathbf{e}_\varphi \cos \varphi \left(\frac{\lambda_0^2 - 1}{\lambda_0^2 - (\cos \varphi)^2} \right)^{1/2} \cos \varphi - \mathbf{e}_\phi \sin \varphi \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

其中， $\mathbf{e}_\varphi$ 和 $\mathbf{e}_\phi$ 为长形椭球体正交坐标系下的单位向量。 $\lambda_0 = a/c = (1 - (b/a)^2)^{-1/2}$ 是与颗粒长径比 a/b 相关。将式 (13) 带入式 (10)，可得到随机分布的椭球状胶体颗粒热泳速度表达式为：

$$\mathbf{U} = U \mathbf{e}_u = U_l \mathbf{e}_z + U_t \mathbf{e}_x \quad (14)$$

$$U_l = (1+\tau) \frac{\varepsilon \zeta^2}{8\mu T} \left(1 + \frac{\alpha}{\beta} \gamma \right)^{-1} |\nabla T_\infty| \cos \theta \quad (15)$$

$$U_t = (1+\tau) \frac{\varepsilon \zeta^2}{8\mu T} \left(1 + \frac{\beta}{\alpha + 1} \gamma \right)^{-1} |\nabla T_\infty| \sin \theta \quad (16)$$

式中， U 为热泳速度的值， $\mathbf{e}_u$ 为沿热泳速度方向的单位向量。如图 1 所示， $\mathbf{e}_u$ 的方向与所施加的温度梯度 $-\nabla T_\infty$ 方向之间的夹角用 δ 表示。 U_l 和 U_t 分别是椭球状颗粒热泳速度在纵向和横向上的分量。 α 和 β 与颗粒的长径比 a/b (或 λ_0) 有关且均为正值，分别可以表示为：

$$\alpha = (\lambda_0^2 - 1) (\lambda_0 \coth^{-1} \lambda_0 - 1) \quad (17)$$

$$\beta = \lambda_0 \left[\lambda_0 - (\lambda_0^2 - 1) \coth^{-1} \lambda_0 \right] \quad (18)$$

当 $\theta = 0^\circ$ ($\theta = 180^\circ$) 时，则外部施加的温度梯度 ∇T_∞ 方向与颗粒的纵向半轴方向平行，即 $\nabla T_\infty = -|\nabla T_\infty| \mathbf{e}_z$ ($\nabla T_\infty = |\nabla T_\infty| \mathbf{e}_z$)，则热泳速度可以表示为：

$$\mathbf{U} = -(1+\tau) \frac{\varepsilon \zeta^2}{8\mu T} \left(1 + \frac{\alpha}{\beta} \gamma \right)^{-1} \nabla T_\infty \quad (19)$$

当 $\theta = 90^\circ$ ($\theta = 270^\circ$) 时, 则外部施加的温度梯度 ∇T_∞ 方向与颗粒的横向半轴方向平行, 即 $\nabla T_\infty = -|\nabla T_\infty| \mathbf{e}_x$ ($\nabla T_\infty = |\nabla T_\infty| \mathbf{e}_x$), 则热泳速度可以表示为:

$$\mathbf{U} = -(1+\tau) \frac{\varepsilon \zeta^2}{8\mu T} \left(1 + \frac{\beta}{\alpha+1} \gamma \right)^{-1} \nabla T_\infty \quad (20)$$

式 (14)、式 (18) 和式 (19) 表明, 胶体悬浮液中自由分布的椭球状胶体颗粒热泳速度方向与外部施加的温度梯度 ∇T_∞ 方向有关。只有当椭球体颗粒的旋转轴方向与温度梯度方向平行时或垂直时, 胶体颗粒的运动方向才会与外界施加的温度梯度 ∇T_∞ 方向一致, 这就是所谓的各向异性热泳行为。该结果与 Tan 等^[15]人的数值模拟结果一致。

1.3 热泳系数

由上一节可知, 非球状胶体颗粒的热泳存在各向异性行为, 且热泳速度的方向与温度梯度 ∇T_∞ 的方向可能存在一个夹角。因此, 对于自由扩散在水溶液中的椭球状胶体颗粒, 用来描述其热泳特性的参数即热泳系数应该是一个矢量, 即 $\mathbf{D}_T$ 。 $\mathbf{D}_T$ 的大小用 D_T 来表示, $\mathbf{D}_T$ 的方向与热泳速度 $\mathbf{U}$ 的方向一致。各向异性热泳系数的表达式可以定义为:

$$\mathbf{D}_T = D_T \mathbf{e}_u = \frac{\mathbf{U}}{|\nabla T_\infty|} = \frac{U}{|\nabla T_\infty|} \mathbf{e}_u \quad (21)$$

各向异性热泳系数 $\mathbf{D}_T$ 也可以分解为沿横向的分量和沿纵向的分量:

$$\mathbf{D}_T = D_T|_l \cos \theta \mathbf{e}_z + D_T|_t \sin \theta \mathbf{e}_x \quad (22)$$

其中, $D_T|_l$ 和 $D_T|_t$ 分别表示各向异性热泳在横向和纵向的分量, 且由 1.2 节可以得出:

$$D_T|_l = (1+\tau) \frac{\varepsilon \zeta^2}{8\mu T} \beta \quad (23)$$

$$D_T|_t = (1+\tau) \frac{\varepsilon \zeta^2}{16\mu T} (2 - \beta) \quad (24)$$

从式 (22) - (24) 也可以看出, 椭球状胶体颗粒上并没有产生力矩, 因此, 水溶液中随机分散的带电椭球状胶体颗粒在温度梯度 ∇T_∞ 的驱动下进行的是平移运动。事实上, 在热泳实验中, 当颗粒的大小处于亚微尺度或微尺度, 且粒子悬浮液被高度稀释时, 可以对椭球体颗粒的平移运动进行单独跟踪。但是对于浓粒子悬浮液或颗粒大小为纳米级时, 热泳实验需要通过观察由于温度梯度驱使导致的颗粒浓度分布, 并且所观察或计算得到的实验下的热泳系数是一个平均值。自由分散的椭球状胶体颗粒在水溶液中的平均热泳系数可以用沿横向和纵向迁移的热泳系数来表示:

$$D_T|_{ave} = -\frac{U_{ave}}{\nabla T_\infty} = \frac{1}{3}(D_T|_l + 2D_T|_t) = (1+\tau)\frac{\varepsilon\zeta^2}{12\mu T} \quad (25)$$

当颗粒沿纵向的半轴 a 和沿横向的半轴 b 相等, 即 $a=b$ 时, 椭球状颗粒则变成一个标准的球体, 则由式 (23) 和式 (24) 可以得到:

$$D_T|_l = D_T|_t = D_T|_s = (1+\tau)\frac{\varepsilon\zeta^2}{12\mu T} \quad (26)$$

比较公式 (25) 和公式 (26) 可以发现, 对于自由分散的任意长径比的椭球状胶体颗粒在任意热导率条件下, 颗粒的平均热泳系数与球状颗粒的热泳系数都相同。

在 $a \gg b$ 的极端条件下, 椭球状胶体颗粒可以被看做为极细长杆颗粒 (如 *fd* 病毒等), 则杆状颗粒的纵向和横向热泳系数可以表示为:

$$D_T|_l = (1+\tau)\frac{\varepsilon\zeta^2}{8\mu T} \left[1 + \gamma\varpi + \gamma^2\varpi^2 + \frac{3}{8}\varpi\left(\frac{b}{a}\right)^4 + O(\varpi^3) \right] \quad (27)$$

$$D_T|_t = (1+\tau)\frac{\varepsilon\zeta^2}{8\mu T} \left[\frac{1}{1+\gamma} - \frac{\gamma}{(1+\gamma)^2}\varpi - \frac{\gamma}{(1+\gamma)^3}\varpi^2 - \frac{3\gamma}{8(1+\gamma)}\left(\frac{b}{a}\right)^4 + O(\varpi^3) \right] \quad (28)$$

其中:

$$\varpi = \left(\frac{b}{a}\right)^2 \ln \frac{b}{2a}. \quad (29)$$

通过将 b/a 设置为 0, 则式 (27) 和式 (28) 可以被进一步化简为:

$$D_T|_l = (1+\tau)\frac{\varepsilon\zeta^2}{8\mu T} \quad (30)$$

$$D_T|_t = (1+\tau)\frac{\varepsilon\zeta^2}{8\mu T(1+\gamma)}. \quad (31)$$

忽略颗粒和流体导热系数不相等的情况, 将式 (30) 和式 (31) 带入式 (22), 可以推出极细长杆状胶体颗粒的热泳速度方向与施加的负的温度梯度方向 $-\nabla T_\infty$ 的夹角:

$$\delta = \theta - \arctan\left(\frac{\tan\theta}{2}\right) \quad (32)$$

同样的, 在 $a \ll b$ 的极端条件下, 椭球状胶体颗粒可以被看做为扁平的扁形颗粒 (如血液中的红细胞等), 则扁形颗粒的纵向和横向热泳系数可以表示为:

$$D_T|_l = (1+\tau)\frac{\varepsilon\zeta^2}{8\mu T} \left\{ \frac{\pi}{2\gamma}\left(\frac{a}{b}\right)^2 + \frac{2\gamma + \pi(1-\gamma)}{2\gamma}\left(\frac{a}{b}\right)^4 + O\left[\left(\frac{a}{b}\right)^6\right] \right\} \quad (33)$$

$$D_T|_l = (1+\tau) \frac{\varepsilon \zeta^2}{8\mu T} \left\{ 1 - \frac{\pi\gamma}{4} \left(\frac{a}{b} \right)^2 - \frac{1}{16} (2+\gamma) [\pi^2(1-\gamma) + 8] \left(\frac{a}{b} \right)^4 + O\left[\left(\frac{a}{b} \right)^6 \right] \right\} \quad (34)$$

通过将 a/b 设置为 0，则式 (33) 和式 (34) 可以被进一步化简为：

$$D_T|_l = 0 \quad (35)$$

$$D_T|_l = (1+\tau) \frac{\varepsilon \zeta^2}{8\mu T}. \quad (36)$$

将式 (35) 和式 (36) 带入式 (22) 可以发现，对于极扁平的扁形胶体颗粒，它的热泳运动方向沿着颗粒的横向方向，则该类颗粒的热泳系数可以进一步表示为：

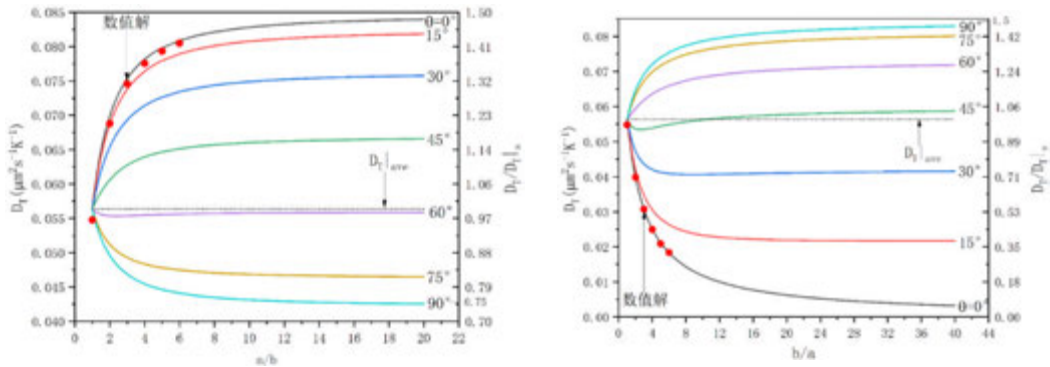
$$\mathbf{D}_T = (1+\tau) \frac{\varepsilon \zeta^2}{8\mu T} \sin \theta \mathbf{e}_x \quad (37)$$

2 结果分析

在 1.2 节中，为了计算椭球状胶体颗粒的各向异性热泳，通过边界层近似法推导了高度稀释的水溶液中带薄 EDL 的椭球状胶体颗粒的热泳速度和热泳系数分析解，用以描述椭球状胶体颗粒的稳态各向异性热泳特性。由于椭球状胶体颗粒自由分散在水溶液中，因此设置施加的温度梯度 ∇T_∞ 方向与颗粒旋转轴方向之间为任意角度。在接下来的参数研究中，设置室温 $T_0 = 298.15K$ （即颗粒中心温度），zeta 电势设置为 $\zeta = -0.01V$ ，流体动力粘度和介电常数分别为 $\mu = 2.761 \times 10^{-6} \exp(1713/T)$ 和 $\varepsilon = 305.7 \times 8.85 \times 10^{-12} \exp(-0.004T)$ 。本文仅对“正常粒子”进行分析，即设置热导率 $\gamma = 1$ 。

2.1 各向异性热泳系数的大小

水溶液中带薄 EDL 的椭球状胶体颗粒的热泳系数 $\mathbf{D}_T$ 如式 (22) 所示。通过式 (22) 可以看出热泳系数 $\mathbf{D}_T$ 除了与颗粒长径比有关外，还与 θ 角（温度梯度 ∇T_∞ 和颗粒旋转轴之间的夹角）有关。为了分析 $\mathbf{D}_T$ 与 θ 角以及长径比之间的关系，分别选取 $\theta = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$ 时计算长形椭球体和扁形椭球体的热泳系数大小随长径比 (a/b 表示长形椭球体， b/a 表示扁形椭球体) 的变化关系，结果如图 3 所示。图中左侧纵轴为热泳系数的参数化计算结果，右侧纵轴为热泳系数比（椭球状颗粒热泳系数公式的参数化计算结果与相应的球状颗粒热泳系数之比）。



(a) 长形椭球体

(b) 扁形椭球体

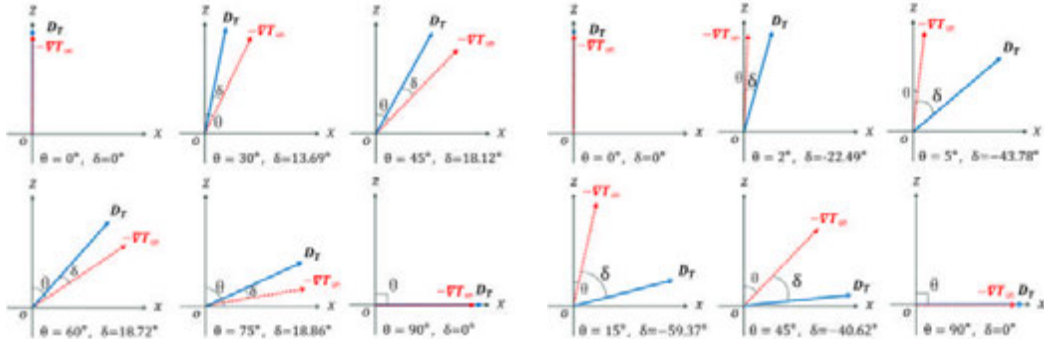
图 3 椭球体热泳系数的大小 D_T 和无量纲热泳系数与长径比的关系。水平的点线为平均热泳系数的值 $D_T|_{ave}$ ，红色的点为数值解。

图 3(a)中，当 $\theta < 60^\circ$ 时，长形椭球体颗粒的热泳系数大小 D_T 随长径比 a/b 的增大而增大并趋近于一个定值，这一规律与图 2 中纵向热泳系数 $D_{T|_l}$ 随长径比的变化趋势相似，这说明了当 $\theta < 60^\circ$ 时，纵向热泳系数 $D_{T|_l}$ 在颗粒迁移过程中起主要作用。当 $\theta > 60^\circ$ 时，长形椭球体颗粒的热泳系数大小 D_T 随长径比 a/b 的增大而减小并趋近于一个定值，这一规律与图 2 中横向热泳系数 $D_{T|_h}$ 随长径比的变化趋势相似，这说明了当 $\theta > 60^\circ$ 时，横向热泳系数 $D_{T|_h}$ 在颗粒迁移过程中起主要作用。而当 $\theta > 60^\circ$ 时， D_T 随着长径比 a/b 的增大而轻微减小并很快趋于一个定值。

对于扁状椭球体，如图 3(b)所示。当 θ 较小时，纵向热泳系数 $D_{T|_l}$ 仍然在颗粒迁移过程中起主要作用。当 θ 较大时，横向热泳系数才在颗粒的迁移过程中起主要作用，这一转变的角度 θ 分界点为 $\theta = 45^\circ$ 。与长形椭球体不同的是，对于扁状椭球体而言，热泳系数的值 D_T 随着 θ 的增大而增大。当 $\theta = 0^\circ$ ，即外部施加的温度梯度 ∇T_∞ 方向与颗粒旋转轴平行时，当长径比 b/a 足够大，颗粒可以看作是极薄的扁形，则温度梯度方向垂直于盘面，此时热泳系数的值 D_T 为 0。 $\theta = 90^\circ$ 时，温度梯度 ∇T_∞ 方向与颗粒旋转轴垂直，同样当长径比 b/a 足够大时，温度梯度的方向与颗粒盘面是平行的，此时热泳系数的值 D_T 是对应的球体颗粒热泳系数 $D_{T|_s}$ 的 1.5 倍。

2.2 各向异性热泳系数的方向

在水溶液中，由于温度梯度的存在诱导产生电场力和介电力，球体颗粒向水溶液的冷侧移动且热泳速度的方向与温度梯度 ∇T_∞ 方向平行。换句话说，对于球形胶体颗粒而言，颗粒的速度方向与 $-\nabla T_\infty$ 方向一致，并且热泳系数 $D_{T|_s}$ 是一个标量。但对于椭球体颗粒，当温度梯度方向与颗粒旋转轴方向既不平行也不垂直时，颗粒的速度方向与 $-\nabla T_\infty$ 方向并不一致。图 4 给出了椭球状胶体颗粒在长径比为 22 时的热泳系数 D_T 方向与负温度梯度 $-\nabla T_\infty$ 之间的关系示意图，长形椭球体颗粒长径比用 a/b 表示，扁状椭球体颗粒长径比用 b/a 表示。 θ 表示负的温度梯度方向与颗粒旋转轴之间的夹角。



(a) 长形椭球体

(b) 扁形椭球体

图 4 椭球体颗粒热泳系数 D_T 方向与负温度梯度 $-\nabla T_\infty$ 方向之间的夹角 δ 在不同 θ 下的大小。

图 4(a)给出了长形椭球体颗粒在不同温度梯度方向下的热泳速度方向，负的温度梯度 $-\nabla T_\infty$ 与颗粒旋转轴之间的夹角 θ 分别选取 0° , 30° , 45° , 60° , 75° 和 90° 。从图中可以看出，长形椭球体颗粒的热泳系数 D_T 方向与温度梯度方向之间的夹角 δ 很小，最大也不超过 20° 。当负的温度梯度 $-\nabla T_\infty$ 与颗粒旋转轴之间的夹角 θ 小于 60° 时，长形椭球体颗粒的热泳系数 D_T 方向偏离纵向方向不超过 45° ，这是因为各向异性热泳的表达式中 $D_T|_l \cos \theta \mathbf{e}_z$ 项占主导因素。当负的温度梯度 $-\nabla T_\infty$ 与颗粒旋转轴之间的夹角 θ 大于 60° 时，长形椭球体颗粒的热泳系数 D_T 方向偏向横向，这是因为长形椭球体颗粒各向异性热泳的表达式中 $D_T|_l \sin \theta \mathbf{e}_x$ 项占主导因素。当 $\theta = 0^\circ$ 时，长形椭球体颗粒沿纵向迁移，当 $\theta = 90^\circ$ 时，长形椭球体颗粒沿横向迁移。

图 4(b)给出了扁形椭球体颗粒在不同温度梯度方向下的热泳速度方向，负的温度梯度 $-\nabla T_\infty$ 与颗粒旋转轴之间的夹角 θ 分别选取 0° , 2° , 5° , 15° , 45° 和 90° 。与长形椭球体颗粒相似的是，当 $\theta = 0^\circ$ 时，扁形椭球体颗粒沿纵向迁移，当 $\theta = 90^\circ$ 时，扁形椭球体颗粒沿横向迁移。不同的是，当负的温度梯度 $-\nabla T_\infty$ 与颗粒旋转轴之间的夹角 θ 非常小时（例如 $\theta = 2^\circ$ ），扁形椭球体颗粒的热泳系数 D_T 方向与负的温度梯度 $-\nabla T_\infty$ 之间的夹角 δ 随着 θ 角的增大而急剧增大，这是因为扁形椭球体颗粒各向异性热泳的表达式中 $D_T|_l \sin \theta \mathbf{e}_x$ 项占主导因素。当 $\theta = 5^\circ$ 时，扁形椭球体开始偏向横向移动，并且当 $\theta = 15^\circ$ 时，扁形椭球体颗粒的热泳系数 D_T 方向与负的温度梯度 $-\nabla T_\infty$ 之间的夹角 δ 达到最大值 60° 。而当 $\theta > 15^\circ$ 时， δ 角随着 θ 的增大开始缓慢减小。

3 结论

本文介绍了温度梯度方向与颗粒旋转轴方向存在夹角时的各向异性热泳，采用边界层近似法对高度稀释的水溶液中带薄 EDL 的椭球状胶体颗粒的各向异性热泳进行了理论分析，并利用标准椭球正交坐标系，推导出了温度场、热泳速度、热泳力和热泳系数的分析解。为了探究各向异性热泳的特性，利用参数化分析将所得分析解带入相应的数值计算，对计算结果进行对比分析，得出了纵向热泳系数和横向热泳系数与颗粒长径比的关系、各项异性热泳的大小和方向与颗粒长径比和 θ 角的关系以及各向异性热泳力的大小与颗粒长径比和 θ 角的关系。

通过分析发现，当温度梯度的方向与颗粒的旋转轴方向存在夹角 θ （ $\theta \neq 0^\circ$ 且 $\theta \neq 90^\circ$ ）时，颗粒将发生各向异性热泳行为，颗粒的运动方向与温度梯度方向并不平行，因此各向异性热泳系数应该用一个向量表示。值得注意的是，椭球体颗粒的平均热泳系数 $D_T|_{ave}$ 等于相应的球状颗粒热泳系数 $D_T|_s$ ，并且该值恰好等于 $\theta = 60^\circ$ （ $\theta = 45^\circ$ ）的长形椭球体（扁形椭球体）热泳系数 D_T 。该结论与 Zhou 等人的类花生状胶体颗粒热泳实验结果一致，对 Wang 等人^[13]实验中的观察到的杆状颗粒热泳系数与球状颗粒相近做出了解释，也解释了 Blanco 等人^[12]在密集杆状颗粒热泳实验中观察不到各向异性热泳行为的原因。各向异性热泳的理论为热泳技术的开发和利用提供了新思路。

参考文献

- [1] Ludwig C. Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen [J]. Sitzungsber Akad Wiss Wien Math-Naturwiss, 1856, 20(53): 302-311.
- [2] Derjaguin B, Yalamov Y. Theory of thermophoresis of large aerosol particles[J]. Journal of colloid science,

1965, 20(6): 555-70.

- [3] Buongiorno J. Convective transport in nanofluids[J]. Journal of Heat Transfer, 2006, 128(3): 240-250.
- [4] Jiang H, Natsuhiko Y, Masaki S. Active Motion of a Janus Particle by Self-Thermophoresis in a Defocused Laser Beam [J]. Physics, 2010, 105(26) : 268302-268305.
- [5] Liu C, Zhao J, Tian F, et al. Low-cost thermophoretic profiling of extracellular-vesicle surface proteins for the early detection and classification of cancers[J]. Nature biomedical engineering, 2019, 3(3): 183-93.
- [6] Wienken C J, Baaske P, Rothbauer U, et al. Protein-binding assays in biological liquids using microscale thermophoresis[J]. Nature communications, 2010, 1(1): 1-7.
- [7] Shoji T, Itoh K, Saitoh J, et al. Plasmonic manipulation of DNA using a combination of optical and thermophoretic forces: separation of different-sized DNA from mixture solution[J]. Scientific reports, 2020, 10(1): 1-10.
- [8] Braibanti M, Vigolo D, Piazza R. Does thermophoretic mobility depend on particle size?[J]. Physical review letters, 2008, 100(10): 108303.
- [9] Syshchik O, Afanasenkau D, Wang Z, et al. Influence of temperature and charge effects on thermophoresis of polystyrene beads[J]. The European Physical Journal E, 2016, 39(12): 1-9.
- [10] Eslahian K A, Majee A, Maskos M, et al. Specific salt effects on thermophoresis of charged colloids[J]. Soft Matter, 2014, 10(12): 1931-6.
- [11] Zhou Y, Zhao C, Li K, et al. Numerical analysis of thermal conductivity effect on thermophoresis of a charged colloidal particle in aqueous media[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 142: 118421.
- [12] Blanco P, Kriegs H, Lettinga M P, et al. Thermal diffusion of a stiff rod-like mutant Y21M fd-virus[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(5): 1602-9.
- [13] Wang Z, Kriegs H, Buitenhuis J, et al. Thermophoresis of charged colloidal rods[J]. Soft Matter, 2013, 9(36): 8697-704.
- [14] Zhou Y, Yang Y, Zhu C, et al. Numerical Analysis of Thermophoresis of a Charged Spheroidal Colloid in Aqueous Media[J]. Micromachines, 2021, 12(2): 224-34.
- [15] Tan Z, Yang M, Ripoll M. Anisotropic thermophoresis[J]. Soft matter, 2017, 13(40): 7283-91.
- [16] Masliyah J, Bhattacharjee S. Electrokinetic and colloid transport phenomena[M]. John Wiley & Sons, 2006.
- [17] Fayolle S, Bickel T, Würger A. Thermophoresis of charged colloidal particles[J]. Physical Review E, 2008, 77(4): 041404.
- [18] Fair M, Anderson J. Electrophoresis of nonuniformly charged ellipsoidal particles[J]. Journal of colloid and interface science, 1989, 127(2): 388-400.

压力对纤锌矿 $XN(X=Al,Ga)$ 材料热输运特性显著的调节作用

田鹏^{1,†}, 宋鑫^{2,†}, 李庆刚^{2,†}, 李文贺¹, 高宇飞^{1,*}, 唐大伟^{1,*}

1 大连理工大学能源与动力学院, 辽宁省大连市, 116024

2 辽宁省军区, 辽宁省沈阳市, 110032

(Tel:18640422779, Email: gaoyufei@dlut.edu.cn & dwtang@dlut.edu.cn)

摘要: 本文基于第一性原理和声子玻尔兹曼输运方程方法系统地研究了纤锌矿 GaN、AlN 晶格热导率在单轴 (z 轴) 和双轴 (xy 轴) 压力作用下的变化特征。研究表明随着轴向压力的增大, GaN 的热导率呈现出非单调趋势 (先升后降), 其热导率在单、双轴压缩作用下的最大增幅分别达到 25%、48%; 而 AlN 的热导率则表现出单调的压力依赖性, 在单双轴压缩下其热导率的最大增幅可达到 60%。进一步, 我们还发现压力可以有效调控两种材料热导率的各向异性: 在压力作用下, GaN 的热导率可由各向同性变为各向异性, 而 AlN 的热导率则可变为与零压状态相反的各向异性。此外, 我们还分析了同位素散射对上述两种材料热输运特性的影响, 以及轴向压缩对 GaN、AlN 电子结构的影响, 并与静水压力结果进行对比。本文研究为半导体热输运性能和带隙的压力调控提供了一些有意义的结果, 将为相应材料的工程应用提供一定的导向性建议。

关键词: 第一性原理; 应变工程; 热输运; AlN; GaN

0 前言

微纳米尺度下的材料热输运特性是电子/光电子设备热电性能提升以及电子器件热管理的关键, 而热导率又是材料热输运特性的重点关注问题。高热导率是热界面材料的基本条件, 同时也是纳米电子器件散热的必要条件。

AlN 和 GaN 是重要的宽带隙第三代半导体材料的典型代表, 广泛应用于发光二极管、场效应晶体管、激光发生器、压电发生器等高温高频高功率电子器件等方面。AlN 具有良好的导热性和机械稳定性, 6.2eV 的宽能隙以及从紫外到中红外的宽透明窗口覆盖, 这使得基于 AlN 的光电子设备能够在紫外、可见光、近红外以及中红外波段内工作^[1]。

[†] 上述作者贡献相同

GaN 是另一种具有代表性的宽禁带（3.4eV）半导体材料^[2]，与传统的 Si、GaAs 相比，其具有独特的电子、光电和机械性能^[3-5]，可以承受更高的击穿电压和更高的温度^[6-8]。尽管它们的电子和光学特性备受关注，但由于光电器件集成度高而尺寸小的特点，热传输特性在这些高温、高功率、高频电子器件的散热中起着关键作用。

随着热输运理论计算技术的发展，人们也对微纳尺度下 AlN 和 GaN 的热输运特性进行了一定的探索。Lindsay 等人^[9]采用第一性原理方法结合玻尔兹曼运输方程，精确求解了纤锌矿 GaN 的晶格热导率。Li 和 Mingo^[10]报道了 AlN 块状和纳米线形式的晶格热导率。Wu 等人^[11]从第一性原理晶格动力学的角度对 GaN 与纤锌矿 ZnO 的热导率差异较大作出了解释。Yang 等人^[12]强调了电子与电子之间的相互作用对纤锌矿 GaN 晶格热导率的影响。我们可以看到，对于纤锌矿 GaN 和 AlN 的热输运理论计算主要集中在常规相态下，缺少应变调控热导率方面的研究。

因此，本文运用第一性原理，通过对室温下的 AlN 和 GaN 的单轴（z 轴）和双轴（xy 轴）进行压缩，讨论了不同压力条件下两者的应力应变关系、晶格常数、能带结构、声子属性和晶格热导率对压力的依赖性，从三声子散射的角度研究了同位素散射对 GaN 和 AlN 热输运机理的显著影响，对日后材料的工程应用提供一定的导向性建议。

2 模拟方法

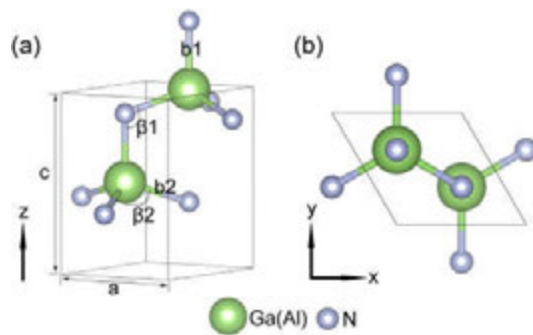


图 1 GaN 和 AlN 的(a)原胞结构图与(b)俯视图。图中标明了晶格长度和键长键角的位置

所有的第一性原理计算工作都是采用基于密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）的 VASP 模拟包^[13]完成的,分别采用了基于投影缀加波^[14-16]的局域密度近似（Local density approximation, LDA）和广义梯度近似（Generalization-gradient approximation,

GGA) 两种方法进行计算。由于 Ga 的 d 轨道会与 N 的 p 轨道发生能量共振^[17]而影响计算结果, 因此将 Ga 的 d 轨道的电子视为价电子。在晶体结构计算中采用纤锌矿结构的 AlN 和 GaN 原胞, 其结构如图 1 所示。结构优化时, 布里渊区采用 10×10×6 的 k 网格^[18], 原子位置和晶格常数完全弛豫后作用在原子上的残余应力和最小能量分别低于 10⁻²eV/Å、10⁻⁶eV, 平面波基的截断能为 550eV。在施加压力过程中, 我们分别沿 z 轴与 xy 轴对 GaN 和 AlN 施加单轴以及双轴压力, 并将对应轴的压力调整到指定值, 使误差不得超过 0.02Gpa。在计算力常数过程中, 我们采用 4×4×2 的超胞利用密度泛函微扰法^[19]获得二阶力常数; 对于三阶非简谐力常数, 我们则采用原子位移为 0.01 Å 的 4×4×2 超胞进行计算, 并考虑相互作用截止到第三近邻。在获得二阶简谐力常数和三阶非简谐力常数后, 晶格导热率可表示为^[20]:

$$k^{\alpha\beta} = \frac{1}{k_B T^2 V N} \sum_{\lambda} f_{\lambda}^0 (f_{\lambda}^0 + 1) (\hbar \omega_{\lambda})^2 v_{\lambda}^{\alpha} F_{\lambda}^{\beta} \quad (1)$$

此处 α 和 β 是笛卡尔坐标分量, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, V 为单胞体积, f_0 是平衡时声子的玻色-爱因斯坦分布, N 是布里渊区中 q 点数量, $\hbar$ 是普朗克常数。平衡时 λ 声子模的声子频率、群速度分别是 ω_{λ} , v_{λ} , λ 代表第 v 个声子支的第 q 个点, F_{λ}^{β} 为平均自由程的 β 分量。考虑到计算成本与准确性, q 网格取值为 24×24×16 (GaN) 和 20×20×16 (AlN)。

表 1 GGA 与 LDA 以及实验得到的晶格常数和热导率

		Lattice		Thermal				Lattice		Thermal	
		constant(Å)		conductivity(W/mk)				constant(Å)		conductivity(W/mk)	
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>k</i> _{xy}	<i>k</i> _z			<i>a</i>	<i>c</i>	<i>k</i> _{xy}	<i>k</i> _z
GaN	GGA	3.216	5.240	217.51	218.01	AlN	GGA	3.128	5.017	308.15	281.36
	0.9916GGA	3.189	5.196	243.97	247.67		0.9945GGA	3.110	4.989	332.07	290.19
	LDA	3.158	5.146	260.91	275.99		LDA	3.091	4.950	335.14	304.91
	Exp ^[21]	3.190	5.189				Exp ^[24]	3.111	4.980		
	Exp ^[22]			230			Exp ^[25]			321	
	Exp ^[23]			224±5			Exp ^[26]			320±40	

我们使用 GGA 与 LDA 两种计算方法得到了 GaN、AlN 的晶格常数和热导率（表 1）以及声子色散曲线（图 2）。根据表 1 可见 GGA（LDA）方法计算得到的晶格常数偏大（偏小），为优化计算结果，我们对晶胞的晶矢进行了缩放，分别将其乘以系数 0.9916（GaN）和 0.9945（AlN）使其与晶格常数的实验值^[21,22]相贴合，这等效于在广义梯度近似结构优化的基础上再添加一个微小的静水压力进行修正，使结果更具有现实意义。而经过计算发现，在进行缩放后，计算得到的色散曲线与实验值^[21,27,28]吻合更好，尤其是在低频区域（图 2（a）（d）），同时计算得到的热导率也与实验值^[23,25,26]更加接近（表 1），而不添加缩放系数时局域密度近似得到的热导率比广义梯度近似高出近 23%（GaN）与 8.6%（AlN）。基于上述测试，本文中后续的计算（热导率，同位素散射的影响，电子能隙等）均是在缩放晶矢的前提下完成的。此外，需要说明的是单轴压缩均指对 z 轴的操作，双轴压缩为对 xy 轴的操作，二阶力常数与三阶力常数均是在修正后的晶格常数的基础上获得的，而添加缩放因子的方法在前人的研究中也有使用^[28,29]。

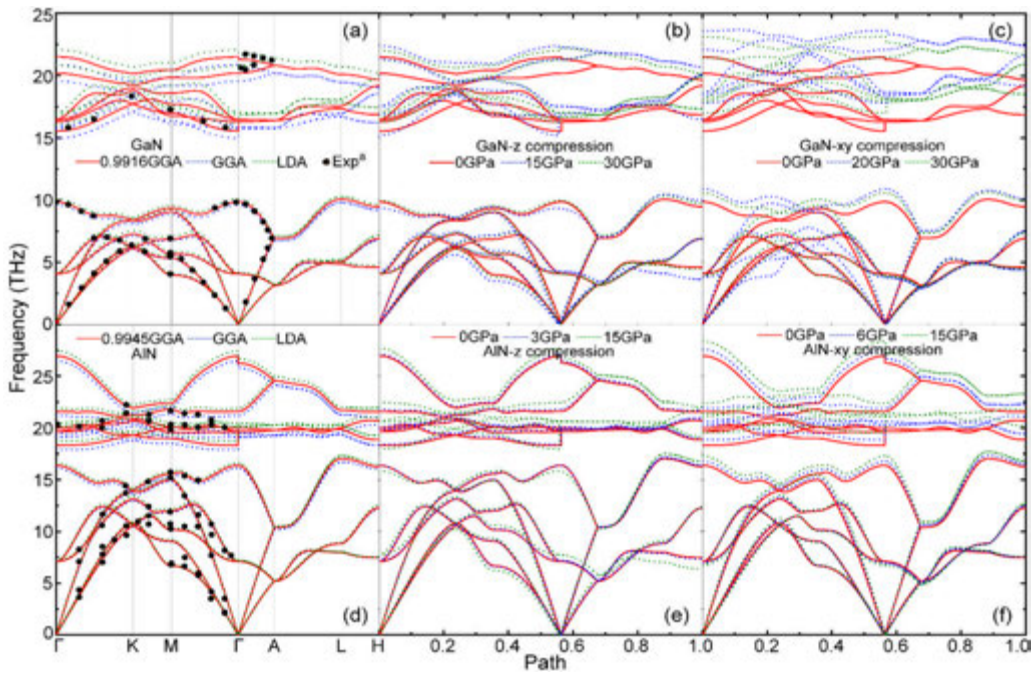


图 2 使用不同计算方法得到的(a)GaN 与(d)AlN 色散曲线。GaN 在(b)单轴以及(c)双轴压缩下的色散曲线。AlN 在(e)单轴以及(f)双轴压缩下的色散曲线。实验值来自参考文献^[27,28]。

3 结果分析

3.1 热导率的压力依赖性

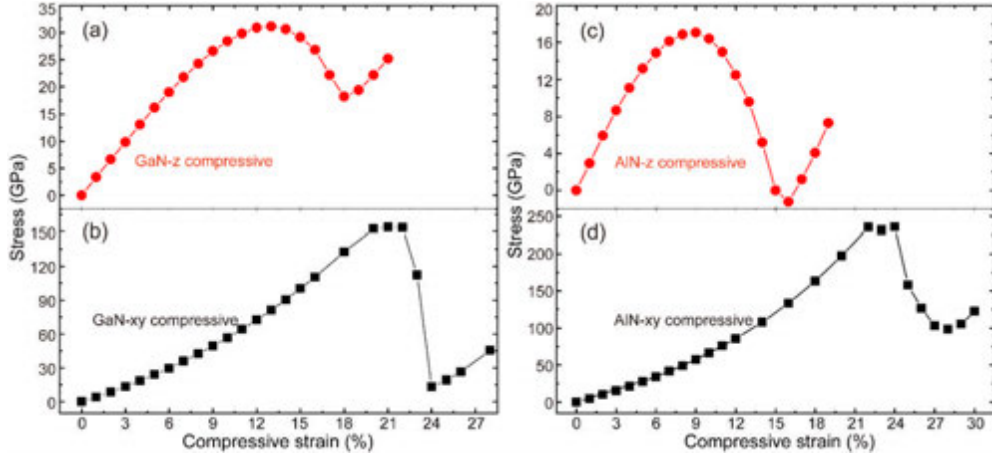


图 3 (a-b)GaN 与(c-d)AlN 的应力-应变曲线。红色为单轴压缩，黑色为双轴压缩。

首先，为了确保材料在应变范围内不会发生断裂，我们计算了 GaN 和 AlN 的应力-应变关系（图 3）。由图可见两者均为塑性材料，可承受较高的弹性变形，而相较于单轴应变，两种材料均能承受更高的双轴应变，具体来说：GaN 能承受 12% (30.9Gpa) /20% (152Gpa) 的单轴/双轴应变，而保持动力学稳定，AlN 能承受 8% (16.8Gpa) /22% (235Gpa) 的单轴/双轴应变，这与之前的研究结果一致^[30]。基于此，本文中 GaN 的最高压力设置为 30Gpa, AlN 设置为 15Gpa, 结合声子谱计算发现在此压力范围内材料是动力学稳定的，无虚频存在（图 2）。

在确定应变范围后，我们计算了 GaN 与 AlN 单轴压缩和双轴压缩下热导率的变化趋势（图 4）。结果表明：（1）压力可以使 GaN 的热导率由各向同性变为各向异性，而使 AlN 的热导率展现出相反的各向异性（常压和低压下 $k_{xy} > k_z$, 高压下 $k_{xy} < k_z$ ），无论 GaN 还是 AlN, k_z 增幅都要高于 k_{xy} ，即 z 轴方向的热导率对压力更为敏感；（2）GaN 表现出非单调的压力依赖性（先升后降，单轴压缩时热导率在 15Gpa 达到峰值，增幅为 25%，双轴压缩时峰值出现在 25Gpa，增幅为 48%），AlN 则表现出单调的压力依赖性，热导率最高增长幅度可达 60%。（3）AlN 对单轴压力更加敏感，3Gpa 的压力可以使 k_z 增长 45%，

而实现相同热导率涨幅需要给予双轴近 10Gpa 的压力。GaN 则对双轴压力比较敏感，其热导率在双轴压力下的增幅要显著高于单轴情况。

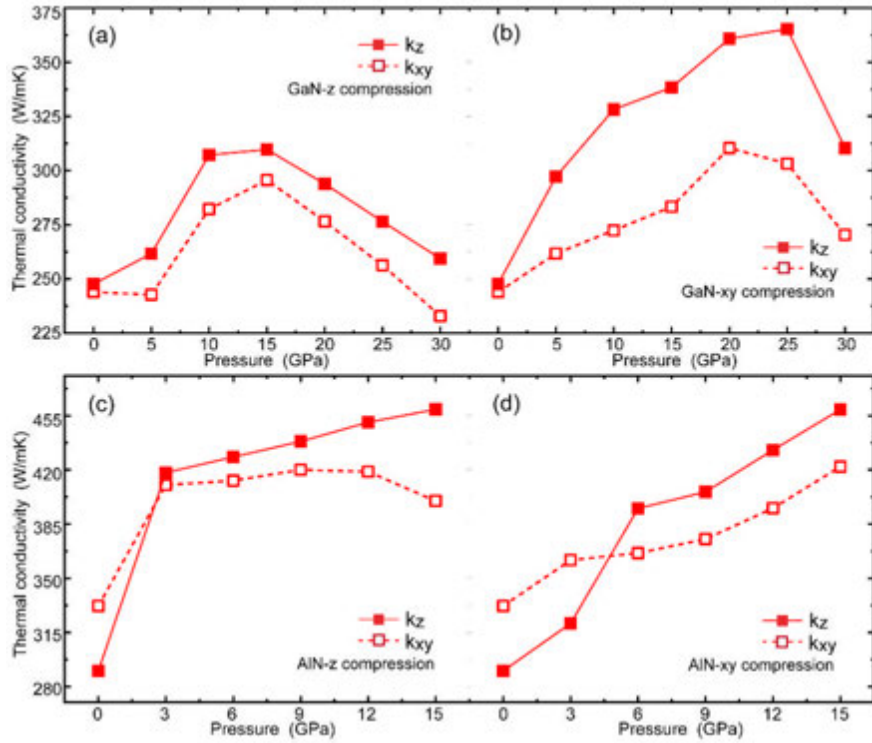


图 4 GaN(a)单轴以及(b)双轴压缩的热导率变化趋势；AlN(c)单轴以及(d)双轴压缩的热导率变化趋势。

为分析上述热导率变化趋势的成因，我们计算了 GaN 声子属性的相关参数并进行归一化处理得到图 5，结果表明体积比热对压力的变化不敏感，增长较小，其对热导率的影响不大；而声子群速度随压力的变化呈现出显著的单调增长趋势，并未表现出与热导率相同的变化趋势；声子寿命则表现出和热导率变化相同的趋势。因此可以推断 GaN 热导率并非由材料的简谐性（声子群速度）决定，而是由非谐性决定的。其具体机理可理解为：在低压段，声子群速度和声子寿命的共同增加决定了热导率在此阶段表现出上升趋势，而在高压段，虽然声子群速度依然表现出增长趋势，但声子寿命表现出明显的下降趋势，这决定了此阶段 GaN 的热导率展现出下降趋势。

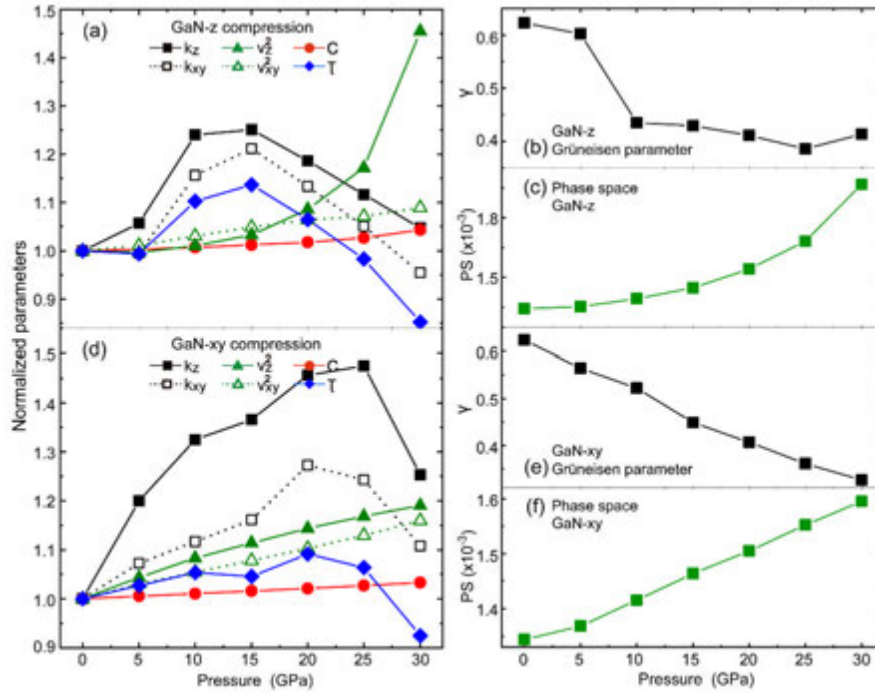


图 5 GaN(a)单轴以及(d)双轴压缩时归一化的热导率、群速度的平方值、比热、声子寿命。GaN 单轴压缩的(b)平均格林尼森参数和(c)平均相空间。GaN 双轴压缩的(e)平均格林尼森参数和(f)平均相空间

进一步我们结合声子散射强度和散射通道数更深入的分析 GaN 在压力作用下的热输运机理。根据声子散射理论，格林艾森参数可以衡量声子散射强度，其下降意味着声子散射强度的降低，这对热输运有促进作用；而相空间则用来衡量声子散射通道的数量，其增加意味着声子散射几率的增加，这对声子的热输运有抑制作用。结合上述理论和图 5 中的结果，我们可以得出结论：GaN 在压力作用下前半段热导率的增加趋势是由散射强度的下降决定的，而后半段的下降趋势则是由散射通道数的增加导致的，散射强度的下降和散射通道数的增加这两种机理的竞争机制导致了 GaN 的热导率表现出非单调的压力依赖性。

接下来，我们也计算了 AlN 的相应声子参数（图 6）。由图可见，与 GaN 相似，AlN 的体积比热对其热导率影响不大，而声子群速度和声子寿命均表现出与热导率一致的趋势，但声子寿命的增幅要远高于声子群速度的增幅，且声子寿命也有着与热导率更加一致的变化趋势，如：单轴压缩时，声子寿命和热导率在 0-3GPa 阶段均表现出快速增长趋

势，而在 3-15GPa 过程中两者的增长均较为缓慢。这意味着 AlN 的热输运特性依然主要由非谐性（声子散射）决定。

进一步结合散射强度和散射通道数分析我们可以发现，AlN 与 GaN 的主要区别在于 AlN 的声子散射相空间随压力的增加表现出单调下降趋势（图 6），这意味着声子散射通道数的减少，其将导致热导率的增加。再结合格林艾森参数的下降趋势（散射强度的下降），上述现象意味着 AlN 的热导率将表现出正的压力依赖性，这与图 4 的结果一致。

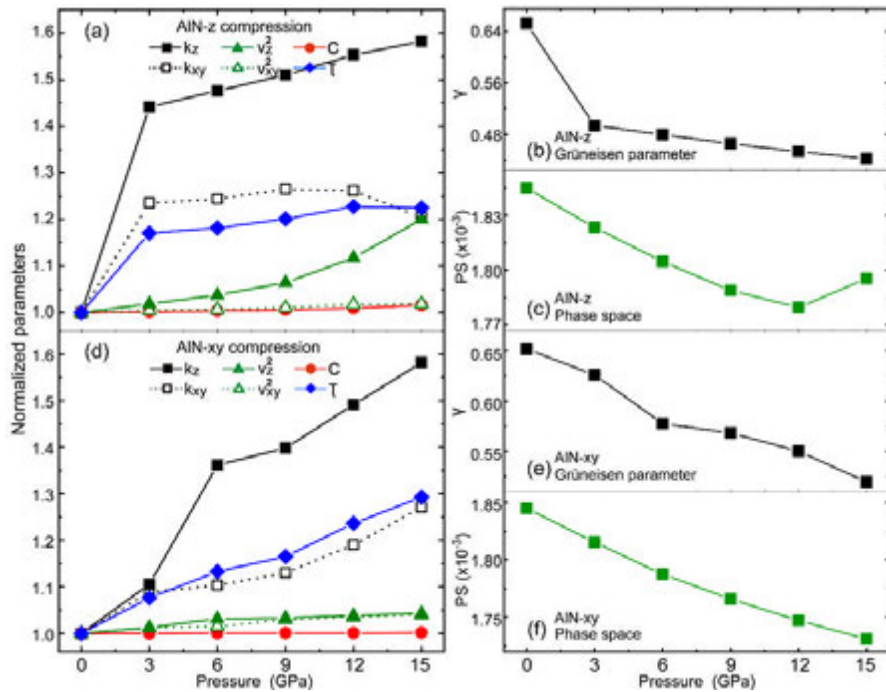


图 6 归一化处理后 AlN(a)单轴以及(d)双轴压缩时的热导率、群速度的平方值、比热、声子寿命。AlN 在单轴压缩作用下的(b)格林尼森参数和(c)相空间；AlN 在双轴压缩作用下的(e)格林尼森参数和(f)相空间。

3.2 同位素对热导率的影响

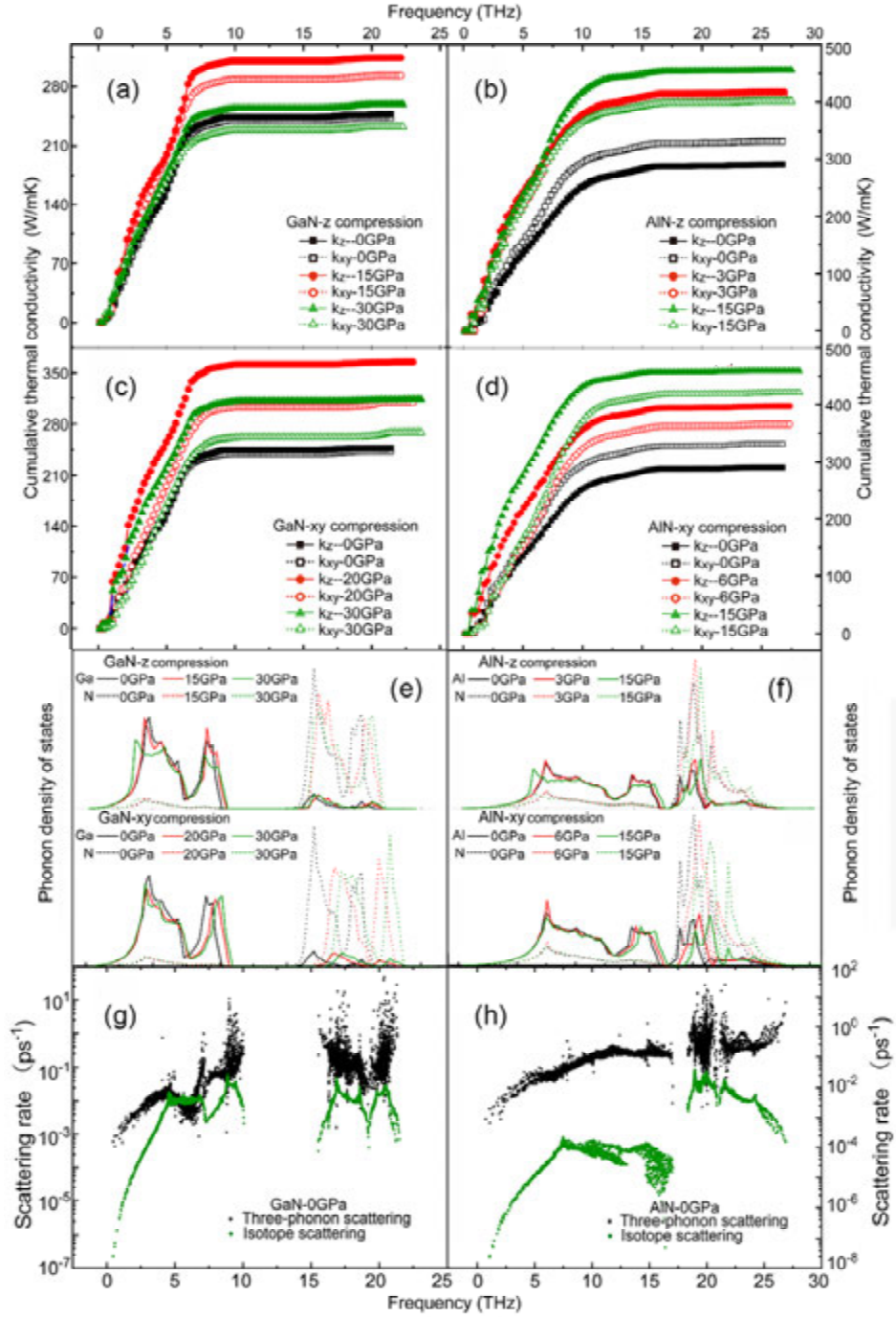


图 7 典型压力下 GaN(a)单轴以及(c)双轴压缩时的累积热导率对频率的响应; 典型压力下 AlN(b)单轴以及(d)双轴压缩时的累积热导率对频率的响应。GaN(e)和 AlN(f)单轴以及双轴压缩时典型压力下不同原子的声子态密度。(g)GaN 与(h)AlN 在 0GPa 时的声子-声子散射与同位素散射速率。

本文研究涉及的元素在自然界中的同位素浓度^[31]为 Ga^{67} 60.11%和 Ga^{71} 39.89%（两种同位素浓度相当）， Al^{27} 100%（仅有一种同位素）， N^{14} 99.63%和 N^{15} 0.37%（ N^{14} 占绝对主导），由上述信息我们发现 Ga 原子有两种浓度相当的同位素。结合声子热导率贡献（图 7（a,b,c,d））和声子态密度（图 7（e,f）），我们可以发现 GaN 和 AlN 的热导率主要由低频声子贡献，而低频声子主要是由 Ga 和 Al 等重原子贡献，因此我们可以推断同位素将对 GaN 的热导率产生重要影响。

为印证这一结论，我们计算了 GaN 和 AlN 的声子散射率和同位素散射率（图 7（g, h））。该图的数据表明，GaN 的同位素散射主要由 Ga 元素贡献，低频区域(4~7THz)同位素散射与三声子散射率处于同一数量级甚至略高于三声子散射。AlN 同位素散射由 N 贡献并主要影响高频区域，而低频区域散射速率则比三声子散射率低 2~3 个数量级。考虑到热导率主要由低频声子贡献，其中 8THz 以下低频声子对 GaN 热导率贡献超过 95%，15THz 以下低频声子对 AlN 热导率贡献超过 97%，这表明同位素对 GaN 的热导率影响巨大，而对 AlN 则可忽略不计。

3.3 电子能隙对压力的响应

GaN 和 AlN 作为重要的宽带隙半导体材料在纳米电子光电子领域有着广泛的应用，因此我们也对上述材料的电子能隙对轴向压力的响应做了研究。研究表明无论单轴还是双轴压缩对 GaN 的能隙均没有显著的影响，其能隙值始终维持在 1.7~1.8eV 之间（图 8（a）），这与前人的研究结果一致^[32-34]；而压缩对 AlN 的能隙的影响则较为显著，AlN 的能隙对单轴压缩呈现线性负响应，而对双轴压缩呈现正响应（15Gpa 除外）（图 8（b））。前人报道过 GaN 和 AlN 的电子能隙与静水压力呈正相关关系^[35]，结合本节结果可知，两者的电子能隙对轴向压力与静水压力的响应存在明显差异。上述结果将为基于 GaN 和 AlN 的可控能隙电子产品设计提供新的思路。

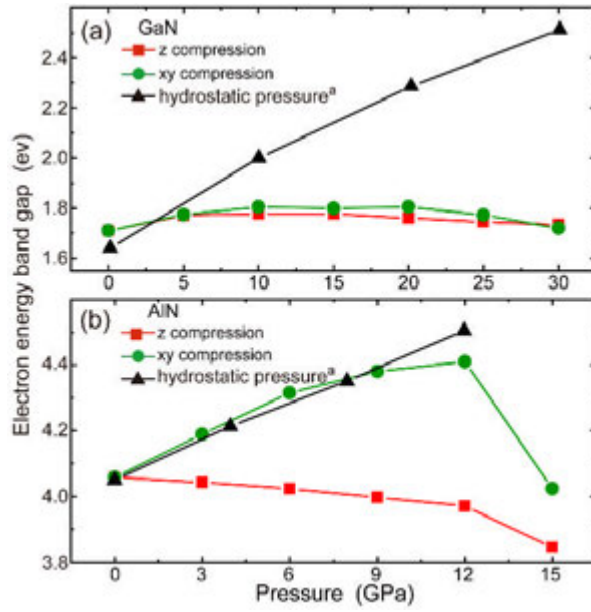


图 8 轴向压缩对(a)GaN 与(b)AlN 电子能隙的影响。静水压力下 GaN、AlN 的电子能隙值来源于参考文献^[32,33]

同时，我们还计算了单轴和双轴压缩时典型压力（0Gpa、15Gpa、30Gpa）下材料的电子态密度，结果表明，轴向压力可以使费米能级附近的电子态密度发生改变，进而影响能带的宽度（图 9 和图 10），同时会影响导带底附近的电子与价带顶附近空穴的有效质量从而改变它们在外电场下的迁移能力。

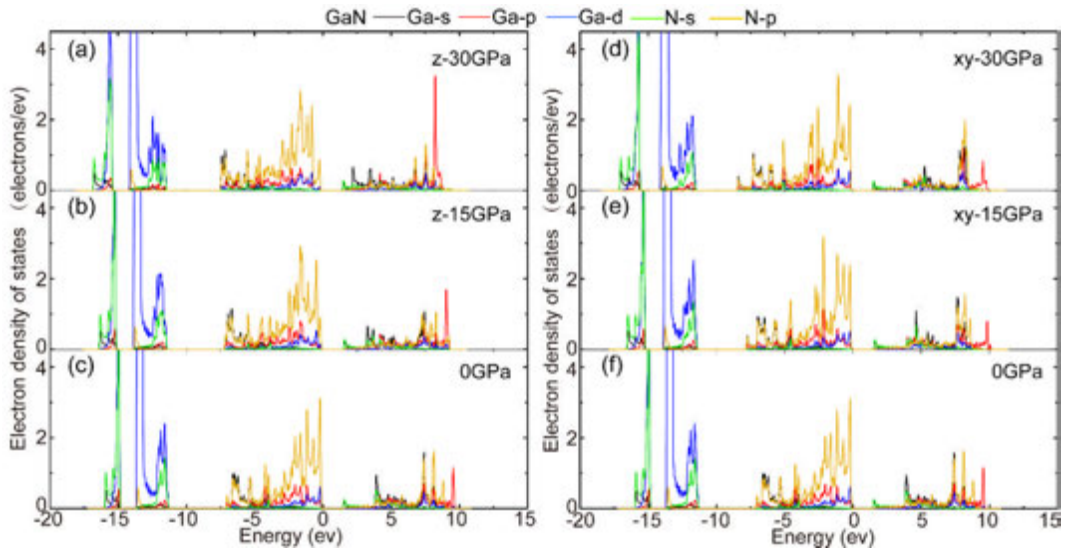


图 9 典型压力下 GaN(a-c)单轴以及(d-f)双轴压缩时的电子态密度

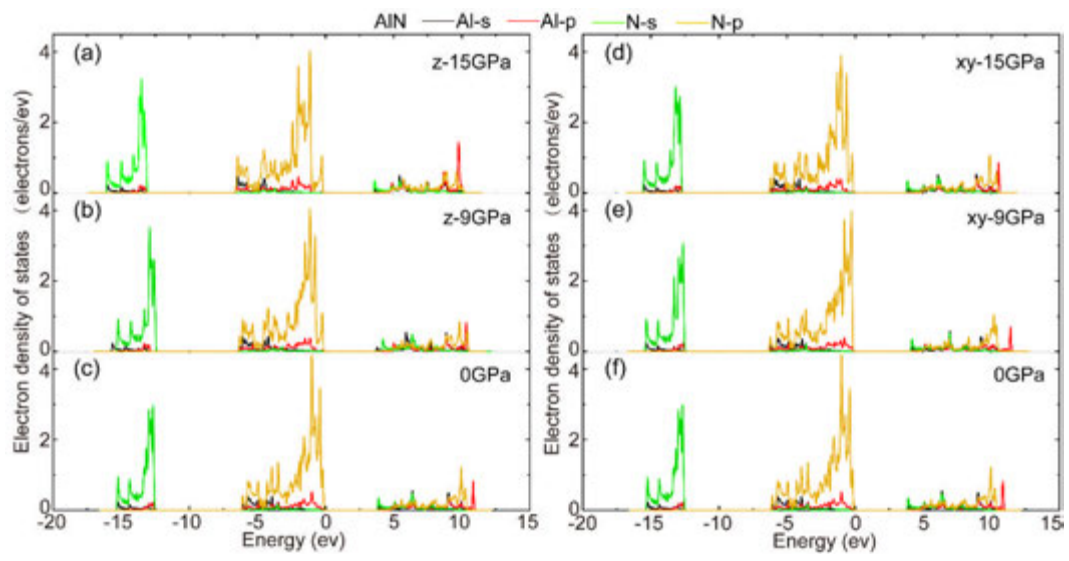


图 10 典型压力下 AlN(a-c)单轴以及(d-f)双轴压缩时的电子态密度

4 结论

本文基于第一性原理计算研究了单轴（z 轴）与双轴（xy 轴）压缩对 GaN 和 AlN 热输运特性的影响，并从声子角度阐述了其中的机理，此外，GaN 和 AlN 中同位素散射的差异以及能隙对轴向压力的响应也在本文的研究之列。研究表明：（1）GaN 的热导率在轴向压力作用下呈现先升后降的非单调趋势，这是由声子散射强度降低和声子散射通道增加两种机制的竞争导致的，而 AlN 的热导率则表现出对轴向压缩的单调正响应趋势。（2）两种材料的 z 轴热导率对压力的响应更为敏感，其增幅显著大于 x、y 轴热导率的增幅，这导致两种材料在压力作用下表现出独特的各向异性热导率。（3）AlN 热导率在低压下对单轴压缩的响应更为敏感，施加 3Gpa 的单轴压力即可使其热导率增长 45%，而在双轴压缩下获取相应的增幅则需要施加 10Gpa 左右的压力，与此不同的是 GaN 则对双轴压缩的响应更为敏感。（4）同位素散射对 GaN 有显著影响，GaN 的同位素散射率在低频区域（4~7THz）与三声子散射率处于同一量级甚至略高于三声子散射，而 AlN 在低频段的同位素散射率则比三声子散射率低 2~3 个数量级。（5）GaN 的电子能隙在单轴以及双轴压缩过程中基本保持不变，而 AlN 的能隙对单轴压缩呈现负响应，对双轴压缩呈现正响应，这与静水压力下 GaN 与 AlN 的能隙线性增长形成鲜明对比。本文的研究为基于 GaN 和 AlN 的电子设备在发光二极管，场效应晶体管，激光发生器，压电发生器和电子封装等方面的应用提供了一些有意义的结果。

参考文献

- [1] Goano M, Bellotti E, Ghillino E, et al. Band structure nonlocal pseudopotential calculation of the III-nitride wurtzite phase materials system. Part I. Binary compounds GaN, AlN, and InN[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88(11): 6467-6475.
- [2] Botchkarev A, Salvador A, Sverdlov B, et al. Properties of GaN films grown under Ga and N rich conditions with plasma enhanced molecular beam epitaxy[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 77(9): 4455-4458.
- [3] Chen T, Qiu L, Yang Z, et al. An Integrated "energy wire" for both photoelectric conversion and energy storage[J]. Angewandte Communications, 2012, 51(48): 11977-11980.
- [4] Park S H, Yuan G, Chen D, et al. Wide bandgap III-nitride nanomembranes for optoelectronic applications[J]. Nano Letters, 2014, 14(8): 4293-4298.
- [5] Kobayashi Y, Kumakura K, Akasaka T, et al. Layered boron nitride as a release layer for mechanical transfer of GaN-based devices[J]. Nature, 2012, 484(7393): 223-227.
- [6] Baik K H, Irokawa Y, Kim J, et al. 160-A bulk GaN Schottky diode array[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(15): 3192-3194.
- [7] Bernardini F, Fiorentini V, Vanderbilt D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides[J]. Physical Review B, 1997, 56(16): 10024-10027.
- [8] Fujikura H, Konno T, Kimura T, et al. Homo-epitaxial growth of n-GaN layers free from carbon-induced mobility collapse and off-angle-dependent doping variation by quartz-free hydride vapor phase epitaxy[J]. Applied Physics Letters, 2020, 117(1): 012103.
- [9] Lindsay L, Broido D A, Reinecke T L. Thermal Conductivity and Large Isotope Effect in GaN from First Principles[J]. Physical Review Letters, 2012, 109(9): 095901
- [10] Wu Li, Natalio Mingo. Thermal conductivity of bulk and nanowire InAs, AlN, and BeO polymorphs from first principles[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114 (18): 183505.
- [11] Wu X, Lee J, Varshney V, et al. Thermal Conductivity of Wurtzite Zinc-Oxide from First-Principles Lattice Dynamics – a Comparative Study with Gallium Nitride[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 22504.
- [12] Jia Yue Yang, Guangzhao Qin, Ming Hu. Nontrivial contribution of Fröhlich electron-phonon interaction to lattice thermal conductivity of wurtzite GaN[J]. Applied Physics Letters, 2016, 109 (24): 242103.
- [13] Sun W, Tan C K, Tansu N. AlN/GaN Digital Alloy for Mid- and Deep-Ultraviolet Optoelectronics[J]. Scientific Reports 2017, 7(1): 11826.
- [14] Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems[J]. Physical Review B, 1981, 23(10): 5048-5079.
- [15] John P. Perdew, Kieron Burke, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made

- Simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [16] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169-11186.
 - [17] Fiorentini V V, Methfessel M, Scheffler M. Electronic and structural properties of GaN by the full-potential linear muffin-tin orbitals method: The role of the d electrons[J]. Phys Rev B Condens Matter, 1993, 47(20): 13353-13362.
 - [18] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188-5192.
 - [19] Togo A, Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science[J]. Scripta Materialia, 2015, 108: 1-5.
 - [20] Wu Li, Jesús Carrete, Nebil A Katcho, et al. ShengBTE: A solver of the Boltzmann transport equation for phonons, Computer Physics Communications, 2014, 185(6):1747-1758.
 - [21] Nilsson D, Janzén E, Kakanakova-Georgieva A. Lattice parameters of AlN bulk, homoepitaxial and heteroepitaxial material[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016, 49(17): 175108.
 - [22] Tang D, Qin G, Hu M, et al. Thermal transport properties of GaN with biaxial strain and electron-phonon coupling[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 127(3): 035102.
 - [23] Jeżowski A, Stachowiak P, Plackowski T, et al. Thermal conductivity of GaN crystals grown by high pressure method[J]. Physica Status Solidi, 2003, 240(2): 447-450.
 - [24] Rounds R, Sarkar B, Sochacki T, et al. Thermal conductivity of GaN single crystals: Influence of impurities incorporated in different growth processes[J]. Journal of Applied Physics, 2018, 124(10): 105106.
 - [25] Cheng Z, Koh Y R, Mamun A, et al. Experimental observation of high intrinsic thermal conductivity of AlN[J]. Physical Review Materials, 2020, 4(4): 044602.
 - [26] Koh Y R, Cheng Z, Mamun A, et al. Bulk-like Intrinsic Phonon Thermal Conductivity of Micrometer-Thick AlN Films[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(26): 29443-29450.
 - [27] Schwoere M, Macrander A T, Pabst M, et al. Phonons in Wurtzite Aluminum Nitride[J]. Physica Status Solidi Basic Solid State Physics, 1999, 215(177): 177-180.
 - [28] Ruf T, Serrano J, Cardona M, et al. Phonon dispersion curves in wurtzite-structure GaN determined by inelastic x-ray scattering[J]. Physical Review Letters, 2001, 86(5): 906-909.
 - [29] A Debernardi, N M Pyka, A Giibel, et al. Lattice Dynamics of Wurtzite CdS: Neutron Scattering and Ab-initio Calculations[J]. Solid State Communications, 1997, 103(55): 297-301.
 - [30] Qin L, Duan Y, Shi H, et al. Hybrid density functional theory studies of AlN and GaN

- under uniaxial strain[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2013, 25(4): 045801.
- [31] Berglund M, Wieser M E. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report)[J]. Pure and Applied Chemistry, 2011, 83(2): 397-410.
- [32] Xiao H Y, Jiang X D, Duan G, et al. First-principles calculations of pressure-induced phase transformation in AlN and GaN[J]. Computational Materials Science, 2010, 48(4): 768-772.
- [33] Xinghe L, Chuang F, Hongbo Q, et al. The electronic properties of zinc-blende GaN, wurtzite GaN and pnma-GaN crystals under pressure[C]. 18th International Conference on Electronic Packaging Technology, Harbin China, 2017: 1483-1487.
- [34] Perlin P, Gorczyca I I, Christensen N E, et al. Pressure studies of gallium nitride: Crystal growth and fundamental electronic properties[J]. Physical Review B, 1992, 45(23): 13307-13313.
- [35] Feng W, Cui S, Hu H, et al. Structural stability and optical properties of AlN explored by ab initio calculations[J]. Physica B: Condensed Matter, 2010, 405(2): 555-558.

不同极性 GaN 基底调控单层 MoS₂ 热导率

王知通, 刘森, 张晓亮*, 高宇飞*, 唐大伟*

(大连理工大学能源与动力学院, 辽宁省大连市 116024)

(Tel:18742516973, Email: zhangxiaoliang@dlut.edu.cn, gaoyufei@dlut.edu.cn and dwtang@dlut.edu.cn)

摘要: 单层 MoS₂ 由于其优异的物理和化学特性而受到广泛关注, 但其在不同极性 GaN(N-GaN、Ga-GaN) 基底作用下的晶格热导率研究并不充分。本文采用第一性原理计算的方法预测了单层 MoS₂ 在不同极性 GaN 基底作用下的晶格热导率。有趣的是, 在 Ga-GaN 基底作用下, 单层 MoS₂ 晶格热导率降低幅度是 N-GaN 基底作用下的两倍之多, 其主要原因是在 Ga-GaN 基底作用下, Mo-S 反键的增强促使声子非谐性增强, 从而使得热导率显著降低。本文的研究对单层 MoS₂ 在热管理领域的应用有一定的指导作用。

关键词: 单层 MoS₂; GaN 基底; 晶格热导率; 第一性原理计算

1 前言

最近, 单层过渡金属硫化物(Transition Metal Dichalcogenides, TMDs)由于其优异的化学稳定性^[1]、热电^[2-4]和光学特性^[5]而受到广泛关注。不同于石墨烯, 单层 TMDs 具有宽带隙和高电子迁移率等特性^[6]。这些特性使得单层 TMDs 在热电和光学应用领域成为杰出的候选者。目前, 单层 TMDs 可以通过化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)^[7, 8]以较低的成本来制备, 这为单层 TMDs 应用于纳米器件创造了有利条件。此外, 几乎对于所有的纳米器件, 热导率在其电子设计过程中是必须被考虑的物理参数之一。虽然单层 TMDs 的热导率在实验和理论上得到了广泛研究^[9-11], 但是, 在基底作用下的单层 TMDs 的热导率研究仍有不足。此外, 在实际应用中, 单层 TMDs 常与基底直接接触^[12], 因此, 研究基底作用下单层 TMDs 的热导率是非常有必要的。

单层 MoS₂ 是 TMDs 中的其中一种化合物, 近年来, 单层 MoS₂ 已经在不同的基底上成功制备, 包括 Si^[13, 14]、SiC^[15, 16]和 SiO₂^[17-19]等基底。Yang 等人^[20]通过第一性原理计算预测了 BN 和石墨烯基底可以调节单层 MoS₂ 的电子特性。Goni 等人^[21]测得了单层 MoS₂ 在云母和 SiO₂ 基底作用下的热导率, 并且表明在云母基底作用下, 单层 MoS₂ 的热导率不会改变, 而在 SiO₂ 基底作用下, 单层 MoS₂ 的热导率显著降低。Gabourie 等人^[22]通过分子动力学模拟(Molecular Dynamics, MDs)预测了单层 MoS₂ 在 SiO₂ 基底作用下的热导率, 揭示了 SiO₂ 基底会抑制单层 MoS₂ 的热导率, 并发现单层 MoS₂ 的热导率在不同厚度的基底作用下变化较小。Yan 等人^[23]通过 CVD 方法成功在 GaN 基底上制备了单层 MoS₂, 并发现在 GaN 基底上生长成的 MoS₂ 质量和均匀性更完美。目前, N 端 GaN (N-GaN)^[24]和 Ga 端 GaN (Ga-GaN)^[25]基底上均可以制备出单层 MoS₂, 这对于 MoS₂ 和 GaN 异质结在光电器件的应用提供了有利条件。此外, Sung 等人^[26]通过第一性原理计算的方法对 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS₂ 进行了电子结构的分析, 发现不同极性 GaN 对上层 MoS₂ 电子结构的影响有明显差异, 但是并没有对其热导率进行探究。上述研究发现, 单层 MoS₂ 有明显的基底效应, 但是其内在机制研究仍有不足, 为了满足单层 MoS₂ 与多种基底进行匹配, 探究在不同极性 GaN 基底作用下的单层 MoS₂ 的热导率是迫切需要的。

在这篇文章中, 我们采用第一性原理计算的方法和迭代求解玻尔兹曼方程对悬空单层 MoS₂ 以及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS₂ 的热导率进行预测和分析。结果表明, 在室温下, 单层 MoS₂ 的热导率为 19.98 W/mK, 这与先前的研究一致^[27], 值得注意的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 52076031, 52176166)

是, 在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下, 单层 MoS₂ 的热导率均有降低。有趣的是, 在 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS₂ 的热导率降低的幅度是 N-GaN 基底作用下的两倍多。为了探究单层 MoS₂ 热导率降低以及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下热导率降低幅度明显不同的原因, 本文计算和分析了单层 MoS₂ 的热输运特性的变化。这些结果可以为单层 MoS₂ 的电子和光学设计提供一定的参考价值。

2 计算方法

2.1 第一性原理计算

本文采用基于密度泛函理论的 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)^[28]软件包进行结构优化和原子受力计算。电子和离子的相互作用由平面波赝势 Projected Augmented Wave (PAW)^[29,30]进行描述, 选择 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)^[31]作为交换关联函数。为了避免由于周期性边界条件引起的原子的层间相互作用, 在面外方向添加 20 Å 的真空层。采用 DFT-D3^[32]来考虑单层 MoS₂ 和基底之间的层间范德华力。对于悬空单层 MoS₂、在 N-GaN 和 Ga-GaN 作用下的单层 MoS₂ 的三种情况, 平面波截断能均设置为 500 eV, 同时采用 11 × 11 × 1 Monkhorst-Pack^[33] k-点网格对布里渊区进行划分来确保精确计算, 能量收敛标准设置为 1 × 10⁻⁸ eV, 在结构优化过程中, 每个原子的最大受力收敛标准不少于 1 × 10⁻⁶ eVÅ⁻¹。

在自洽计算过程中, 采用 6 × 6 × 1 的超胞和 1 × 1 × 1 的 k 点。二阶和三阶原子间力常数采用 TDEP^[34-36]进行迭代获得, 对于基底作用下的单层 MoS₂, 只提取上层 MoS₂ 的原子间力常数。本研究选取 90 × 90 × 1 q 点网格来进行热导率计算, 对于三阶原子间力常数, 本文进行了原子近邻测试, 发现在截止半径为 7.5 Å 时, 热导率收敛性较好, 收敛结果如图 1 (a) 和(b)所示。

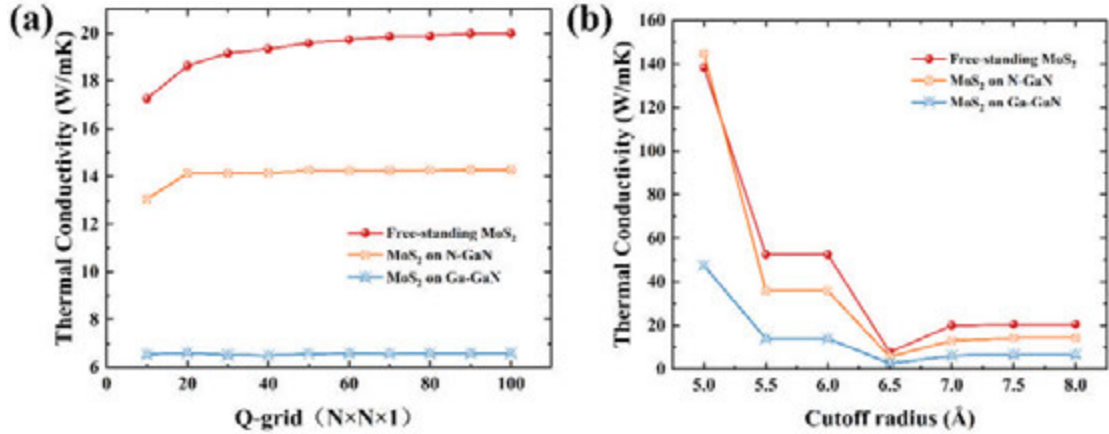


图 1 (a)和(b)分别为悬空单层 MoS₂ 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS₂ 的晶格热导率随 q 点网格和截止半径的变化规律

2.2 晶格热导率

晶格热导率可以通过求解声子玻尔兹曼输运方程来表示:

$$\kappa_L^{\alpha\beta} = \frac{1}{k_B T^2 \Omega N} \sum_{\lambda} n_0 (n_0 + 1) (\hbar \omega_{\lambda})^2 v_{\lambda}^{\alpha} v_{\lambda}^{\beta} \tau_{\lambda} \quad (1)$$

其中, α 和 β 代表笛卡尔分量, k_B 代表玻尔兹曼常数, Ω 代表原胞体积, N 代表布里渊区离散 q 点的采样数量, n_0 代表玻色-爱因斯坦分布, $\hbar$ 代表约化普朗克常数, ω_{λ} 代表 λ 声支的声子振动频率, v_{λ} 代表 λ 声支的声子群速度, τ_{λ} 代表 λ 声支的声子弛豫时间。此外, 晶格

热导率采用迭代法进行计算。

2.3 声子散射率

各声子支的散射率 $1/\tau_\lambda$ 可以通过下面的等式计算获得：

$$\frac{1}{\tau_\lambda} = \frac{1}{\tau_\lambda^{anh}} + \frac{1}{\tau_\lambda^{iso}} + \frac{1}{\tau_\lambda^B} \quad (2)$$

其中， $1/\tau_\lambda^{anh}$ 代表由于声子相互作用引起的固有非谐性散射， $1/\tau_\lambda^{iso}$ 代表由于同位素杂质引起的散射率， $1/\tau_\lambda^B$ 代表由于边界引起的散射。

2.4 声子平均自由程

声子平均自由程在声子热输运中扮演者非常重要的角色，它可由下面等式表示：

$$l_\lambda = |v_\lambda| \tau_\lambda \quad (3)$$

其中 l_λ 代表声子平均自由程。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构和声子色散关系

图 2(a)表明在垂直方向单层 MoS₂ 呈现环形六角结构，这种结构类似于石墨烯^[37]和硅烯^[38]结构。从侧面观察，Mo 原子位于两层 S 原子的中心，类似于三明治结构。单层 MoS₂ 的原胞中含有三个原子，分别为一个 Mo 原子和两个 S 原子，在 N-GaN 基底支持下的 MoS₂，上层 S 原子的投影与 N-GaN 基底中 N 原子的投影相重合；在 Ga-GaN 基底支持下的 MoS₂，上层 S 原子的投影与 Ga-GaN 基底中 Ga 原子的投影相重合。此外，基底与上层 MoS₂ 之间的距离为 3 Å。

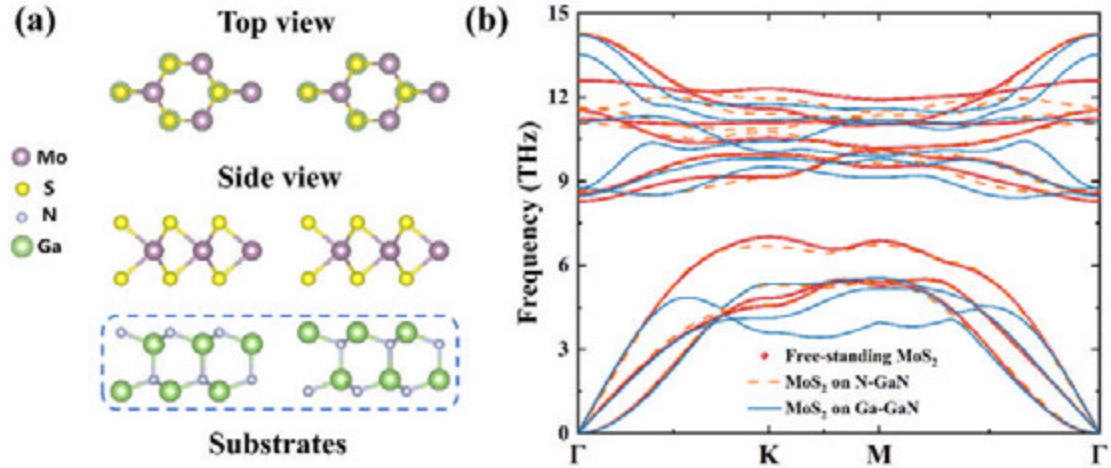


图 2 (a)单层 MoS₂ 在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底上的俯视图和侧视图，(b)悬空单层 MoS₂ 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS₂ 的声子色散关系

在计算过程中，本研究首先计算了单层 MoS₂ 的晶格常数，并保持上层 MoS₂ 的晶格常数不变，以避免由于晶格常数变化而引起上层 MoS₂ 晶格热导率的变化。此外，考虑到计算资源的问题，将 N-GaN 和 Ga-GaN 基底进行了压缩来匹配上层 MoS₂ 的晶格常数和满足周期性边界条件。本文计算了基底的晶格失配率 δ ($\delta=100\% \times |a_2 - a_1|/a_2$)，其中， a_2 代表基底压缩后的晶格常数， a_1 代表基底压缩前的晶格常数，计算结果如表 1 所示，压缩后的 N-GaN 和

Ga-GaN 基底的晶格失配率结果均小于 1%，这对基底性质的影响较小。

表 1 单层 MoS₂、N-GaN 和 Ga-GaN 的晶格常数及晶格失配率

Materials	Lattice constant (Å)	Ref (Å)	Lattice mismatch (%)
Monolayer MoS ₂	3.17	3.16 ^[26]	\
Compressed N-GaN	3.19	\	0.6
Compressed Ga-GaN	3.19	\	0.6

为了验证在基底作用下单层 MoS₂ 结构的稳定性和研究其热输运性质，本研究首先计算了声子色散关系，如图 2 (b)所示。显然，在基底作用下，上层 MoS₂ 的声子色散关系没有虚频，这说明单层 MoS₂ 在基底作用下能够稳定存在。图 2 (b)红色球形线代表悬空单层 MoS₂ 声子色散关系，这与先前的研究一致^[39, 40]。在 N-GaN 基底作用下，单层 MoS₂ 的声子色散关系变化较小，然而，在 Ga-GaN 基底作用下，单层 MoS₂ 的部分光学支在 Gamma 点的斜率明显升高，这意味着单层 MoS₂ 的高频声子群速度升高，值得注意的是，低频声学支的斜率明显降低，意味着低频声子群速度明显降低，这可能会导致单层 MoS₂ 的晶格热导率降低。

图 3 展示了悬空单层 MoS₂ 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS₂ 的声子态密度(Phonon Density of States, PDOS)，从图中可以发现，单层 MoS₂ 的声子态密度被分为两个独立区域，中间存在着一定的带隙，其中在 0-6 THz 范围内，Mo 原子占据主导地位，8-11 THz，S 原子占据主导地位。此外，在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下，单层 MoS₂ 带隙逐渐增加，分别增至 1.47 THz 和 2.64 THz，带隙的增加会在一定的程度上减少声学支和光学支的散射通道，进而减弱三声子散射过程，但是对比图 3 (a)、(b)和(c)可以发现，低频声子态密度呈现集中趋势，这意味着声学支出现聚集现象，声学支的散射通道增加，从而促进了声子散射过程，声子的散射通道会影响材料的晶格热导率。

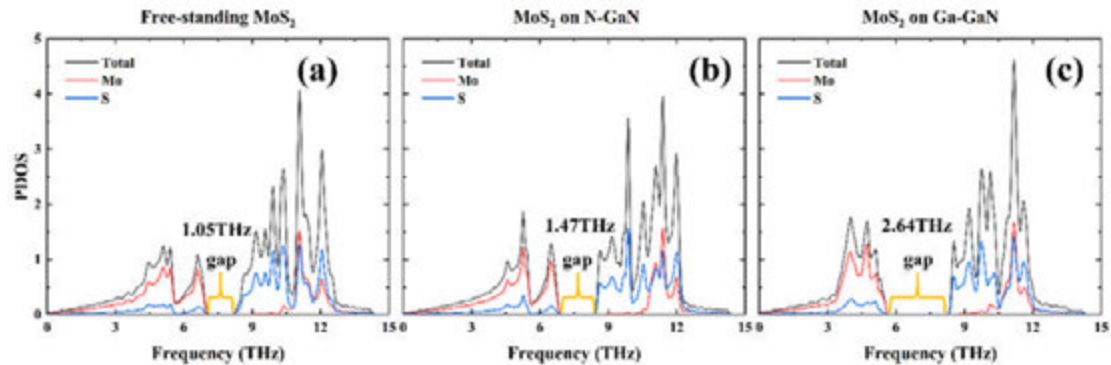


图 3 (a)、(b)和(c)分别对应悬空单层 MoS₂ 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS₂ 的 PDOS 随频率的变化

3.2 晶格热导率分析

为了研究声子振动对晶格热导率贡献的内在机制，本研究计算了晶格热导率随频率的变化，如图 4 (a)所示，结果表明，单层 MoS₂ 的晶格热导率主要集中在 0-7 THz，这与声学支所在频率相对应，表明声学支对单层 MoS₂ 的晶格热导率起主导作用。此外，在基底作用下，光学支对晶格热导率的贡献基本没发生变化，然而声学支对单层 MoS₂ 晶格热导率的贡献大幅度降低，并且在 Ga-GaN 基底作用下降低的幅度更大。

单层 MoS₂ 电子器件有时会在高于室温几百开尔文的温度下工作，比如热电器件的应用^[41]，因此有必要探究温度对晶格热导率的影响，通过求解声子玻尔兹曼输运方程，得到了悬空单层 MoS₂ 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS₂ 晶格热导率随温度的变化规律，如图 4 (b)所示，在 300K 温度下，考虑有效厚度后的单层 MoS₂ 的晶格热导率为 19.98 W/mK，在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS₂ 晶格热导率为 14.27 W/mK 和 6.58 W/mK，分别降低 28.6%和 67.1%，后者是前者的两倍之多，此外，通过拟合晶格热导率随

温度的变化,我们发现悬空单层 MoS₂ 的晶格热导率随温度的变化近似满足 $T^{-1.01}$, 然而在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下, 单层 MoS₂ 的晶格热导率随温度的变化近似满足 $T^{-1.07}$ 和 $T^{-1.21}$ 关系。在高温条件下, 材料晶格热导率随温度变化关系大于 T^{-1} 意味着该材料适合应用于散热领域^[42], 小于 T^{-1} 表明该材料适合应用于热电领域。因此, 在基底作用下, 单层 MoS₂ 有望提高其热电特性。此外, 本文对比了单层 MoS₂ 在其他基底作用下的晶格热导率, 如表 2 所示。

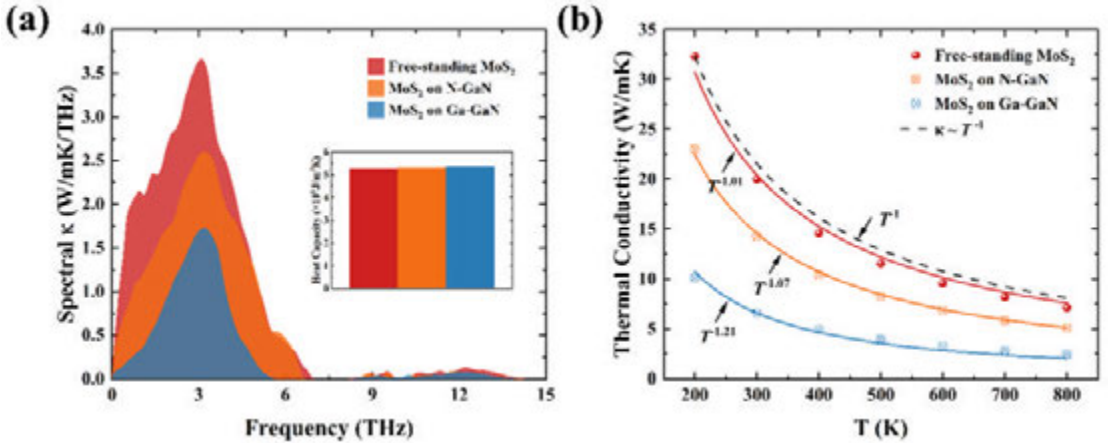


图 4 (a)悬空单层 MoS₂ 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS₂ 晶格热导率随频率的变化, 插图为比热容的变化规律, (b)悬空单层 MoS₂ 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS₂ 晶格热导率随温度的变化

表 2 在 300K 下, 悬空单层 MoS₂ 及在不同基底作用下的单层 MoS₂ 晶格热导率

Materials	Thermal conductivity (W/mK)		Ref.
	Free-standing	Supported	
Monolayer MoS ₂	34.5±4.0	\	[43]
	19.76	\	[44]
	\	62.2 ^a	[45]
	19.98	14.27 ^b 6.58 ^c	This work This work

^a Sample on SiO₂/Si, ^b Sample on N-GaN, ^c Sample on Ga-GaN

根据晶格动力学理论, 材料的晶格热导率主要由声子比热容、声子群速度和声子弛豫时间决定, 晶体的简谐性主要与声子比热容和声子群速度有关, 弛豫时间主要受非谐性影响, 为了探究单层 MoS₂ 在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下晶格热导率降低的原因, 本文计算了悬空单层 MoS₂ 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS₂ 的声子比热容, 如图 4(a)中插图所示, 结果表明, 在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下, 单层 MoS₂ 的声子比热容变化并不明显, 说明声子比热容并不是使单层 MoS₂ 晶格热导率降低的主要因素。

3.3 声子热输运分析

为了进一步研究单层 MoS₂ 晶格热导率降低幅度不同的原因, 本文计算了在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS₂ 的热输运性质, 如图 5-7 所示。首先, 我们对声子群速度进行分析, 如图 5 (a)所示, 在 0-3 THz 频率范围内, 单层 MoS₂ 的声子群速度在 N-GaN 基底作用下变化较小, 而在 3-6 THz 频率范围内, 单层 MoS₂ 的声子群速度呈现上升趋势。值得注意的是, 在 Ga-GaN 基底作用下, 单层 MoS₂ 的声子群速度在 0-6 THz 频率范围内明显降低, 且低频声子群速度频率分布缩小至 0-5.8 THz, 这可能是单层 MoS₂ 晶格热导率降低幅度远大于在 N-GaN 基底作用下的重要原因。在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下, 单层 MoS₂

的声子群速度在 9-14 THz 频率范围内均有明显升高, 但这个频率范围内的声子群速度对晶格热导率的贡献较小, 此外, 可以发现在 N-GaN 基底作用下, 单层 MoS₂ 的声子群速度在整个频率范围内呈现升高趋势, 这与 Ga-GaN 基底对单层 MoS₂ 声子群速度的作用机制明显不同。

声子群速度可以在一定程度上解释单层 MoS₂ 晶格热导率在 Ga-GaN 基底作用下降低的原因, 但不能解释在 N-GaN 基底作用下降低的原因, 因此有必要探究声子弛豫时间对单层 MoS₂ 晶格热导率的影响。如图 5 (b)所示, 在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下, 单层 MoS₂ 的声子弛豫时间在整个频率范围内均呈现不同程度的降低, 特别是在 0-3 THz 频率范围内, 在 N-GaN 基底作用下, 单层 MoS₂ 的声子弛豫时间降低幅度较大, 大约 0.5 个数量级, 而在 Ga-GaN 基底作用下, 单层 MoS₂ 的声子弛豫时间降低约 1.5 个数量级。此外, 本文计算了单层 MoS₂ 归一化后的累积热导率随声子平均自由程(Mean Free Path, MFP)的变化, 如图 5 (c)所示, 其中具有代表性的声子平均自由程(Representative Mean Free Path, RMFP)表示达到 50% 累积热导率时的MFP。在基底作用下, 单层 MoS₂ 的 RMFP 明显降低, 由等式(3)可知, 在 N-GaN 基底作用下, 声子弛豫时间的降低是单层 MoS₂ 晶格热导率降低的主要原因, 同时也说明了在 Ga-GaN 基底作用下, 单层 MoS₂ 晶格热导率降低幅度更大的原因。

声子弛豫时间的降低意味着声子之间的散射增强, 如图 5 (d)所示, 这与声子弛豫时间的变化相对应, 为了更清楚地揭示声子散射机制, 本文计算了单层 MoS₂ 三声子吸收和发射过程的八个散射通道, 如图 6 所示。对于发射过程, 悬空单层 MoS₂ 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS₂ 在 0-6 THz 范围内由 $a \rightarrow a+a$ 散射过程占主导地位, 说明在低频范围内, 主要是声学支之间的散射, 且在 Ga-GaN 基底作用下单层 MoS₂ 的 $a \rightarrow a+a$ 散射明显升高, 从而使得低频声子弛豫时间明显降低。对于吸收过程, 在 0-6 THz 范围内由 $a+a \rightarrow a$ 、 $a+o \rightarrow o$ 和 $a+a \rightarrow o$ 散射过程主导, 在 Ga-GaN 基底作用下单层 MoS₂ 的 $a+a \rightarrow a$ 散射也明显增强, $a+a \rightarrow o$ 散射过程减弱, 这可能是由于声学支和光学支之间的带隙增加而引起的, 但相比于 $a+a \rightarrow a$ 散射的增强, 这个过程对热导率的影响较小。通过上述分析, 可以得出单层 MoS₂ 声子弛豫时间的降低主要是由于声学支的散射增强引起的。

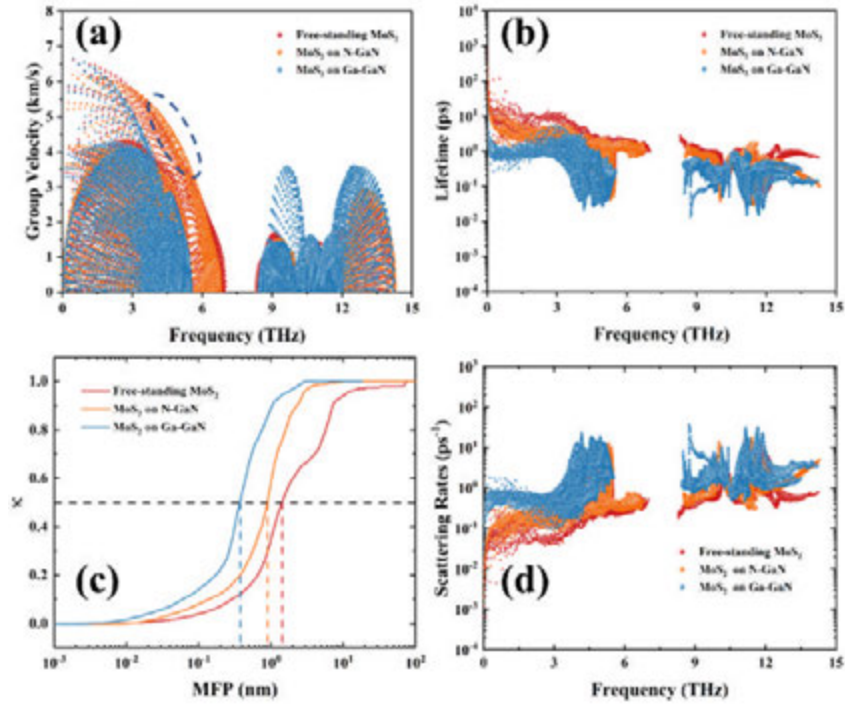


图 5 (a)、(b)和(d)分别为悬空单层 MoS₂ 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS₂ 声子群速度、弛豫时间和散射率随频率的变化, (c)为归一化后的累积热导率随 MFP 的变化

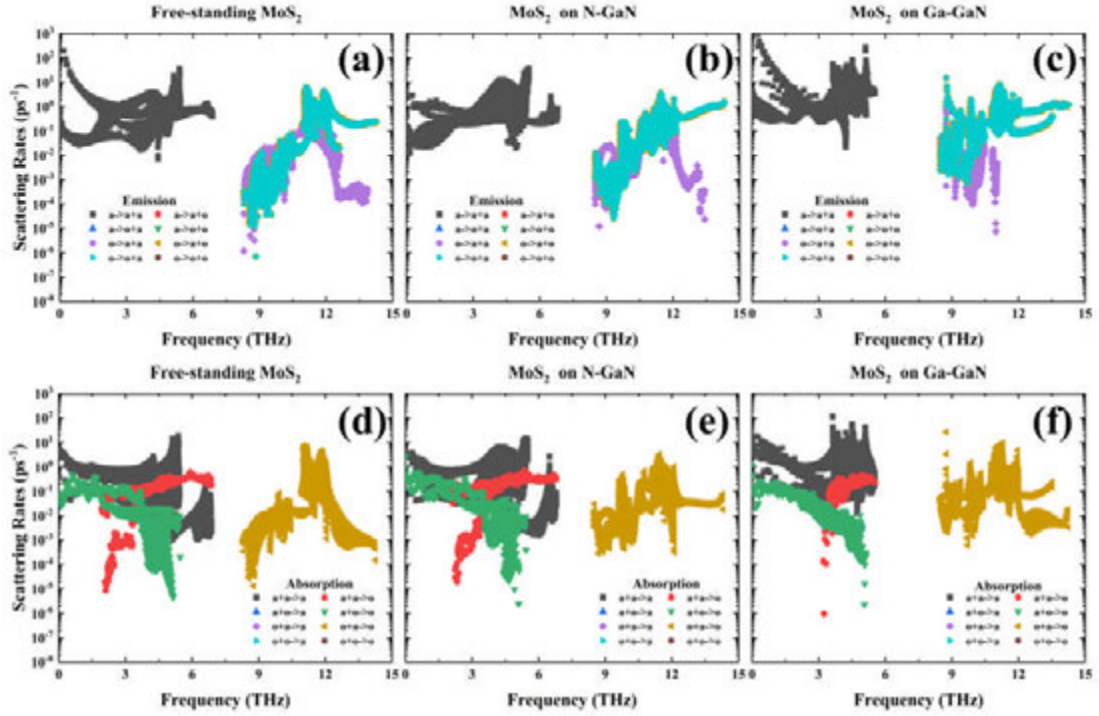


图 6 (a)、(b)和(c)分别为悬空单层 MoS_2 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS_2 的发射过程的散射率随频率的变化, (d)、(e)和(f)分别为悬空单层 MoS_2 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS_2 的吸收过程的散射率随频率的变化

声子弛豫时间的大小主要与声子散射通道和声子非谐性有关, 声子的散射通道可以通过三声子散射相空间(P3)定量表示, 声子非谐性可用格林艾森数(γ)来表征。如图 7 (a)所示, 本文计算了悬空单层 MoS_2 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS_2 的 P3, 在 N-GaN 基底作用下, 单层 MoS_2 的 P3 相比于悬空单层 MoS_2 并没有发生明显变化, 然而在 Ga-GaN 基底作用下, 单层 MoS_2 的 P3 在 0-6 THz 的频率范围内明显降低, 在 9-15 THz 范围内先升高后降低再升高, 为了进一步探究单层 MoS_2 的 P3 的变化, 本研究计算了单层 MoS_2 总的 P3, 结果表明, 在 N-GaN 基底作用下, 单层 MoS_2 总的 P3 略微升高, 而在 Ga-GaN 基底作用下, 单层 MoS_2 总的 P3 略有降低。

在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下, 单层 MoS_2 的 P3 的变化并不能完全解释声子弛豫时间降低的原因, 因此, 我们应该集中分析 γ 变化。如图 7 (b)所示, 在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下, 单层 MoS_2 的 γ 在 0-6 THz 频率范围内均明显升高。值得注意的是, 在 0-3 THz 范围内, N-GaN 基底作用下的 MoS_2 的 γ 升高幅度更大, 而在 3-6 THz 范围内, Ga-GaN 基底作用下 MoS_2 的 γ 升高幅度更大, 且在 9-15 THz 范围内, N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS_2 的 γ 变化趋势也不同, 在 N-GaN 基底作用下, 单层 MoS_2 的 γ 呈现降低趋势, 而在 Ga-GaN 基底作用下, 单层 MoS_2 的 γ 呈现升高趋势。此外, 本文计算了 γ 绝对值的总和, 在基底作用下, 单层 MoS_2 的 γ 明显升高, 且在 Ga-GaN 基底作用下升高幅度更大, 表明 Ga-GaN 基底使得单层 MoS_2 的非谐性更强, 从而使得声子弛豫时间降低幅度更大, 晶格热导率降低幅度更大。

为了进一步揭示基底作用下非谐性明显升高的原因, 本研究对比了悬空单层 MoS_2 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS_2 的晶体轨道哈密顿布局数(Crystal Orbital Hamilton Population, COHP)^[46], COHP 可以用来揭示成键和反键的贡献, 图 7 (c)表示单层 MoS_2 的 Mo-S 成键的-COHP, 正值代表成键, 负值代表反键, 费米能级以上均呈现反键状态, 以下大部分呈现成键状态, 且在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下, 单层 MoS_2 的-COHP 向能量量较

低的方向移动。值得注意的是，在基底作用下，单层 MoS_2 的反键峰值均升高，且在 Ga-GaN 基底作用下，反键峰值最大，此外，我们对反键部分进行积分得到 ICOHP，悬空单层 MoS_2 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS_2 的 ICOHP 分别为 3.285 eF、3.361 eF 和 3.421 eF，因此，基底能够诱导单层 MoS_2 的 Mo-S 键中的反键增强，这可能会使单层 MoS_2 的非谐性增强^[47]，声子弛豫时间降低，热导率也随之降低，由于在 Ga-GaN 基底作用下，单层 MoS_2 反键峰值和 ICOHP 更大，所以其声子弛豫时间降低更大，晶格热导率降低幅度也更大。

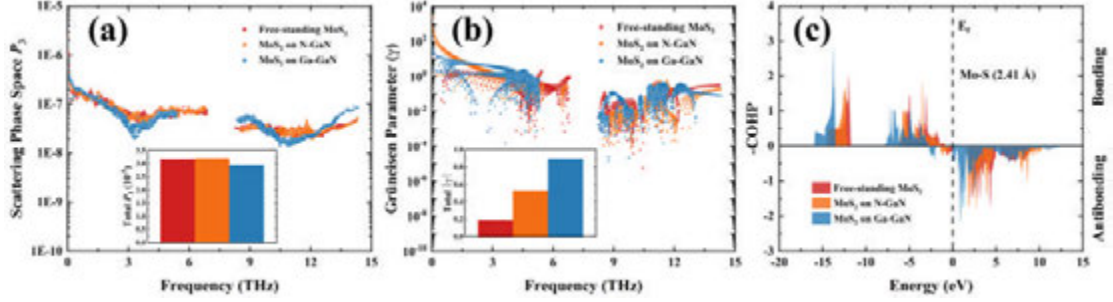


图 7 (a)和(b)分别为悬空单层 MoS_2 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS_2 的 P_3 和 γ 随频率的变化，(c)为悬空单层 MoS_2 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS_2 的 COHP；(a)插图为 P_3 总和，(b)插图为 γ 绝对值的总和

4 结论

本文采用第一性原理计算的方法预测了悬空单层 MoS_2 及在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下的单层 MoS_2 的晶格热导率。结果显示，在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下，单层 MoS_2 的晶格热导率均发生降低，出乎意料的是，在 Ga-GaN 基底作用下，单层 MoS_2 的晶格热导率降低幅度是 N-GaN 基底作用下的两倍之多。为此，本文探究了单层 MoS_2 的晶格热导率降低显著不同的原因，结果显示，在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下，单层 MoS_2 的比热容变化较小，然而声子群速度变化趋势明显不同，在 N-GaN 基底作用下，单层 MoS_2 的声子群速度变化较小；在 Ga-GaN 基底作用下，明显降低，此外，我们发现在基底作用下，单层 MoS_2 声子弛豫时间均发生降低，且在 Ga-GaN 基底作用下降低幅度更大。通过对化学成键的分析我们发现在 N-GaN 和 Ga-GaN 基底作用下， Mo-S 键中反键的增强是单层 MoS_2 非简谐振动的的主要原因，从而使得热导率显著降低。本文的内容表明可以通过不同极性的 GaN 基底来调控单层 MoS_2 的热导率，并为单层 MoS_2 应用于纳米器件和热管理领域提供一定的参考价值。

参考文献

- [1] Wang H., Yuan H., Hong S. S., et al. Physical and chemical tuning of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(9): 2664-80.
- [2] Li D., Gong Y., Chen Y., et al. Recent Progress of Two-Dimensional Thermoelectric Materials. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(1).
- [3] Huang H., Cui Y., Li Q., et al. Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets for high-performance thermoelectric energy harvesting. *Nano Energy*, 2016, 26: 172-9.
- [4] Buscema M., Barkelid M., Zwiller V., et al. Large and Tunable Photothermoelectric Effect in Single-Layer MoS₂. *Nano Lett*, 2013, 13(2): 358-63.
- [5] Wang Q., Kalantar-Zadeh K., Kis A., et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7(11): 699-712.
- [6] Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., et al. Single-layer MoS₂ transistors. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6(3): 147-50.
- [7] Shim G., Hong W., Yang S., et al. Tuning the catalytic functionality of transition metal dichalcogenides grown by chemical vapour deposition. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(29): 14950-68.
- [8] Bae J., Jeong H. Y., Han G., et al. Thickness-dependent in-plane thermal conductivity of suspended MoS₂ grown by chemical vapor deposition. *Nanoscale*, 2017, 9(7): 2541-7.
- [9] Jiang P., Qian X., Gu X., et al. Probing Anisotropic Thermal Conductivity of Transition Metal Dichalcogenides MX₂ (M = Mo, W and X = S, Se) using Time-Domain Thermoreflectance. *Adv Mater*, 2017, 29(36).
- [10] Peng B., Zhang H., Shao H., et al. Towards intrinsic phonon transport in single-layer MoS₂. *Annalen Der Physik*, 2016, 528(6): 504-11.
- [11] Kim S. E., Mujid F., Rai A., et al. Extremely anisotropic van der Waals thermal conductors. *Nature*, 2021, 597(7878): 660-+.
- [12] Pop E. Energy Dissipation and Transport in Nanoscale Devices. *Nano Research*, 2010, 3(3): 147-69.
- [13] Sharma U., Rana J. S., Kumar C., et al. Visible light detection property of seamless two-dimensional MoS₂-based metal-semiconductor-metal photodiodes fabricated on silicon substrates. *Mater Sci Semicond Process*, 2022, 151.
- [14] Li H., Wu J. M. T., Yin Z. Y., et al. Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multi layer MoS₂ and WSe₂ Nanosheets. *Acc Chem Res*, 2014, 47(4): 1067-75.
- [15] Bradford J., Zaganelli A., Qi D., et al. Substrate-mediated growth of oriented, vertically aligned MoS₂ nanosheets on vicinal and on-axis SiC substrates. *Appl Surf Sci*, 2021, 552.
- [16] Xiao Y., Min L., Liu X., et al. Facile integration of MoS₂/SiC photodetector by direct chemical vapor deposition. *Nanophotonics*, 2020, 9(9): 3035-44.
- [17] Ji Q., Zhang Y., Zhang Y., et al. Chemical vapour deposition of group-VIB metal dichalcogenide monolayers: engineered substrates from amorphous to single crystalline. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(9): 2587-602.
- [18] Jeon J., Jang S. K., Jeon S. M., et al. Layer-controlled CVD growth of large-area two-dimensional MoS₂ films. *Nanoscale*, 2015, 7(5): 1688-95.
- [19] Li G. M., Wang X. L., Han B., et al. Direct Growth of Continuous and Uniform MoS₂ Film on SiO₂/Si Substrate Catalyzed by Sodium Sulfate. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(4): 1570-+.

-
- [20] Yang Y., Song T., Zhang X., et al. Substrate mediated electronic and excitonic reconstruction in a MoS₂ monolayer. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(34): 11778-85.
- [21] Goni M., Yang J., Schmidt A. J. Enhanced thermal transport across monolayer MoS₂. *Nano Research*, 2018, 11(4): 2173-80.
- [22] Gabourie A. J., Suryavanshi S. V., Farimani A. B., et al. Reduced thermal conductivity of supported and encased monolayer and bilayer MoS₂. *2d Materials*, 2021, 8(1).
- [23] Yan P., Tian Q., Yang G., et al. Epitaxial growth and interfacial property of monolayer MoS₂ on gallium nitride. *Rsc Advances*, 2018, 8(58): 33193-7.
- [24] Desai P., Ranade A. K., Shinde M., et al. Growth of uniform MoS₂ layers on free-standing GaN semiconductor for vertical heterojunction device application. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2020, 31(3): 2040-8.
- [25] Wan Y., Xiao J., Li J., et al. Epitaxial Single-Layer MoS₂ on GaN with Enhanced Valley Helicity. *Adv Mater*, 2018, 30(5).
- [26] Sung D., Min K.-A., Hong S. Investigation of atomic and electronic properties of 2D-MoS₂/3D-GaN mixed-dimensional heterostructures. *Nanotechnology*, 2019, 30(40).
- [27] Sgouros A. P., Konstantopoulou A., Kalosakas G., et al. Temperature profiles and thermal conductivities of nanostructured transition metal dichalcogenides. *Int J Heat Mass Transfer*, 2019, 140: 579-86.
- [28] Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169-86.
- [29] Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1758-75.
- [30] Blochl P. E. PROJECTOR AUGMENTED-WAVE METHOD. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953-79.
- [31] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865-8.
- [32] Grimme S., Antony J., Ehrlich S., et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J Chem Phys*, 2010, 132(15).
- [33] Monkhorst H. J., Pack J. D. SPECIAL POINTS FOR BRILLOUIN-ZONE INTEGRATIONS. *Physical Review B*, 1976, 13(12): 5188-92.
- [34] Hellman O., Abrikosov I. A., Simak S. I. Lattice dynamics of anharmonic solids from first principles. *Physical Review B*, 2011, 84(18).
- [35] Hellman O., Abrikosov I. A. Temperature-dependent effective third-order interatomic force constants from first principles. *Physical Review B*, 2013, 88(14).
- [36] Hellman O., Broido D. A. Phonon thermal transport in Bi₂Te₃ from first principles. *Physical Review B*, 2014, 90(13).
- [37] Yazyev O. V., Chen Y. P. Polycrystalline graphene and other two-dimensional materials. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9(10): 755-67.
- [38] Zhang X., Bao H., Hu M. Bilateral substrate effect on the thermal conductivity of two-dimensional silicon. *Nanoscale*, 2015, 7(14): 6014-22.
- [39] Cai Y., Lan J., Zhang G., et al. Lattice vibrational modes and phonon thermal conductivity of monolayer MoS₂. *Physical Review B*, 2014, 89(3).
- [40] Gu X., Yang R. Phonon transport in single-layer transition metal dichalcogenides: A first-principles study. *Appl Phys Lett*, 2014, 105(13).

-
- [41] Kong S., Wu T., Yuan M., et al. Dramatically enhanced thermoelectric performance of MoS₂ by introducing MoO₂ nanoinclusions. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(5): 2004-11.
- [42] Qin G., Qin Z., Wang H., et al. Anomalously temperature-dependent thermal conductivity of monolayer GaN with large deviations from the traditional 1/T law. *Physical Review B*, 2017, 95(19).
- [43] Yan R., Simpson J. R., Bertolazzi S., et al. Thermal Conductivity of Monolayer Molybdenum Disulfide Obtained from Temperature-Dependent Raman Spectroscopy. *ACS Nano*, 2014, 8(1): 986-93.
- [44] Ding Z., Jiang J.-W., Pei Q.-X., et al. In-plane and cross-plane thermal conductivities of molybdenum disulfide. *Nanotechnology*, 2015, 26(6).
- [45] Taube A., Judek J., Lapińska A., et al. Temperature-Dependent Thermal Properties of Supported MoS₂ Monolayers. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(9): 5061-5.
- [46] Nelson R., Ertural C., George J., et al. LOBSTER: Local orbital projections, atomic charges, and chemical-bonding analysis from projector-augmented-wave-based density-functional theory. *J Comput Chem*, 2020, 41(21): 1931-40.
- [47] Yuan K., Zhang X., Chang Z., et al. Antibonding induced anharmonicity leading to ultralow lattice thermal conductivity and extraordinary thermoelectric performance in CsK₂X (X = Sb, Bi). *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(42): 15822-32.

周期性凹肋对微通道性能的数值分析

段威振, 刘红敏*

(上海海事大学 商船学院, 上海, 201306)

刘红敏, Tel:13917926928, E-mail: hmliu@shmtu.edu.cn

摘要:

针对微电子器件散热需求, 本研究设计了一种凹槽与肋片相复合的微通道结构。通过对矩形、三角形、扇形和梯形凹肋的矩形微通道进行流动和传热特性分析, 并采用场协同原理研究了温度场和速度场之间的协同关系。结果显示, 矩形和梯形凹肋结构表现出较高的努塞尔数和摩擦阻力。此外, 温度梯度与速度矢量的协同关系较好。综合性能评价结果表明, 在各个雷诺数下, 梯形凹肋结构具有最大的 PEC , PEC 最大能达到 1.5。

关键词: 周期性凹肋; 微通道; 强化传热; 场协同

0 前言

随着信息技术快速发展, 微电子器件和芯片的尺寸趋于小型化, 导致极高的热流密度。与传统散热器相比, 微通道散热器具有结构紧凑、热阻小、换热系数大等特点, 是解决高热流密度问题的最有效的方法之一^[1]。微通道散热器最早在 90 年代初期由 Tuckerman 和 Pease^[2] 首次提出, 基于水冷微通道散热器的问世, 为高效散热器的发展提供了新方法和新思路。

复杂结构的研究, 能极大提高微通道散热器的传热效率, 对提升微通道散热器的综合性能有十分重要的意义。Zhu^[3] 等人研究发现三角形槽形结构对换热性能的提高尤为明显, 但压降也有明显的增加, 综合考虑, 水滴形相对更加均衡。Mardani, Moloud^[4] 对三角形的角度进行几何优化, 研究发现增大三角形的角度能够明显提高换热性能, Park, Min-Cheo^[5] 提出了带有凹槽的波浪形微通道散热器, 在每个循环中都会在波谷和波峰部分产生涡流, 与直微通道散热器相比, 努塞尔数提升了 8.34%, 热阻降低了 2%, 冷却性能有显著提高。因为凹槽结构的特殊表现, 一些研究者们改变研究思路, 将目光投入到各种肋片的研究中。考察了各种肋片的几何形状和排列方式对性能的影响, Chai, Lei^[6] 建立三维共轭传热模型, 研究发现在通道内壁上放置三角肋可以显著提高换热性能, 相比与直通道的传热效率提高 1.01-2.16 倍, 但压降提高 1.04-7.47 倍。Wang^[7,8] 等人采用实验和数值研究的方法研究了具有双向肋的微通道散热器的传热和流动特性, 由垂直方向和水平方向的肋组成的双向肋中断了边界层, 导致垂直和水平方向上的流动再循环, 有效的改善传热。Ramesh^[9] 等人在方形微通道内壁上加上均匀的翅片, 提高了换热性能。基于以上文献综述, 可以看出, 人们对复杂的凹腔与肋片做了许多研究, 但对于两种结构的复合微通道的热工水力性能相对较少。

本文设计了 4 种不同形状的凹槽与肋片的复合, 包括矩形凹肋 (R-R)、三角形凹肋 (R-Tri)、扇形凹肋 (R-S)、梯形凹肋 (R-Tra)。重点分析不同凹肋形状的微通道性能, 以研究微通道形状对热工水力性能的影响。其次, 从场协同原理揭示了复合微通道换热器强化传热的机理。

1 数值模拟方法

1.1 几何模型

在微通道中加上与通道侧壁齐平的凹槽以及高于侧壁的肋片。四种具有矩形、梯形、扇形、三角形凹肋结构的微通道, 总共 10 个平行的微通道组成。由于微通道的对称性,

以及简化计算量,只考虑其中一个通道作为计算域 $L*W*H=10\text{mm}*0.3\text{mm}*0.4\text{mm}$, 如图(1a)所示。图(1b)展示了具有相同的槽宽深比以及肋宽高比,不同结构下计算域的俯视图,具体的几何结构参数如表1所示

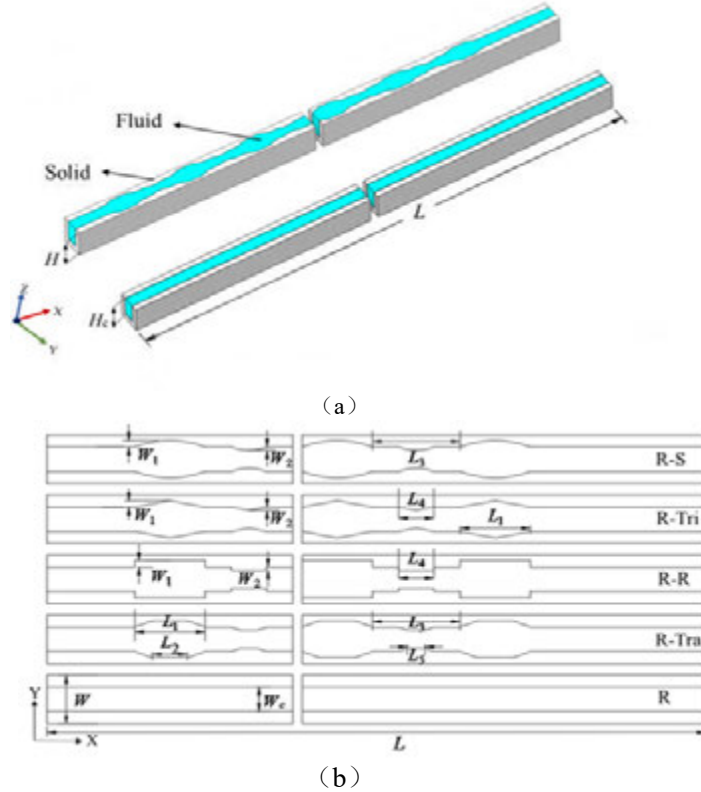


图 1(a)光滑和梯形凹肋微通道示意图(b)凹肋结构俯视图

Fig1(a) Schematic diagram of the smooth and trapezoidal groove-rib microchannel(b) Top view of groove-rib structure

表 1 几何参数

Table 1 Geometric parameters

参数	W_c	H_c	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	W_1	W_2
单位	0.15	0.3	0.4	0.2	0.5	0.2	0.1	0.23	0.11

1.2 控制方程

在本研究中,采用有限体积法在 ANSYS Fluent2021R1 求解控制方程。为加快收敛速度,采用 SIMPLEC 算法解决速度和压力的耦合问题。此外,二阶迎风格式用于离散控制方程的对流项。当所有变量的残差准则小于 10^{-6} ,而能量方程的残差准则小于 10^{-8} 时,数值解可以被认为收敛的。

为了简化数值模拟,本研究采用了一些合理的假设 (1)通道内的不可压缩、稳定的层流(2)忽略粘性耗散和辐射散热的影响。(4)固体域的材料为黄铜,其导热率为 $391.1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 流体域的材料为去离子水

基于上述假设,控制方程可简化如下连续性方程、动量方程、能量方程

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_f u_i) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_f u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\mu_f \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \right] \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_f u_i c_{pf} T_f) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial x_i} \right) \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(k_s \frac{\partial T_s}{\partial x_i} \right) = 0 \quad (4)$$

ρ_f 流体的密度, kg / m^3 ; μ_f 动力黏度, $\text{kg} / (\text{m} \cdot \text{s})$; u 入口流速, m / s ; c_{pf} 流体的比定压热容, $\text{J} / (\text{kg} \cdot \text{K})$; p 微通道内的压力, Pa ; T_f 为流体的温度, K ; λ_f 为流体的导热系数, $\text{W} / (\text{m} \cdot \text{K})$; k_s 为固体传热系数, $\text{W} / (\text{m} \cdot \text{K})$; T_s 为固体的温度, K 。

采用雷诺数范围为 100~800。微通道底面采用等热流边界条件 $q=100\text{W}/\text{cm}^2$, 顶面为绝热面, 固液界面为耦合边界, 侧面设为对称边界条件。在微通道的入口处设置均匀流速和恒定温度 $T_{\text{in}}=293\text{K}$ 。

1.3 数据分析公式

为了评价微通道性能, 分析参数相关表达式表示如下。

平均努塞尔数和平均摩擦因子分别为:

$$Nu = \frac{hD_h}{\lambda_f} \quad (5)$$

$$f = 2 \frac{D_h \Delta p}{L \rho_f u_{\text{in}}^2} \quad (6)$$

其中 $\Delta p = p_{\text{in}} - p_{\text{out}}$, p_{in} 和 p_{out} 分别为通道进出口压力, A_w 、 A_{con} 分别为加热表面积、换热表面积。

综合性能评价标准是综合考虑微通道的传热和流动特性来评价微通道整体性能的有效参数, 可由文献^[10]给出。

$$PEC = \frac{Nu/Nu_0}{(f/f_0)^{(1/3)}} \quad (7)$$

其中 Nu_0 和 f_0 分别表示光滑微通道的平均努塞尔特数和摩擦因子。

当特征尺寸缩小到微纳尺度时, 轴向热传导效应尤其关键, 为进一步解释复杂微通道结构强化传热的机理。过增元团队^[11,12]提出的场协同原理, 用于分析强化传热机理。通过减小速度矢量和温度梯度之间的协同角, 对流传热性能显著增强, 如场协同原理所述, 传热能力不仅与工作流体、速度和温度梯度有关, 还与速度矢量和温度梯度之间的夹角有关, 可以表示为

$$\beta = \arccos \frac{\mathbf{U} \cdot \nabla T}{|\mathbf{U}| |\nabla T|} \quad (8)$$

$$\alpha = \arccos \frac{\mathbf{U} \cdot \nabla u}{|\mathbf{U}| |\nabla u|} \quad (9)$$

其中 $\mathbf{U}$ 是边界层域中的速度矢量, ∇T 是温度梯度, ∇u 是速度梯度, 分别是每个单元体积的速度矢量与温度梯度和速度梯度之间的协同角, 较低的协同角 α 和 β 会有较大的流动阻力以及传热效果。对流换热过程中, 速度场和温度场之间良好的协同关系有利于强化传热。

1.4 模型验证

为了验证当前计算模型的准确性与可靠性, 与现有的实验进行对比。以光滑通道为对象与 Chai^[13]等人的实验进行对比分析。由图 2 可知努塞尔数最大误差为 4.95%, 泊肃叶数最大误差为 5.21%, 数值计算结果与实验数据的误差在允许范围内。

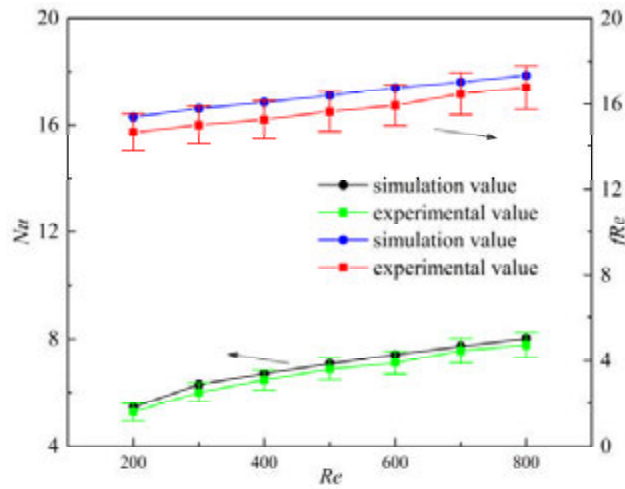


图 2.模拟结果与 Chai^[13]等人的实验数据对比

Fig 2. Comparison of simulation results with experimental data by Chai et al.

为了消除网格数目带来的误差，以直微通道为研究对象，生成五组不同数量的网格，结果表明，网格数为 159000、346000、572000、687000 万与网格数为 1238000 模拟出来的压降最大误差分别为 3.61%、1.83%、0.93%、0.59%，当网格数为 687000 时温度最大误差为 0.02%，可以看出网格数为 67000 时能够保证模拟结果的精度，又能节省计算时间。

2 结果分析与讨论

2.1 流动特性分析

$Re=200$ 和 700 的情况下，沿流体方向局部流线分布图，如图 3 所示。在光滑通道中流线是平行的，速度较均匀，而凹肋结构的存在，使流线发生偏转，雷诺数较高时在凹槽中会形成涡旋，肋片会使流体内部形成高速区域。四种凹肋结构的微通道， f 随 Re 的影响，如图 4 所示。当 Re 由低到高时， f 先快速减小，之后趋于平稳，带有矩形凹肋的 f 最大，光滑通道则具有最小的 f 。肋片的存在，形成收缩通道，流动受阻，而矩形肋片的表面积最大，形成的收缩通道最长，因此具有矩形凹槽结构的通道摩擦因子最大。

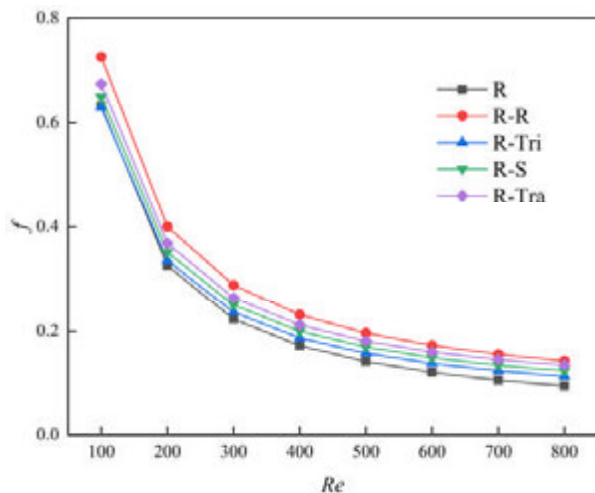


图 4.摩擦因子 f 随 Re 的变化
Fig 4. Variation of friction factor f with Re

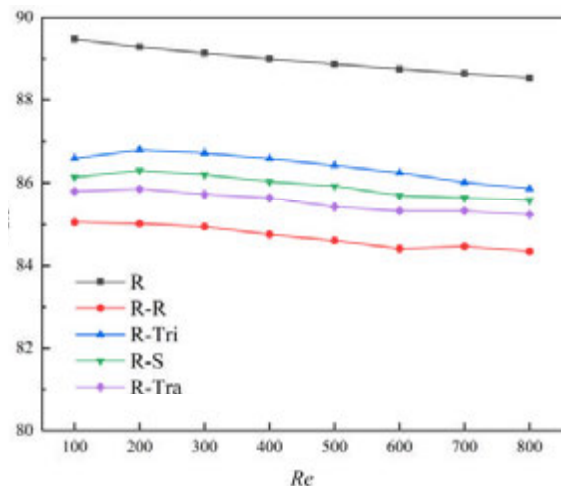


图 6.协同角 α 随 Re 的变化
Fig 6. Variation of synergy angle α with Re

基于场协同原理的流体局部 α 如图 5 所示。可以看出 α 较小的区域主要分布在凹槽转角附近以及两肋片前端附近，说明此处的流动阻力较大，对比光滑通道，具有凹肋结构的较小。肋片的存在，改变了速度矢量与速度梯度的协同关系，使得流动阻力的增大。从图 6 可以看出，在 $Re=100\sim 800$ 时光滑通道的在 89° 附近，而具有矩形、三角形、扇形、梯形凹肋结构比光滑通道的分别低 4.25° 、 2.55° 、 3.02° 、 3.41° 。

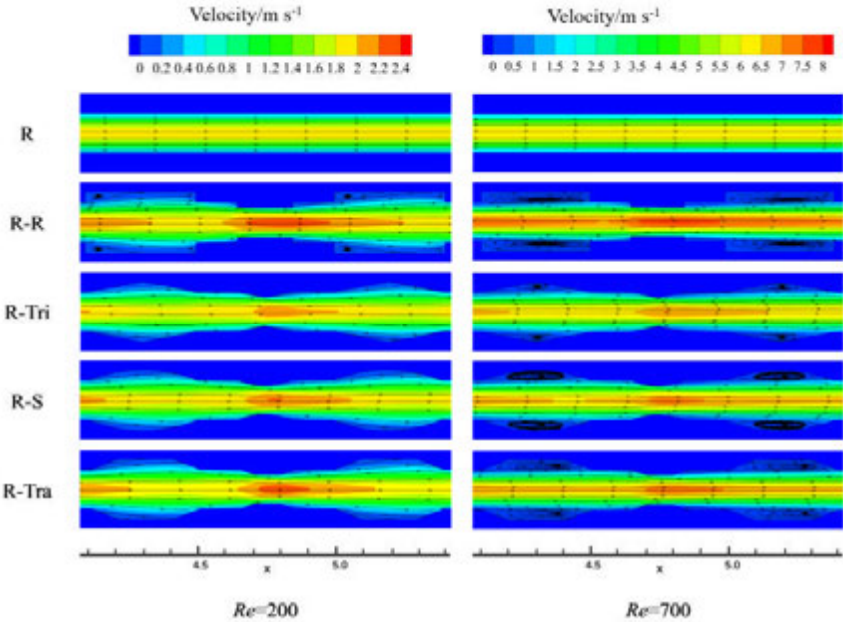


图 3. $Re=200$ 和 700 时局部流线分布云图
Fig 3. Cloud map of local streamline distribution at $Re=200$ and 700

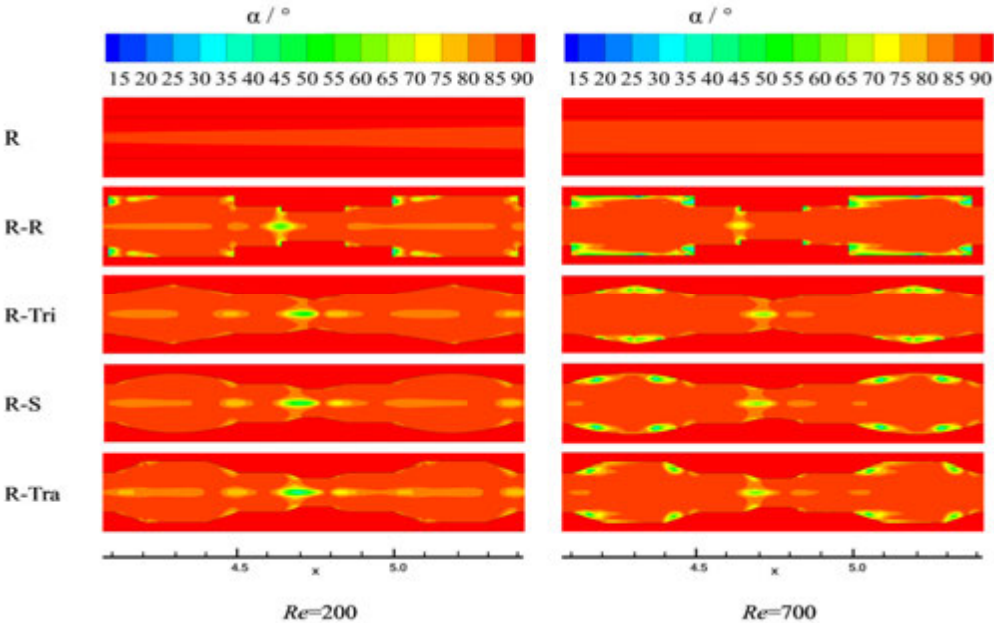


图 5. $Re=200$ 和 700 时局部 α 云图
Fig5. Local α cloud map when $Re=200$ and 700

2.2 传热特性分析

通过图 8 可知, Nu 的随着 Re 的增大而增大, 具有梯形凹肋结构的增幅最大, 在雷诺数较低时, 结构影响较小。这是因为在流速低时, 流体在凹槽容易形成滞止区, 使得热量不能被主流带走。当流体流经肋片时, 由于结构收缩, 形成局部加速, 进而获得更高的流速进入到凹槽中以此来减小滞止区。 Re 越大效果越好, 凹槽处的涡流在转角处容易形成涡流。

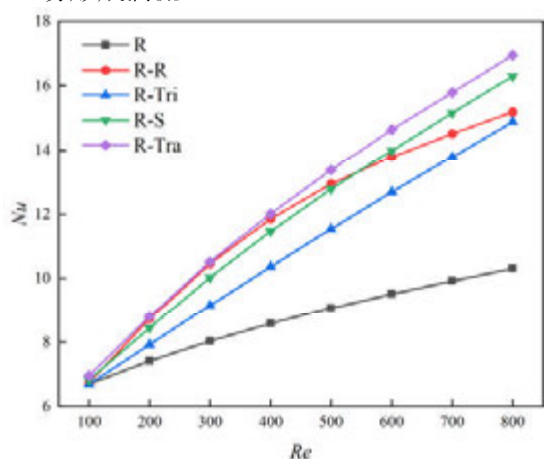


图 8. 凹肋结构 Nu 随 Re 的变化
Fig 8. Variation of groove-rib structure Nu with Re

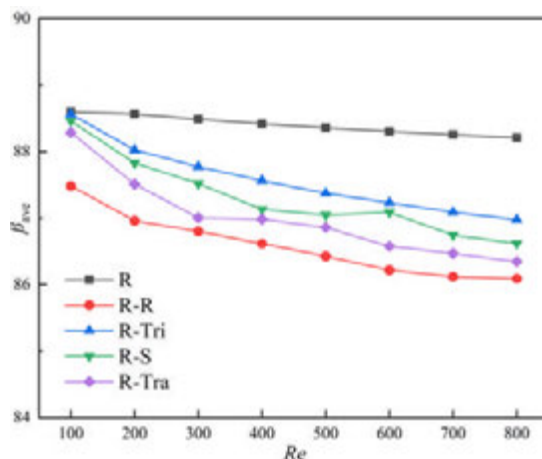


图 10. 凹肋结构 β_{ave} 随 Re 的变化
Fig 10. Variation of groove-rib structure β_{ave} with Re

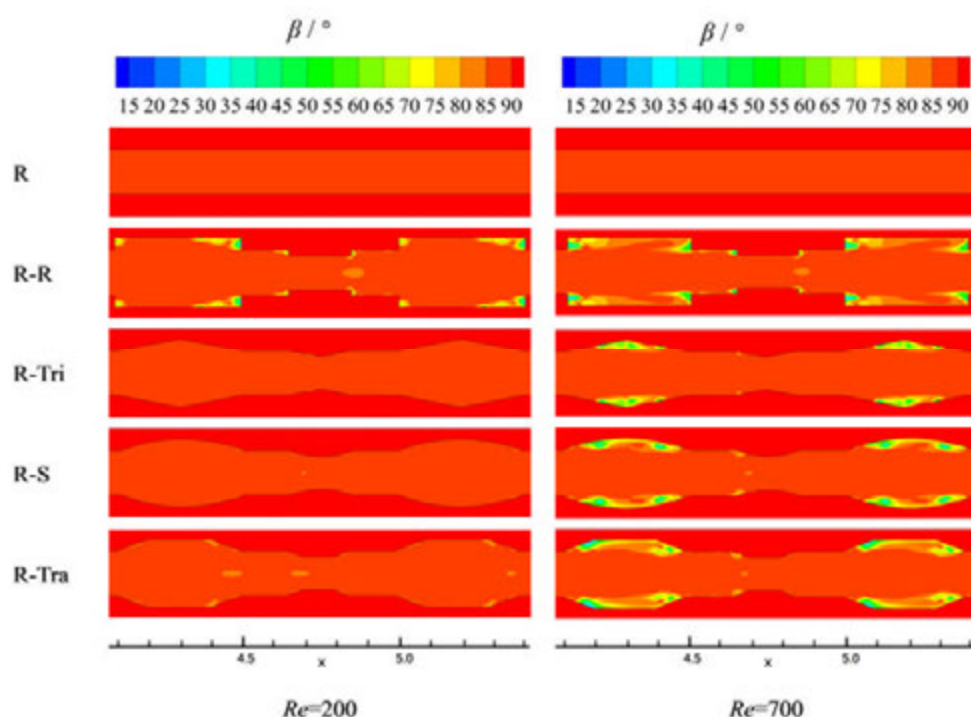


图 9. $Re=200$ 和 700 时局部温度协同角分布云图
Fig 9. Temperature synergy angle cloud diagram at $Re=200$ and 700

由图 9 可知, 速度梯度和温度梯度之间的角度在凹槽附近以及肋片的尾端较小, 其中矩形凹肋的前端也有较小的协同角, 流体在流经三角形、梯形肋片前端时会有掠过去的趋势, 并不如矩形凹肋影响的大。另外在凹槽局部区域, 随着雷诺数的增加流体流动会发生边界层分离, 形成涡的脱落, 扰动作用增强导致二次流循环的产生, 致使局部区域内速度矢量与温度梯度之间的协同角 β 出现极小区域。因此, 凹肋结构主要使得场协同程度有所改善, 减小了场协同角 β , 起到强化传热的效果。

微通道的平均温度协同角与 Re 关系如图 10 所示。当 Re 从 100 增加到 800 时, 整体上, 随着雷诺数的增加降低, 矩形凹肋微通道的协同角从 85.06° 降低到 84.35° , 三角凹肋、扇形凹肋、梯形凹肋, 分别降低了 1.59° 、 1.84° 、 1.94° 都要比光滑通道(0.39°), 要高, 说明结构受雷诺数影响较大。另外凹槽内形成的扰动效应随 Re 逐渐增强, 使得涡流变大, 涡流会向流道中心移动, 有利于热量被主流带走, 其次最大温度梯度主要集中在壁面边界层, 由于周期性的凹肋结构, 会不断打断边界层, 使得该区域附近的扰流和边界层再发展, 进一步提高了速度矢量与温度梯度的协同性, 增强了传热性能。

2.3 综合特性分析

性能评价标准 (PEC) 是分析整体传热的普遍标准。从图 11 可以看出, PEC 整体上都大于 1, 说明凹肋结构能够起的强化传热的作用, 并且 PEC 随 Re 的增加而增加, 趋势逐渐变缓。在矩形凹肋中, $Re=100$ 时 $PEC<1$ 由于横截面积突然变宽, 凹槽区域中的流体速度小于主流速度, 容易形成滞止区域, 使得凹槽处出现的恶化情况。整体看出梯形凹肋结构具有较大的 PEC , 最大为 1.5, 因此有较好的综合性能。

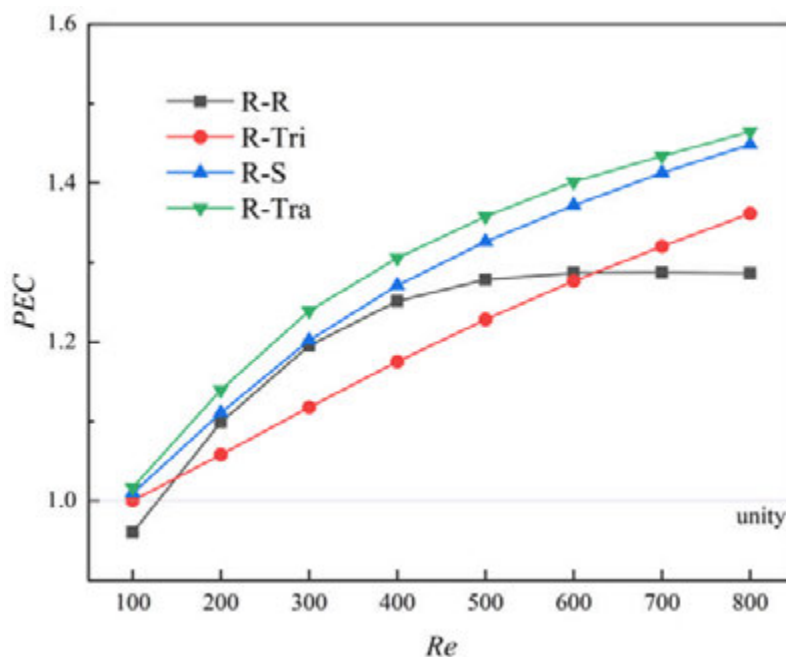


图 11 凹肋结构 PEC 随 Re 的变化

Fig.11 Variation of PEC of geoove-rib structure with Re

3 结论

具有凹肋结构的通道 f 都大于光滑通道, 并且 f 随着 Re 的增加而减小, 通过计算 α_{ave} , 发现矩形凹肋具有最小的协同角, 说明具有最大的流动阻力, 并且角度较小区域在

肋片的前端以及凹槽的拐角处。这是由于肋片的存在,使得主流区变窄,流体收到阻碍,矩形肋片的表面积要比其他结构的大,形成的收缩通道最长,因此 f 最大。矩形凹肋、梯形凹肋在传热性能上具有良好的表现,由于肋片的存在会使得流体形成局部加速,会减小凹槽处滞止区,形成涡旋,各结构随着 Re 的增大 Nu 随之增大, Re 的增大会使涡旋向流道中心靠近,热量被主流带走,通过计算 β_{ave} 发现平均协同角 β_{ave} 要比光滑通道低 $1-2^\circ$,结合 f 计算 PEC ,发现 PEC 均随 Re 的增加而增加,起到强化传热的作用,其中梯形结构表现最好, PEC 最大能达到1.5。

参考文献

- [1] Li SN, Zhang HN, Cheng JP, Li XB, Cai WH, Li ZY, et al. A state-of-the-art overview on the developing trend of heat transfer enhancement by single-phase flow at micro scale. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2019; 143:118476
- [2] Tuckerman DB, Pease RFW. High-performance heat sinking for VLSI. *IEEE Electron Device Letters*. 1981;2(5):126-129.
- [3] Zhu Q, Xia H, Chen J, Zhang X, Chang K, Zhang H, et al. Fluid flow and heat transfer characteristics of microchannel heat sinks with different groove shapes. *International Journal of Thermal Sciences*. 2021; 161:106721.
- [4] Mardani M, Salimpour M R. Optimization of triangular microchannel heat sinks using constructal theory. *Journal of Mechanical Science and Technology*. 2016, 30(10): 4757-4764.
- [5] Park M-C, Ma S-B, Kim K-Y. Optimization of a Wavy Microchannel Heat Sink with Grooves. *Processes*. 2021, 9(2).
- [6] Chai L, Wang L, Bai X. Thermohydraulic performance of microchannel heat sinks with triangular ribs on sidewalls – Part 2: Average fluid flow and heat transfer characteristics. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2019, 128: 634-648.
- [7] Wang GL, Qian N, Ding G. Heat transfer enhancement in microchannel heat sink with bidirectional rib. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2019, 136:597-609.
- [8] Wang GL, Ding GF, Liu R, Xie DD, Wu YJ, Miao XD. Multi-objective optimization of a bidirectional-ribbed microchannel based on CFD and NSGA-II genetic algorithm. *International Journal of Thermal Sciences*. 2022; 181:107731.
- [9] Foong A, Ramesh N, Chandratilleke T. Laminar convective heat transfer in a microchannel with internal longitudinal fins. *International Journal of Thermal Sciences*. 2009, 48(10):1908-1913.
- [10] Webb RL. Performance evaluation criteria for use of enhanced heat transfer surfaces in heat exchanger design. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1981;24(4):715-726.
- [11] Guo ZY, Li DY, Wang BX. A novel concept for convective heat transfer enhancement. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1998;41(14):2221-2225.
- [12] Tao WQ, Guo ZY, Wang BX. Field synergy principle for enhancing convective heat transfer-its extension and numerical verifications. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2002;45(18):3849-3856.
- [13] Chai L, Xia G, Wang L, Zhou M, Cui Z. Heat transfer enhancement in microchannel heat sinks with periodic expansion-constriction cross-sections. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2013; 62:741-751.

纳米凹槽表面气泡成核特性分子动力学研究

王景涛, 杨佳霖, 崔晓松, 贾玉婷, 王兵兵, 徐志明
(东北电力大学能源与动力工程学院, 吉林省 吉林 132012)

摘要: 为了探究凹槽形状对气泡成核的影响, 通过分子动力学方法研究了光滑壁面, 矩形凹槽、梯形凹槽和榫形凹槽壁面对气泡成核的影响。结果表明, 无论哪种凹槽壁面成核时间均早于光滑壁面, 其中矩形凹槽壁面成核时间最早, 梯形凹槽壁面气泡核体积增加速率最快。榫形凹槽内部氩原子温度升高速率最快, 但由于榫形凹槽内部的强相互作用势能使得其成核时间明显晚于其他凹槽壁面, 同时凹槽内部未生成气泡核, 凹槽内部氩原子很难转变为气态氩原子。此外, 各种凹槽壁面凹槽内部氩原子温度始终高于所统计的其他区域, 榫形凹槽内部氩原子温度高于其他凹槽, 其他凹槽内部氩原子温度几乎相等。

关键词: 气泡成核; 凹槽表面; 凹槽形状; 分子动力学模拟

Molecular Dynamics Simulations of Bubble Nucleation Characteristics of Nano-groove Surface

WANG Jingtao, YANG Jialin, CUI Xiaosong, JIA Yuting, WANG Bingbing, XU Zhiming

School of Energy and Power Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China

Abstract: In order to investigate the effect of groove shape on bubble nucleation, the effect of smooth wall, rectangular groove, trapezoidal groove and tenon groove walls on bubble nucleation were investigated by molecular dynamics simulation. The results show that the nucleation time of groove wall surface is earlier than that of smooth wall surface, in which the nucleation time of rectangular groove wall surface is the earliest and the bubble nucleation volume of trapezoidal groove wall surface is the fastest increasing rate. The temperature increase of argon atoms inside the tenon groove is the fastest, but due to the strong interaction potential energy inside the groove, the nucleation time is significantly later than the other groove walls, and the bubble nuclei are not generated inside the groove, so it is difficult for the argon atoms inside the groove to transform into gaseous argon atoms. In addition, the temperature of argon atoms in the grooves on the wall surface of various grooves is always higher than that in other areas counted, and the temperature of argon atoms in the tenon grooves is higher than that in other grooves, and the temperature of argon atoms in other grooves is almost equal.

Key words: Bubble nucleation; Grooved surface; Groove shape; Molecular dynamics simulation

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52106196); 吉林省自然科学基金项目 (20220101256JC)

作者简介: 王景涛 (1985—), 男, 副教授, 主要换热设备的污垢与对策及强化换热研究。通信作者: 贾玉婷 (1988—), 女, 副教授, Email: jyt@necpu.edu.cn。

0 引 言

随着航空航天、电子科技等重要技术的发展,致使电子器件加工趋向于小型化及紧凑化,由于电子器件的小型化和高度集成导致其在工作中的散热问题日益突出,核态沸腾传热作为一种有效的散热方式,具有更好的性能和更广泛的工程应用前景^[1]。核态沸腾冷却技术由于其在电子器件冷却、航空航天和微能源系统等高热流密度设备冷却中的广泛应用,是具有挑战性的课题同时也被众多学者所关注^[2]。而在强化核态沸腾传热的方式中,增加表面微纳结构能够起到增强传热的效果,同时表面微纳结构能够提供成核点位,更利于气泡核的生成,微纳结构表面对核态沸腾的影响与光滑表面相比更具优势。

表面微纳结构对核态沸腾传热影响研究方面,Liu 等^[3]采用实验方法研究微纳米复合材料表面的沸腾性能,结果表明具有非均匀纳米壁的纳米复合材料表面的换热系数(HTC)和临界热流密度(CHF)均显著提高。此外,非均匀纳米壁的纳米复合材料表面的气泡离开直径小,气泡离开频率和速度高。Ahmad 等^[4]采用二维相变晶格玻尔兹曼模型研究了带有结构的过热基板上整个沸腾循环过程,结果表明柱与简单空腔表面的结合增大了三相接触线钉翅位置的表面积和距离,从而增大了气泡的离开直径和热流密度。Shen 等^[5]通过实验研究表明,在相同的几何尺寸和加热功率条件下,混合润湿表面的换热系数均高于均匀润湿表面的换热系数。此外,不同几何尺寸的混合润湿表面之间的沸腾换热强化性能也有明显差异。Yin 等^[6]实验结果表明,由于缩短的微型针翅片同时强化了该区域的核沸腾和对流蒸发,翅片区域的局部换热系数要大于光滑表面区域,同时验证了缩短的微针翅片具有储液和抑制局部干燥的作用。Zhou 等^[7]表明与均匀表面相比,非均匀表面利用不同结构的特性可以提供更好的传热性能。同时还发现在饱和条件下,分形表面临界热流密度随分形维数的增加先增大后减小;此外,随着过冷度的增加,CHF 最高表面的分形维数也增加。冉等^[8]对微纳复合多孔结构表面的沸腾传热进行了研究,结果表明这种复合表面可以有效提高沸腾传热性能,其中微米孔可以提供核化点位,而纳米孔则可以增强液体回流。贾等^[9]提出了一种基于沸腾表面微结构分析的预测核态沸腾中汽化核心密度的方法。通过该方法可以识别沸腾表面上具备贮藏气体条件的凹坑,并预测汽化核心密度和最小成核半径之间的关系。

与上述方法相比,分子动力学方法是一种能够很好揭示微观机理的有力工具,并且随着近些年计算机技术的发展,该方法得到了大规模的使用和推广,成为研究气泡成核沸腾的有力工具^[10]。Shahmardi 等^[11]研究表面拓扑结构、表面化学特性和壁面过热温度对沸腾开始、气泡形核和生长的作用。结果表明,纳米结构的存在决定了成核位置,并促进了能量从热基底向水的转移,表面化学作用决定了气泡的形状。此外,过热度也影响气泡核的形成。壁面润湿性对气泡核的形成也具有影响,张龙艳等^[12]研究了带有矩形凹槽壁面的浸润性对气泡核化过程的影响,表明因为固-液界面热阻效应不能被忽略,所以壁面浸润性越强,气泡在固壁处越容易核化。Chen 等^[13,14]对氩薄膜在铂纳米结构基底上的相变进行了分子动力学模拟。结果表明,纳米结构表面增加了固液接触面积和表面温度不均匀程度,从而提高了加热强度和成核速率。Liu 等^[15]通过比较不同纳米结构构型(凹半球、平半球和凸半球)对沸腾换热的影响,结果表明固体壁面纳米结构可以增强传热过程,凹半球纳米结构最先成核,同时在基底温度较低时具有更

好的传热能力。She 等^[16] 对下壁上带沟槽和不带沟槽的通道对气泡成核的影响进行了比较研究, 结果表明沟槽可以显著促进气泡的成核生长。Xiao 等^[17] 表明纳米气泡的自由能随体积的变化有两个极值: 一个状态对应自由能最大值, 另一个状态对应自由能最小值, 在表面张力不依赖于纳米气泡曲率的情况下, 亚稳表面纳米气泡的曲率半径与孔隙半径无关, 等于均匀形核过程中临界核的半径。Zhang 等^[18]表明纳米结构对初始成核时间和起始温度有重要影响, 比较了光滑表面、凹结构表面和凸结构表面, 通过分子动力学模拟研究了气泡成核的机理。结果表明纳米结构能够提供成核点位缩短成核时间, 同时与凸纳米结构相比凹纳米结构更利于气泡成核。Chen 等^[19] 研究表明纳米结构的表面有利于气泡的成核, 可以提高成核沸腾效率, 在保证纳米结构高度及强亲水面积相同的情况下, 构建了常见的圆柱、长方体和锥形强亲水纳米结构, 结果表明这些纳米结构对成核的影响不大。Liu 等^[20]表明纳米结构表面与光滑的表面相比显示出极大的优越性, 结构表面气泡成核时间提前, 传热效率提高。在保证纳米结构体积相同的情况下, 固液接触面积越大传热效果越好, 气泡核生成时间越早。

综上所述, 表面微纳结构对核态沸腾过程中气泡的形成和生长具有十分重要的影响。由于气泡成核主要发生在凹槽和纳米结构处, 凹槽和纳米结构的大小不同意味着固液接触面积的不同, 势必会影响热量的传递从而影响气泡核的产生, 这一点是很多学者所未考虑到的。虽然 Chen 等^[19]研究了凸起纳米结构高度及强亲水面积相同的情况下对气泡成核的影响, Liu 等^[20]研究纳米结构体积相同对成核的影响, 但是在保证纳米凹槽处固液接触面积相同时, 纳米凹槽对气泡成核的影响并未有人研究, 所以本文以此为基础, 构建了三种不同形状的凹槽(矩形、梯形、楔形), 来探究在凹槽处固液接触面积相同的条件下不同形状对成核特性的影响。并且从局部温度、动能、势能、总能量及密度分布等角度入手, 详细分析了不同形状凹槽对成核的影响。

1 模拟体系及方法

1.1 初始模型

本文选用单原子分子氩 (Ar) 作为模拟中相变物质, 原子间相互作用简单, 所花费计算力较少, 有利于分析微观相变机理, 常被用于微观气泡成核的分子动力学模拟研究^[12-16]。通过金属铜 (Cu) 基底实现对液膜加热最终达到气泡成核。

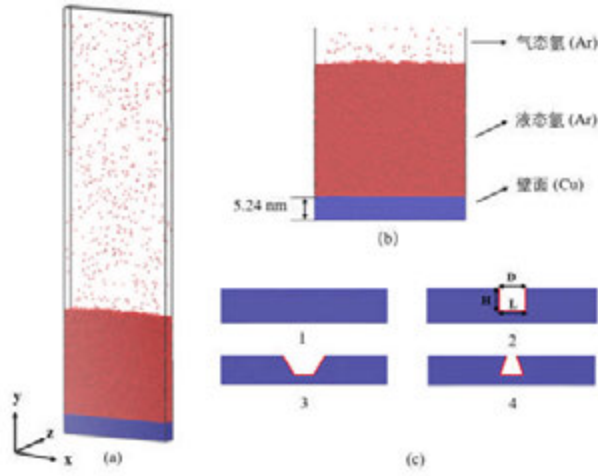


图 1 模拟系统示意图 (a) 初始模拟系统 (b) 模拟系统局部 (c) 固体金属壁面

FIG. 1 Schematic diagram of the simulation system (a) Initial simulation system (b) Local simulation system (c) solid metal wall

如图 1 (a) 为模拟系统初始模型示意图，其中模拟系统尺寸为 $L_x = 35 \text{ nm}$, $L_y = 180 \text{ nm}$, $L_z = 3.4 \text{ nm}$ 。图 1 (b) 为模拟系统下部分局部示意图，由固态金属铜原子 (Cu)，液态氩原子及气态氩原子 (Ar) 三部分组成。模拟系统最下方金属由晶格常数为 $3.615 \text{ \AA}$ 铜原子组成，厚度为 5.24 nm ，模拟过程中铜基底被分为三部分，其中最下面一层铜原子固定以防止在模拟过程中整个壁面发生变形，与之相邻的两层铜原子作为热源达到模拟过程中使液态氩汽化成核的目的，其余铜原子为传导层这样更符合实际情况。模拟过程中氩原子个数为 81495 ，初始密度为 1.367 g/cm^3 且模拟过程中氩原子个数始终保持恒定。如图 1 (c) 为本文模拟所选取的壁面，1 光滑壁面、2 矩形凹槽壁面、3 梯形凹槽壁面、4 榫形凹槽壁面。在模拟过程中始终保持凹槽红色实线处固液接触面积相同。

表 1 壁面凹槽参数

Table 1 Wall groove parameters

	矩形	梯形	榫形
$H \text{ (nm)}$	3.615	3.615	3.615
$D \text{ (nm)}$	5.784	9.218	2.349
$L \text{ (nm)}$	5.784	4.157	5.241
$l \text{ (nm)}$		13.01 ± 0.32	
$S \text{ (nm}^2\text{)}$		44.7 ± 0.12	

三种不同形状凹槽所对应的详细参数如表 1 所示， l 代表凹槽处润湿周边、 S 代表固液接触面积。如图 1 (c) 壁面 2 所示只标注了矩形凹槽的详细信息，其中 D 代表凹槽开口出的宽度、 H 代表凹槽的高度、 L 代表凹槽底边的宽度。

模拟边界条件在 x 和 y 方向上选用周期性边界条件，在 z 方向模拟系统最上方设置反射壁面，当有原子穿过上壁面则以原有的速度反弹回模拟系统中，期间不发生任何能量损失以保证系统内热力学能恒定。

1.2 模拟设置

本文选用 Lennard-Jones 12-6 (L-J) 势函数来描述原子间的相互作用势^[16,17], 表达式为:

$$\varphi(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad r_{ij} < r_c \quad (1)$$

式中 $\varphi(r_{ij})$ 为原子 i 和原子 j 之间的相互作用势, r_{ij} 为原子 i 和 j 之间的距离, ε 和 σ 分别为 L-J 势的能量参数和长度参数, r_c 为截短半径, 即 r_{ij} 大于 r_c 时, 不考虑原子间相互作用势, 本文所选取的截断半径为 $3.5 \sigma_{\text{Ar}}$ 。其中混合参数通过 Lorentz-Berthelot 混合规则计算^[21]。

$$\sigma_{\text{Cu-Ar}} = \frac{\sigma_{\text{Cu}} + \sigma_{\text{Ar}}}{2} \quad (2)$$

$$\varepsilon_{\text{Cu-Ar}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{Cu}} \varepsilon_{\text{Ar}}} \quad (3)$$

模拟所选取的具体势参数如表 2 所示^[21,22]。

表 2 模型参数

Table 2 Model parameters

相互作用类型	$\varepsilon(\text{eV})$	$\sigma(\text{\AA})$
Ar-Ar	0.0104	3.4050
Cu-Cu	0.4096	2.3400
Cu-Ar	0.0653	2.8725

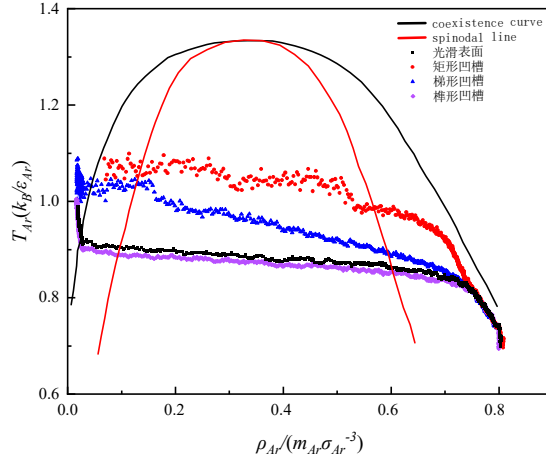
本文采用开源软件 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) 分子动力学软件进行模拟计算。在每个时间步采用 Velocity-Verlet 算法进行原子位置和速度更新, 时间步长为 5 fs, 模拟过程分为平衡和生产两个阶段: 平衡阶段首先采用 NVT 系综将系统温度控制在 85 K 进行 2.5 ns 模拟, 然后解除温度控制将整个模拟系统设置为 NVE 系综继续进行 0.5 ns 模拟以保证系统达到平衡。最后将铜基底热源升温到 145 K 进行 4 ns 的生产模拟。模拟数据采用开源软件 VMD 进行可视化分析。

2 结果分析与讨论

2.1 不同凹槽对气泡核生长过程的影响

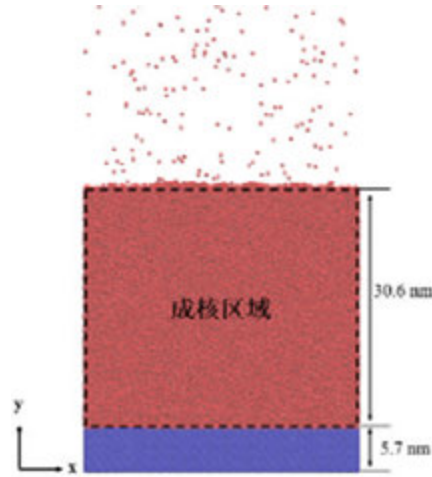
为了验证气泡成核条件, 研究了液体氩的状态点在纯物质 T - ρ 相图分布中的演化情况, 并与饱和线和 Spinodal 包络线相图进行对比^[24,25]。图 2 (a) 为各种壁面的 T - ρ 相图分布, 图 2 (b) 以光滑壁面为例给出了成核区域的 x 和 y 方向二维平面图, 并统计区域内流体的平均密度和温度。区域中 x 和 z 方向的长度为模拟系统的长度, 即 $L_x = 35 \text{ nm}$ 、 $L_z = 3.4 \text{ nm}$, y 方向统计区域距离平板底部 5.7 nm, 高度为 30.6 nm。每 1000 步输出一组模拟结果, 其中 m_{Ar} 为氩的原子质量, σ_{Ar} 为氩-氩相互作用的平衡非键距离, k_B 为波尔兹曼常数, ε_{Ar} 为氩-氩相互作用的平衡非键能。图中黑色实线表示饱和线, 包括饱和蒸汽线和饱和液体线, 二者的交点为临界点; 红色线表示 Spinodal 包络线。图 2 (a) T - ρ 相图中各壁面散点是根据成核区域液态氩原子的温度和密度所绘制的, 初始时刻液态

氩原子温度低密度大，图中各壁面的散点位于最右侧，随着壁面加热过程的进行，温度升高密度降低，各壁面散点逐渐向 Spinodal 包络线移动。当气泡在液体中产生时，这些散点就会打破 Spinodal 包络线，并在一段时间内保持在 Spinodal 包络线内，在统计区域内大部分氩变为蒸气后，这些散点最终到达饱和线的左侧，表明本文的成核条件符合核化动力学规律。



(a) T - ρ 相图分布

(a) T - ρ phase diagram distribution



(b) 气泡成核区域

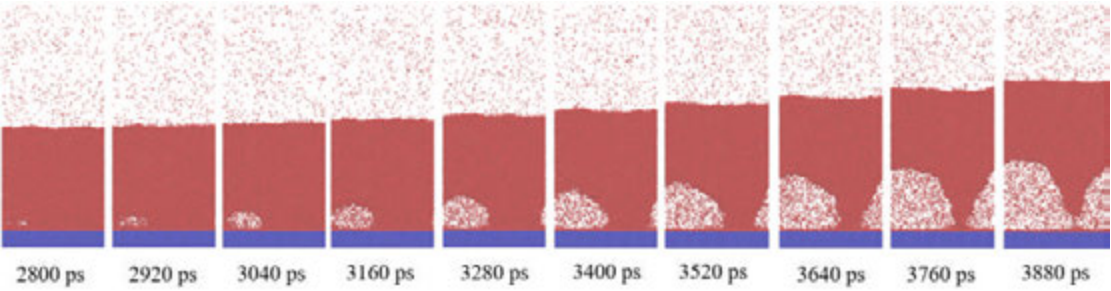
(b) bubble nucleation region

图 2 各壁面状态点的相图分布

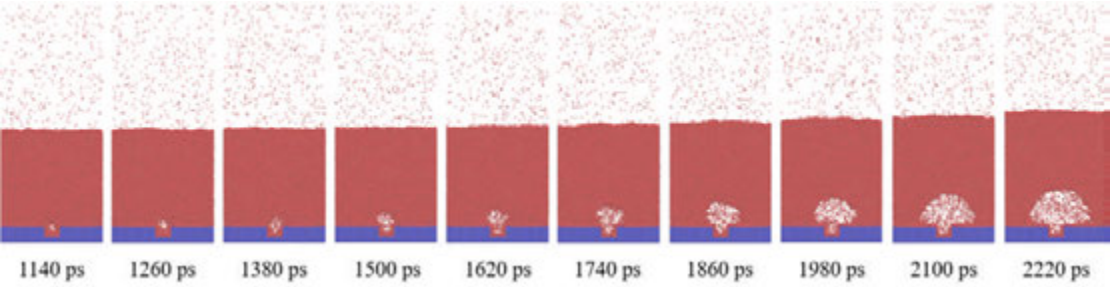
FIG. 2 Phase diagram distribution of each wall state point

为了更加鲜明的对比分析不同形状凹槽对气泡成核的影响，以可以直接观察到的初始气泡核生成时间为基准每间隔 120 ps 选取气泡核生成的演化图，图 3 给出了各种凹槽壁面上气泡成核的动态演化过程，从图中可以清楚的发现包括光滑壁面在内的四种

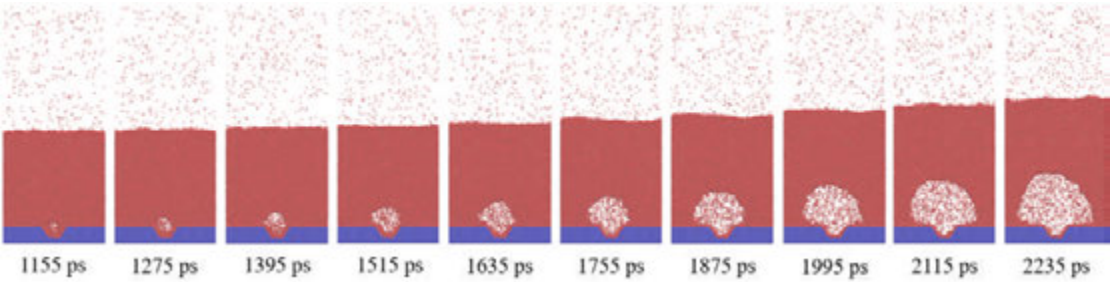
壁面上气泡成核过程具有明显的差别，从图 3 (a)中可以发现，由于光滑壁面与其他带有凹槽的壁面相比不能为成核提供成核位点所以 2800 ps 时在光滑壁面左侧形成一个小气泡，随着时间的增长小气泡逐渐长大，由于成核位置的偏移在 3400 ps 时受周期性边界条件的影响，在模拟系统的右侧同样也出现了一个小的气泡，两个气泡不断生长最后在 3800 ps 时整个液膜脱离壁面，核沸腾转变为膜沸腾模式；由图 3 (b)和(c)可知与光滑表面相比，气泡在带有矩形和梯形凹槽的壁面上的成核行为有显著差异，其初始成核时间更快，成核位置相对固定，其中矩形和梯形凹槽壁面成核时间几乎相同分别约为 1140 ps 和 1155 ps，但是矩形凹槽壁面从 1140 ps 初始气泡核形成时到 1500 ps 气泡核的生长比较缓慢。图 3 (d) 中在 2645 ps 时榫形凹槽壁面在中间凹槽上方和左侧分别出现两个小的气泡核，随着时间的增长气泡不断长大在 3005 ps 时两个气泡合并成为一个大的气泡继续生长，同时还发现榫形凹槽处的氩原子始终停留在凹槽内部，在 3605 ps 以后榫形凹槽内部停留的氩原子只有少量汽化溢出。



(a) 光滑壁面
(a) Smooth wall surface

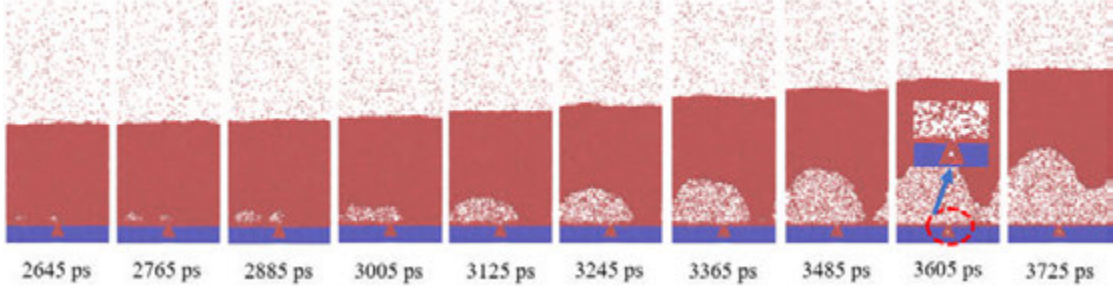


(b) 矩形凹槽
(b) Rectangular grooves



(c) 梯形凹槽

(c) Trapezoidal groove



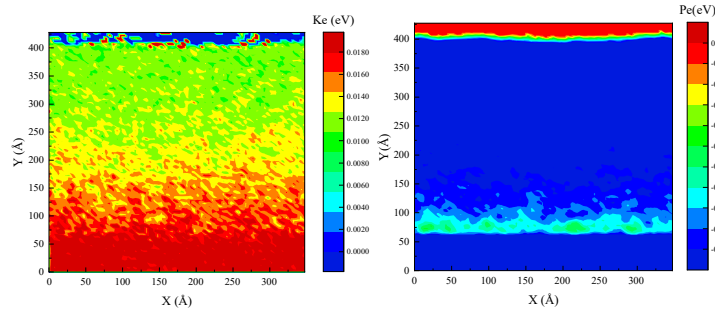
(d) 楔形凹槽

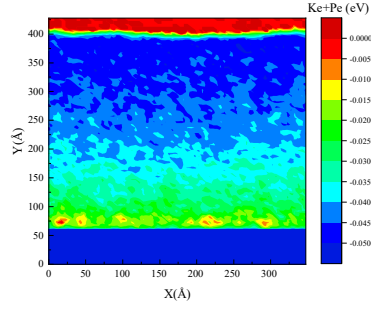
(d) Tenon groove

图 3 各种凹槽壁面上气泡核生长过程

FIG. 3 Growth process of bubble nuclei on the walls of various grooves

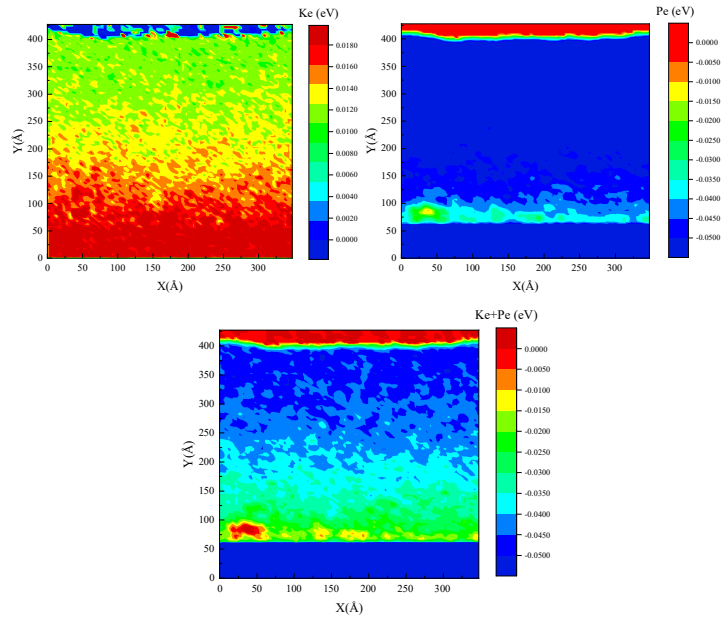
为了更深入的揭示不同凹槽壁面气泡成核的内在机理，从势能、动能及总能量角度出发揭示气泡核生成机理及其中存在的差异。将模拟系统下半部 $35 \text{ nm} (x) \times 43 \text{ nm} (y) \times 3.4 \text{ nm} (z)$ 区域划分为数个小区域，每个小区域的尺寸为 $0.5 \text{ nm} (x) \times 0.5 \text{ nm} (y) \times 3.4 \text{ nm} (z)$ 。通过计算每个小区域的动能、势能、总能量，最终得到能量云图。如图 4 (a) 所示 2400 ps 时光滑壁面的动能、势能和总能量云图，由于模拟过程中壁面作为唯一热源，液膜从壁面吸热成核，所以壁面及近壁面处动能更高。从势能云图可以看出势能值始终小于 0，原子之间的势能表现为限制作用，从动能云图可以看出由于近壁面氩原子获得更多的热量动能更高，所以近壁面处势能的绝对值更小，如果氩原子获得足够的动能，在某一时刻打破其势能的限制而成为活性分子，则形成气泡核，即当氩原子获得足够多的动能使总能量大于 0 eV，则说明氩原子摆脱限制成为活性原子，气泡核在此生成^[25]，这也解释了为什么气泡核总是在壁面处生成。从图 4 中 2400、2600、2800ps 势能云图可以看出，随着时间的增长近壁面左侧的势能限制逐渐降低，氩原子打破势能限制，使得气泡核在对应位置产生。从图 4 (a) 总能量云图可以发现近壁面处有很多潜在的成核点，但随着能量的随机涨落最终气泡核在光滑壁面的左侧形成气泡核。图 4 (b) 总能量云图可以看出在 2600 ps 时就已经产生一个小的气泡核，但这个小的气泡核很难直观的从光滑壁面气泡核生成的动态演化图中发现。





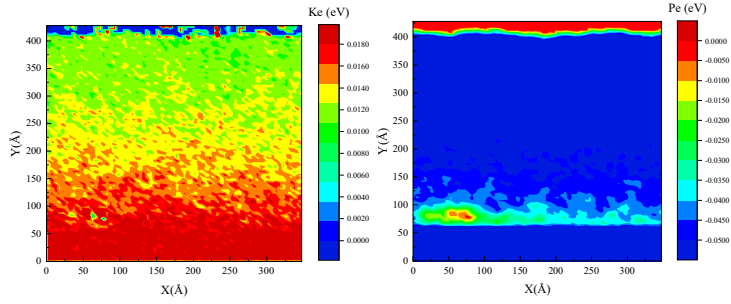
(a) 2400 ps 动能、势能、总能量云图

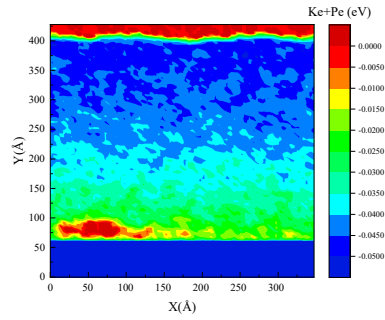
(a) Cloud diagram of kinetic energy, potential energy and total energy at 2400 ps



(b) 2600 ps 动能、势能、总能量云图

(b) Cloud diagram of kinetic energy, potential energy and total energy at 2600 ps



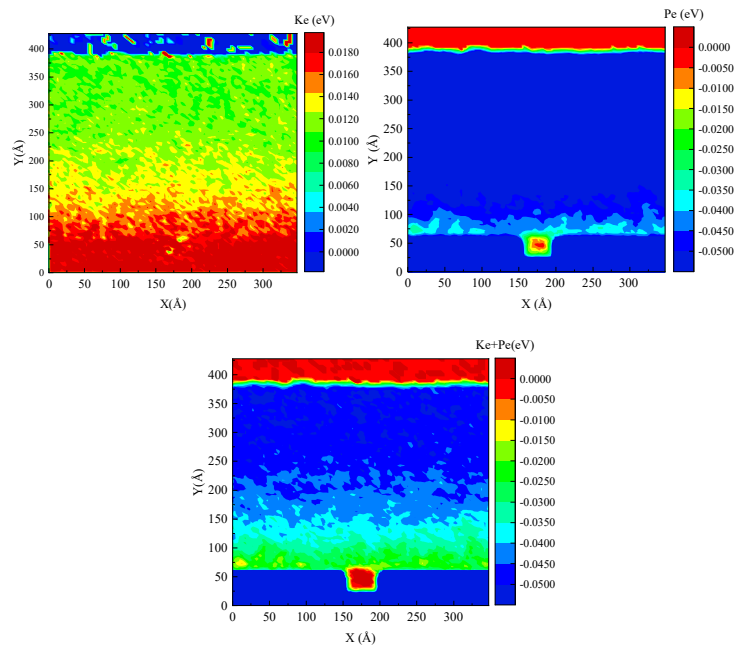


(c) 2800 ps 动能、势能、总能量云图

(c) Cloud diagram of kinetic energy, potential energy and total energy at 2800 ps

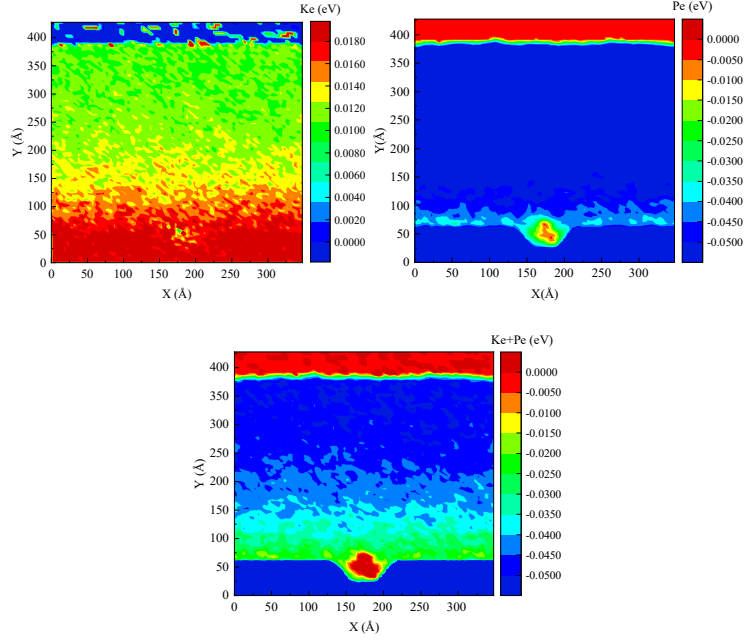
图 4 光滑壁面气泡核形成动能、势能和总能量云图

FIG. 4 Cloud diagram of kinetic energy, potential energy and total energy formed by bubble core on smooth wall



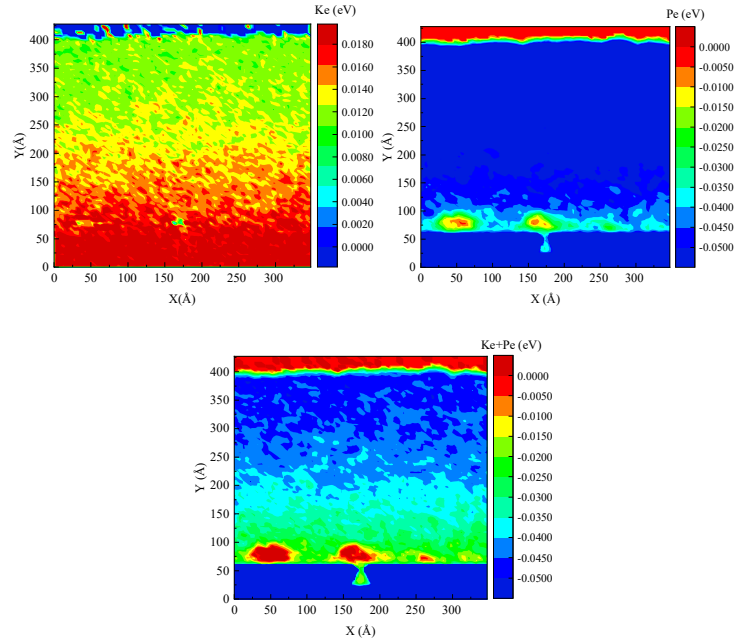
(a) 矩形凹槽 1140 ps 动能、势能、总能量云图

(a) Rectangular groove 1140 ps kinetic energy, potential energy, total energy cloud image



(b) 梯形凹槽 1155 ps 动能、势能、总能量云图

(b) Trapezoidal groove 1155 ps kinetic energy, potential energy, total energy cloud image



(c) 榫形凹槽 2645 ps 动能、势能、总能量云图

(c) Tenon groove 2645 ps kinetic energy, potential energy, total energy cloud image

图 5 各种凹槽壁面初始成核动能、势能和总能量云图

FIG. 5 The initial nucleation kinetic energy, potential energy and total energy cloud of various groove walls

图 5 是根据图 3 中凹槽壁面可以直接观察到的初始气泡核生成时间为基准选取的

动能、势能和总能量云图，从图 5 三种凹槽的动能云图可以看出，金属壁面作为热源温度较高所以具有较高的动能，液态氩原子从金属壁面吸收热量近壁面处氩原子具有较高的动能，棒形凹槽成核更晚所以液氩膜所对应的平均动能更高。此外，除棒形凹槽外其余凹槽内部势能绝对值明显更低，是由于壁面上的凹槽起到热量累积的效果，也进一步说明了凹槽内部氩原子吸收热量更容易产生气泡核。由图 5(a)和(b)矩形凹槽和梯形凹槽势能云图可以发现，梯形凹槽壁面凹槽内部高势能区域要大于矩形凹槽，这意味着在气泡核生长阶段，梯形凹槽内部氩原子受热可以提供更多的气态氩原子，使得梯形凹槽更利于气泡生长。同时近壁面氩原子吸收更多的热量也使得其势能的绝对值明显低于远离壁面的液态氩原子。总能量云图中凹槽内部或近壁面处红色区域为氩原子总能量大于 0 的成核区域。从图 5 (c)势能云图中可以看出由于棒形凹槽内部氩原子与金属壁面的强相互作用势能使得棒形凹槽壁面很难在凹槽内部成核，如果在凹槽内部成核则需要更多的动能克服原子间的相互作用。由图 5 (c) 总能量云图近壁面红色区域可知，棒形凹槽除左侧和中间出现气泡核的同时，右侧也表现出成核的趋势，但由于能量的涨落，由图 3 (d) 可知最终并未生成气泡核。

然而只通过判断初始气泡核形成时间的快慢不足以证明哪种壁面结构有利于气泡核的生长，为了定量的分析不同凹槽壁面对气泡成核的影响，统计了气泡核体积随时间的变化。气泡核体积是统计所有总能量大于 0 eV 子区间的体积并进行求和得的。

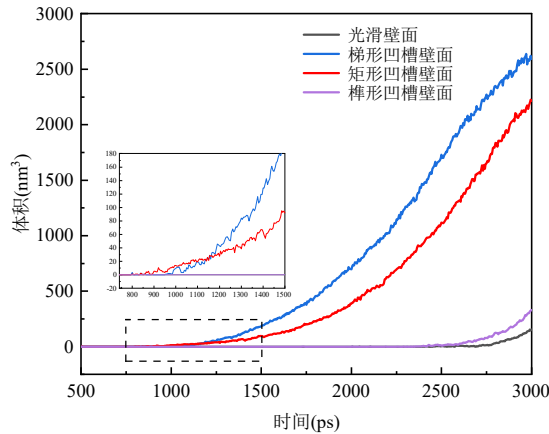


图 6 气泡核体积随时间变化

Figure 6 Change of bubble core volume with time

图 6 中可以看出矩形凹槽最先形成气泡核其次是梯形凹槽，光滑壁面和棒形凹槽壁面成核时间更晚。虽然矩形凹槽成核时间最早，但当 1150 ps 之后梯形凹槽气泡核体积超过矩形凹槽，导致这种现象出现的原因是由于梯形凹槽内氩原子数量更多，成核过程中凹槽内有更多的液态氩原子转化为气态氩原子，同时梯形凹槽可以为气泡成核提供更大的生长空间。从气泡核体积可以得出虽然矩形凹槽在初始气泡核生成方面具有一定的优势，但其不利于气泡核的生长。而梯形凹槽成核时间与矩形凹槽相差不多更利于气泡核的生长。对比图 3 可以发现即使一些壁面很早已经生成气泡核但很难直观的从气泡核生成的演化图中发现。

2.2 不同凹槽对气泡核生长过程的定量分析

为了更进一步探究带有不同凹槽壁面成核过程中局部特性的差异，对不同凹槽壁面的局部温度及密度进行了统计并加以对比分析，图7为不同凹槽壁面温度和密度的计算区域，其中 w_1 、 w_2 、 w_3 、对应各区域的宽度，其中区域1和2的宽度相同， h 代表各区域的高度，本文中所选各区域高度均相同，其中各区域的详细参数如表3所示。

表3 计算区域参数

Table 3 Calculation of region parameters

壁面	w_1 (nm)	w_2 (nm)	w_3 (nm)	h (nm)
矩形凹槽壁面	14.6	5.8	14.6	3.6
梯形凹槽壁面	12.8	9.2	12.8	3.6
榫形凹槽壁面	14.8	5.2	14.8	3.6

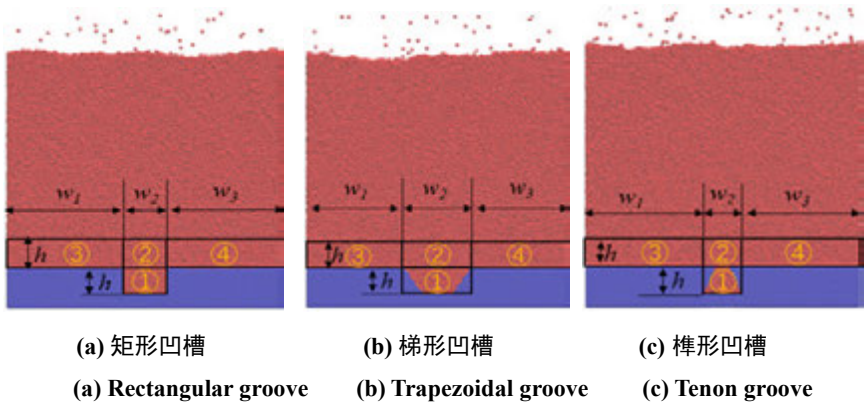


图7 温度和密度计算区域

FIG. 7 Calculation area of temperature and density

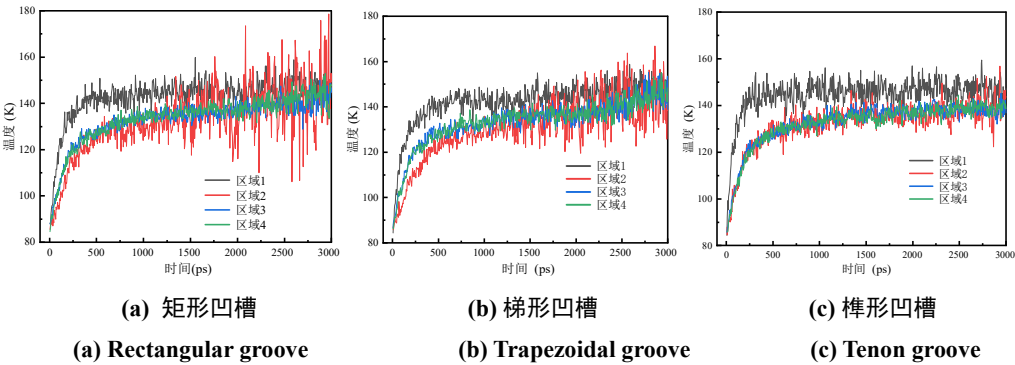
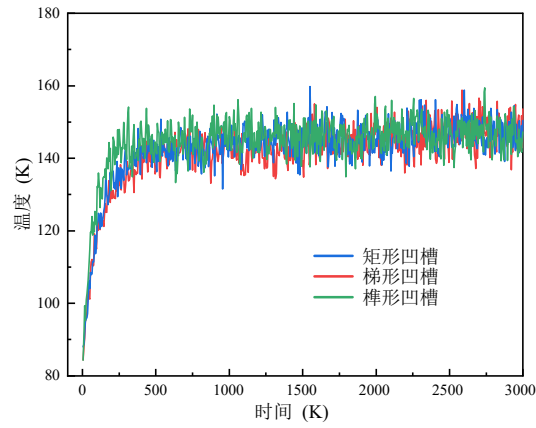


图8 不同区域温度随时间演化

FIG. 8 Temperature evolution over time in different regions

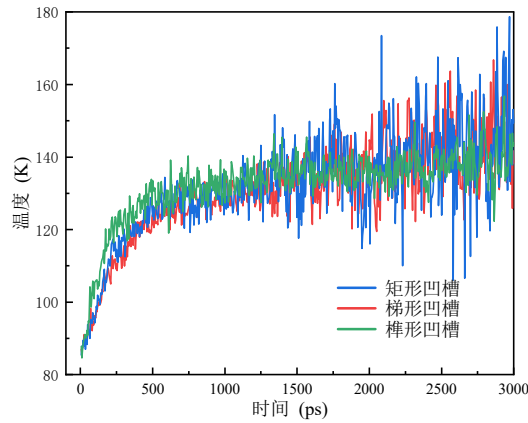
如图8统计了带有凹槽壁面不同区域氩原子温度随时间的变化，从图中可以看出三种凹槽壁面区域1氩原子的温度均高于其他区域温度，说明在本研究中无论哪种形状的凹槽均具有积热效果，这也进一步说明了带有凹槽的壁面气泡核为何始终在凹槽内部

或者附近产生。从图 8 (a) 和 (c) 中可以发现两种凹槽壁面区域 1 的温度达到平板所设置的温度 (145 K) 的时间分别为 515 ps 和 385 ps，而图 8(b)中凹槽壁面达到平板所设置温度的时间为 680 ps，说明矩形凹槽和棒形凹槽与梯形凹槽相比更利于热量的积累，其中棒形凹槽最利于热量累积。此外，对比区域 2、3、4 的温度可知，矩形与梯形凹槽区域 2 的温度略低于区域 3 和 4 的温度，这是由于区域 3 和 4 中氩原子直接与铜基板相接触，而区域 2 除棒形凹槽壁面以外均通过凹槽内部氩原子间接传导吸收热量，由于固液界面热阻要小于液液界面热阻。而棒形凹槽壁面中区域 2 处氩原子与部分铜基板相触所以区域 2、3 和 4 中氩原子温度相接近。



(a) 区域 1 氩原子温度

(a) Argon atomic temperature in region 1



(b) 区域 2 氩原子温度

(b) Argon atomic temperature in region 2

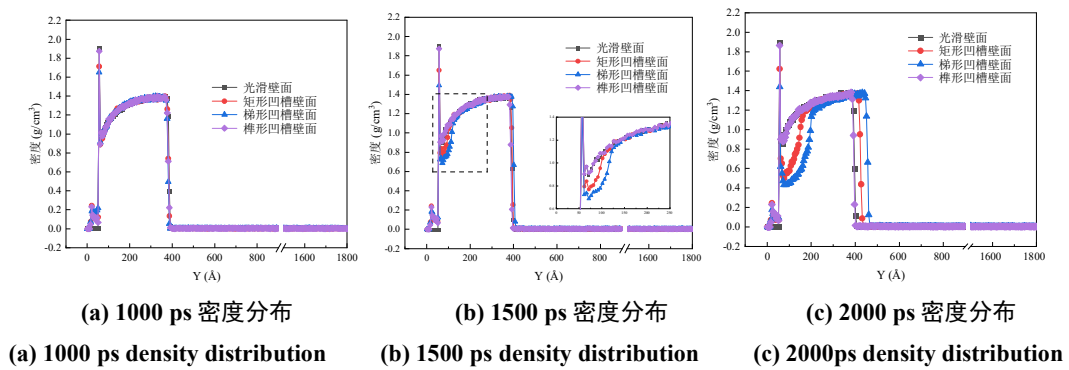
图 9 相同区域氩原子温度随时间变化

FIG. 9 Change of argon atomic temperature with time in the same region

为进一步分析不同凹槽壁面成核的内在规律，对不同凹槽壁面区域 1 和 2 氩原子温度进行了对比分析。区域 1 能够反应凹槽内部温度的变化情况，从图 9 (a)中可以看出棒形凹槽内部氩原子升温速率最快约 285 ps 达到铜壁面温度 (145K)，其他凹槽内部氩原子升温速率相当。图 9 (b)可以看出三种凹槽区域 2 中氩原子升温速率明显慢于区域 1

中氩原子的升温速率，其中棒形凹槽氩原子升温速率更快，其他凹槽壁面区域2氩原子升温速率相当。因为棒形凹槽壁面凹槽处氩原子与部分铜原子相接触并且凹槽内部氩原子升温速率更快所导致。此外，除棒形凹槽壁面其余凹槽壁面区域 2 氩原子温度约 1250ps 后出现剧烈的波动，这是因为气泡核逐渐生长此区域中液态氩原子逐渐被气态氩原子取代，氩原子数量逐渐减少，而温度是统计氩原子动能所得到的^[7]，所以温度剧烈波动。

当壁面产生气泡核时，气泡核区域密度会将低，气泡核的形成和生长过程可以用 y 方向的密度分布来表示。将模拟系统按 y 方向进行若干切片每个切片厚度为 5 Å，每隔 500 ps 输出切片密度。由图 10 可知密度分布并不均匀表现为近壁面密度低于远离壁面液膜密度，这是由于氩液膜近壁面与远离壁面存在温度梯度，其中近壁面处温度较高所以密度相对较低。由于壁面处固液强相互作用形成的非蒸发晶体结构^[26,27]，在 y 方向约 56 Å 的位置各种壁面密度有一个明显的峰值，其中光滑壁面 1000 ps 时的密度峰值约为 1.903 g/cm³，矩形凹槽、梯形凹槽、棒形凹槽壁面密度峰值分别为：1.71 g/cm³、1.65 g/cm³、1.87 g/cm³，凹槽壁面密度峰值低于光滑壁面，是由于在 y 方向 56 Å 位置凹槽处为氩原子和氩原子相互作用，而光滑壁面则为氩原子与金属 Cu 壁面相互作用，氩原子之间相互作用要弱于氩原子与 Cu 原子间相互作用。凹槽壁面密度峰值的大小取决于凹槽开口处的面积即开口面积越大密度峰值越低。峰值处密度随时间增加而降低是由于壁面持续加热的原因，这与文献[28]相一致。从图中可以看出 1000 ps 时由于各壁面产生的气泡核很小不足以影响沿 y 方向的密度分布，所以各凹槽壁面密度沿 y 方向分布几乎相当。图 10 (b)可知随着气泡核的生长 1500 ps 时各凹槽壁面成核区域密度分布表现出明显的差别，其中梯形凹槽壁面成核区域密度最低，其次为矩形凹槽壁面，光滑壁面与棒形凹槽壁面密度相当且高于其它壁面。这与之前所统计的气泡核体积曲线所得出的结论相一致。随着模拟的进行气泡核的不断生长，在 2000 ps、2500 ps、3000 ps 时凹槽壁面密度沿 y 方向分布差距更加明显。成核区域密度越低则说明气泡核体积越大，由图 10(b)-(e) 可知气泡核体积由大到小的顺序依次为梯形凹槽壁面、矩形凹槽壁面、棒形凹槽壁面、光滑壁面，与图 6 中 2000 ps 后各凹槽壁面气泡核体积相一致。



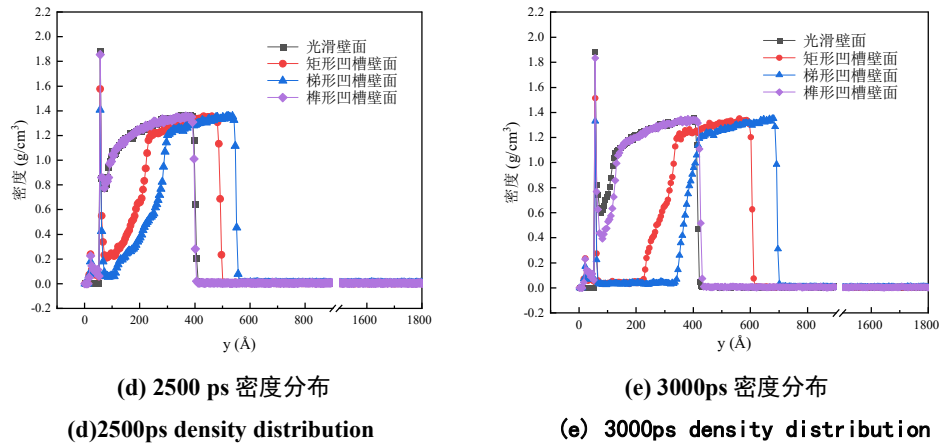


图 10 各壁面密度沿 y 方向分布

FIG. 10 The density of each wall is distributed along the y direction

3 结 论

本文采用分子动力学模拟方法研究了液氩在加热温度为 145 K 时光滑壁面、矩形、梯形、棒形凹槽壁上气泡成核现象。结合气泡核动态演化过程、能量云图、气泡核体积、局部温度等信息，分析了各种壁面对液氩气泡成核的影响，最终得出如下结论。

1. 气泡核生成由快到慢的顺序为：矩形凹槽、梯形凹槽、棒形凹槽壁面、光滑壁面。其中棒形凹槽壁面和光滑壁面没有为气泡核生成提供固定点位，并且棒形凹槽内部不利于气泡核生成。气泡体积增长速率由大到小的顺序依次为：梯形凹槽、矩形凹槽、棒形凹槽壁面、光滑壁面。

2. 从能量云图分析得到，近壁面氩原子动能更高，同时势能的绝对值更低。氩原子从金属壁面吸收足够的热量使其动能增加克服原子间相互作用势能，最终形成气泡核。除棒形凹槽外其余凹槽处氩原子势能更低，气泡核更趋向于在凹槽处产生。而棒形凹槽内部氩原子与壁面的强相互作用使得凹槽内部势能绝对值更高。

3. 凹槽具有热量累积的效果，其内部氩原子温度更高，气泡核更利于在凹槽内部或附近产生。气泡核的形成氩原子密度会随之降低，气泡的体积越大近壁面处氩原子密度越低。

参考文献

- [1] Li Y, Zhou W J, Zhang Y H, et al. A molecular dynamics study of surface wettability effects on heterogeneous bubble nucleation[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2020,119: 104991.
- [2] Chen Y J, Zou Y, Wang Y, et al. Bubble nucleation on various surfaces with inhomogeneous interface wettability based on molecular dynamics simulation[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2018, 98: 135-142.

- [3] Liu B, Yu L M, Zhang Y H, et al. Enhanced Nucleate Pool Boiling by Coupling the Pinning Act and Cluster Bubble Nucleation of Micro-nano Compositied Surfaces[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020,157, 119979.
- [4] Ahmad S, Eze C, Liu H, et al. Lattice Boltzmann study of bubble dynamics and heat transfer on a hybrid rough surface with a cavity-pillar structure[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2020, 119, 104896.
- [5] Shen C, Zhang C C, Bao Y C, et al. Experimental investigation on enhancement of nucleate pool boiling heat transfer using hybrid wetting pillar surface at low heat fluxes[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2018,130, 47–58.
- [6] Yin L F, Jiang P X, Xu R N, et al. Water flow boiling in a partially modified microgap with shortened micro pin fins[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 155, 119819.
- [7] Zhou J, Qi B J, Wei J J, Critical heat flux on heterogeneous fractal surfaces with micro-pin-fins in pool boiling Part I: The effects of distribution and subcooling[J], International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019,136, 1338–1348.
- [8] 冉令鸿, 郎中敏, 吴刚强, 等. 微/纳双尺度复合多孔结构对沸腾传热性能的影响[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(07): 2630-2638.
Qan L H, Lang Z M, Wu G Q, et al. Effect of Micro/Nano Dual-scale Composite Porous Structure on Boiling Heat Transfer Performance[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(07): 2630-2638.
- [9] 贾涛, 刁彦华, 唐大伟. 核态沸腾中汽化核心密度的预测[J]. 中国电机工程学报, 2006 (16): 122-125.
Jia T, Xi Y H, Tang D W. Prediction of the Nucleation Site Density in Nucleate Boiling[J]. Proceedings of the CSEE, 2006 (16): 122-125.
- [10] 陈宇杰, 宇波, 陶文铨. 亲水/疏水复合凹槽壁面上气泡成核的分子动力学模拟研究[J]. 工程热物理学报, 2021, 42(10): 2615-2624.
Chen Y J, Yu B, Tao W Q. Molecular Dynamics Study of Bubble Nucleation on the Substrate With a Hydrophilic-hydrophobic Composite Groove[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2021, 42(10): 2615-2624.
- [11] Shahmardia A, Tammisola O, Chinappi M, et al. Effects of surface nanostructure and wettability on pool boiling: A molecular dynamics study [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2021, 167: 106980
- [12] 张龙艳, 徐进良, 雷俊鹏. 纳米尺度下气泡核化生长的分子动力学研究[J]. 物理学报, 2018, 67(23): 172-182.
Zhang L Y, Xu J L, Lei J P. Molecular dynamics study of bubble nucleation on a nanoscale[J]. Acta Physica Sinica, 2018, 67 (23): 172-182.
- [13] Chen Y, Li J, Yu B, et al. Nanoscale study of bubble nucleation on a cavity substrate using molecular dynamics simulation[J]. Langmuir, 2018, 34: 14234-14248.
- [14] Chen Y, Zou Y, Sun D , et al. Molecular dynamics simulation of bubble nucleation on nanostructure surface[J]. Int. J. Heat Mass Tran, 2018,118: 1143-1151.
- [15] Liu R K, Liu Z Y. Study of boiling heat transfer on concave hemispherical nanostructure surface with MD simulation[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019,143: 118534.
- [16] She X H, Shedd T A, Lindeman B, et al. Bubble formation on solid surface with a cavity based on molecular dynamics simulation[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 95: 278–287.

- [17] Xiao Q X, Liu Y W, Guo Z J, et al. What experiments on pinned nanobubbles can tell about the critical nucleus for bubble nucleation[J]. *Eur. Phys. J. E*, 2017, 40: 114.
- [18] Zhang L Y, Xu J L, Liu G L, et al. Nucleate boiling on nanostructured surfaces using molecular dynamics simulations[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2020, 152: 106325.
- [19] Chen Y J, Zou Y, Wang Y, et al. Bubble nucleation on various surfaces with inhomogeneous interface wettability based on molecular dynamics simulation [J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2018, 98: 135–142.
- [20] Liu H Q, Ahmad S, Chen J T. et al. Molecular dynamics study of the nanoscale boiling heat transfer process on nanostructured surfaces[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 119 (2020) 104963.
- [21] Cao Q, Chen Y J, Shao W, et al. The effect of foreign particles on liquid film evaporation at the nanoscale: A molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 319,114218.
- [22] Cao Q, Shao W, Ren X H, et al. Molecular dynamics simulations of the liquid film evaporation heat transfer on different wettability hybrid surfaces at the nanoscale[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020,314 ,113610.
- [23] Zhou W J, Li Y, Li M J, et al. Bubble nucleation over patterned surfaces with different wettabilities: Molecular dynamics investigation[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019,136: 1–9.
- [24] Wei Denga, Ahmad Shakee, Liu H Q, et al. Improving boiling heat transfer with hydrophilic/hydrophobic patterned flat surface: A molecular dynamics study[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 182: 121974.
- [25] Chen Y J, Chen X J, Yu B, et al. Investigation of water bubble nucleation by using molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 334: 116037.
- [26] Yu J P, Wang H, A molecular dynamics investigation on evaporation of thin liquidFilms[J]. *Int. J. Heat Mass Transf.* 2012, 55 (4): 1218-1225.
- [27] Mao Y J, Zhang Y W, Molecular dynamics simulation on rapid boiling of water on a hot copper plate[J]. *Appl. Therm. Eng.*, 2014,62 (2): 607-612.
- [28] Ahmad S, Deng W, Liu H Q, et al. Molecular dynamics simulations of nanoscale boiling on mesh-covered surfaces[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2021,195: 117183.

Pnma 相 PbSnSe₂ 晶体三维电荷运输的起源

王天宇, 刘德欢*, 杨荣贵*

(华中科技大学能源与动力工程学院, 湖北武汉 430074)

(Tel: 15628911782, Email: ty_wang@mail.sdu.edu.cn)

摘要: PbSnSe₂ 晶体运输特性中较大的迟滞效应展示了其热电应用方面的巨大潜力。本项工作中, 我们基于第一性原理方法, 研究了具有最短周期的 PbSnSe₂ 晶体的载流子运输特性。结果表明, 在 700 K 下, 掺杂浓度为 $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 的 *n* 型 PbSnSe₂ 晶体在面外方向的功率因子峰值高达 $134.2 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 。与 SnSe 晶体相比, 其功率因子提高了近两倍。PbSnSe₂ 晶体的高功率因子源于其面内 Pb-Se 及面外的 Sn-Se 原子对间离域的 *p* 轨道电子, 离域的电子云为导电电子建立了电荷运输通道, 使体系的电导率高达 $5.9 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ 。这项研究解释了 PbSnSe₂ 中三维电荷运输的起源, 并证明 PbSnSe₂ 晶体是具有前景的高性能热电半导体。

关键词: PbSnSe₂; 三维电荷和二维声子传输; 热电性能

Origins of three-dimensional charge transport in *Pnma* phase PbSnSe₂ crystal

Tianyu Wang, Te-Huan Liu*, Ronggui Yang*

(School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract: Recently, PbSnSe₂ alloy was found to exhibit a large hysteresis effect on transport properties, demonstrating its significant potential for thermoelectric applications. Using *ab initio* approaches, we studied the carrier transport properties of PbSnSe₂ crystal, which is a special case of the alloy with the shortest-range order. A peak power factor of $134.2 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ was found along the cross-plane direction in the *n*-type PbSnSe₂ at a doping concentration of $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ at 700 K, which is a nearly two-fold enhancement compared to SnSe. This high power factor originates from delocalized *p* electrons between intra-plane Pb-Se pairs and between cross-plane Sn-Se pairs that can build up transport channels for conducting electrons, leading to a high electrical conductivity of $5.9 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$. This work interprets the origins of three-dimensional charge and two-dimensional phonon transport behavior in PbSnSe₂ and demonstrates that such crystals are promising high-performance thermoelectric semiconductors.

Key Words: PbSnSe₂, 3D charge and 2D phonon transports, thermoelectric properties

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No. 52076089)

*通讯作者: 刘德欢 (thliu@hust.edu.cn), 杨荣贵 (ronggui@hust.edu.cn)

0 前言

热电模组可以实现热能与电能直接转换,使得低品位热能转化成电能。评价体系热电性能优劣的指标是热电优值 (ZT),其表达式为 $ZT = \sigma S^2 T / (\kappa_{ph} + \kappa_e)$ ^[1],其中 S , σ , κ_e , κ_{ph} 及 T 分别代表塞贝克系数、电导率、电子热导率、声子热导率及温度。近期,常等人^[2]提出了“三维电荷和二维声子输运”理论,为层状热电材料的筛选提供了新的准则。层状材料的“三维电荷和二维声子输运”源于体系重叠的电荷密度和严重阻尼的原子振动,这也为材料实现高导电率和低晶格热导率提供理论基础。三维电荷和二维声子输运可以使得层状热电材料在面外方向实现电子和声子的解耦。^[3-7]最近研究发现,硒化锡 (SnSe) 是典型的具有三维电荷和二维声子输运特性的热电材料。^[8-11] SnSe 因其固有的低热导率 (温度大于 800 K 时小于 $0.25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) 及适中的功率因数 (850 K 时为 $10.1 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$),使其本征 ZT 高达 2.62。^[12-14] 基于 SnSe 优异的热电基础,研究者们通过能带工程、^[15, 16] 应变工程、^[17, 18] 非简谐声子重整化、^[19] 和晶体缺陷等^[20, 21] 优化手段进一步提高其 ZT 值。事实上, SnSe 及其衍生物 (包括 PbSnSe_2 晶体) 由于其原料资源丰富且成本低廉,被认为是含有稀有贵金属 (如碲) 的热电材料的最有竞争力的替代品。^[22-23]

当温度低于 810 K 时,^[24] SnSe 晶体呈正交层状结构,一般被称为低温相或 $Pnma$ 相 SnSe 。 PbSnSe_2 晶体也具有这种晶格结构 (见图 1 (a) 和 (b)),在分层结构中,连续的 Sn/Pb 和 Se 原子沿 b 轴呈锯齿链排布,可以看作作为岩盐晶格畸变而成。 $Pnma$ 相 SnSe 其分层晶体结构及其衍生出的物性特征源自于 Sn 原子的孤对 $5s$ 轨道电子。^[25, 26] 这些孤对电子在形成共价键和的过程中并不为 Se 原子所共用,使得体系产生易形变的孤立能带结构,从而引入了强烈的声子非简谐性以及较低的声子群速度。^[6, 27, 28] 尽管先前的研究^[14, 16] 表明 $Pnma$ 相 SnSe 并非真正的范德华层状晶体,但 SnSe 晶体中的四个弱键合 Sn-Se 键 (一个位于层内,三个位于层间) 使其仍能表现出二维声子输运特性。^[25, 29, 30] 同时, SnSe 晶体载流子输运的各向异性使研究者们可以通过增强面外方向的电子传导以提高热电效率,从而展示其三维电荷输运性质,^[2, 31] 这些特性深刻影响着各种 SnSe 基材料的热电性质。^[15, 32, 33]

SnSe 中的 Sn^{2+} 具有伪闭合电子构型。事实上,这并非 Sn^{2+} 所独有,它也存在于许多如 Ti^{+} 、 Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 等过渡元素中。^[3, 34-37] 这些离子在参与晶体结构组成的过程中倾向于稳定不同维度的晶体结构。^[38-40] 这表明可以通过不同离子调控晶体结构不同维度的相变,从而实现体系输运特性的有效调控。^[41] 先前的研究表明,在 $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ 合金中,铅的合金比例 x 可以达到 0.2。^[40] Katase 等人,结合了反应固相外延和热淬火工艺,开发了一种非平衡薄膜生长技术。他们成功制备了包含 $Fm-3m$ 和 $Pnma$ 相的 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}$ 合金,并证明了二维层状结构 (由 Sn^{2+} 离子稳定) 和三维立方 (由 Pb^{2+} 离子稳定) 结构之间的可逆相变。Nishimura 等人的实验结果^[42] 表明,在 300 至 900 K 的温度范围内,二维 $Pnma$ 相和三维 $Fm-3m$ 相 PbSnSe_2 可以共存。虽然 $Pnma$ 相的含量随着温度的升高而减少,但其中 $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ 晶体的总体成分不变,这表明 $Pnma$ 相 PbSnSe_2 可以在高温下形成晶界,从而稳定存在。并且,其热电输运特性 (如电导率和热导率) 表现出很大的迟滞效应,这是由于三配位的 Sn-Se 键和六配位的 Pb-Se 键之间的解离能相差 25%。当发生二维到三维结构转变时,主导电子的

占位从半导体态转变为无带隙拓扑态， $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}$ 合金的电导率可提高两个数量级以上。^[40, 42] 然而，两种不同相中的声子传导在很大程度上受到随机分布的 Pb 和 Sn 原子所产生的合金无序性所限制，导致体系热导率较低（300 K 时小于 $1.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ）。^[42] 因此，通过控制固溶体中的 x 的比例系数，可以实现电子和声子的解耦，从而实现 PbSnSe_2 的三维电荷和二维声子输运，这对于提高热电材料的 ZT 至关重要。因此，了解 PbSnSe_2 晶体（即周期性最短的 PbSnSe_2 合金）能否成为一种良好的热电材料至关重要，尤其是在相变温度附近，这对 SnSe 基材料的热电效应评估具有具有实际意义。^[22, 43, 44]

在这项工作中，我们分析了不同掺杂浓度（ 10^{18} 至 10^{21} cm^{-3} ）的 $Pnma$ 相 PbSnSe_2 晶体在 700 K 温度下的热电输运特性。基于第一性原理方法，通过求解玻耳兹曼输运方程求解体系的迁移率、电导率和功率因子。结果表明， n 型 PbSnSe_2 晶体沿面外方向具有很高的功率因子，当掺杂浓度为 $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时，功率因子的峰值在面外方向为 $134.2 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 。通过晶体轨道的哈密顿布居（ $p\text{COHP}$ ）及电子局域化函数（ELF）分析， PbSnSe_2 晶体的高功率因子源于其面内 Pb-Se 及面外的 Sn-Se 原子对间离域的 p 轨道电子，离域的电子云为导电电子建立了电荷输运通道，从而增强体系的电子传输能力。这项研究揭示了 n 型 PbSnSe_2 的电子晶体热电输运性质的起源。

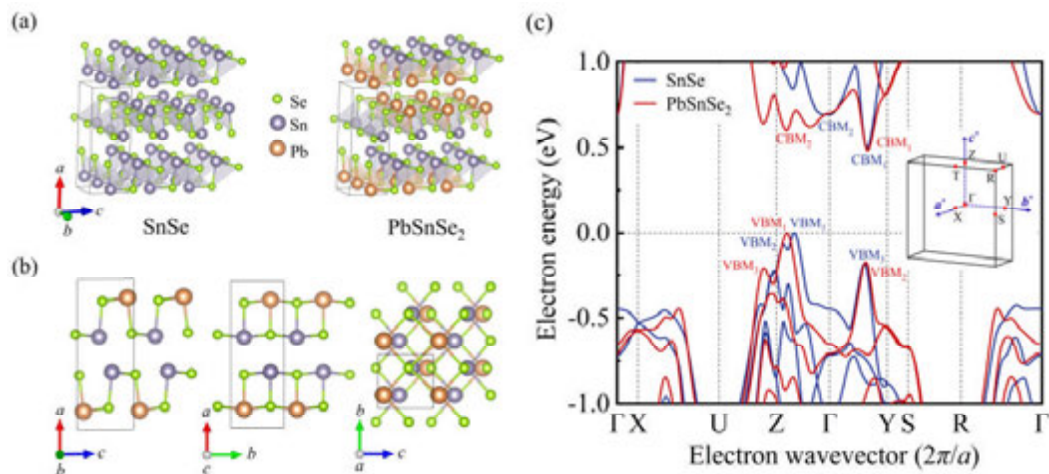


图 1 (a) $Pnma$ 相 SnSe 和 PbSnSe_2 晶体结构。(b) 从左到右， PbSnSe_2 晶体的 a - c 、 a - b 和 b - c 平面视图。黑线为 PbSnSe_2 原胞结构。色标：灰色：Sn；橙色：Pb；(c) SnSe（蓝色）和 PbSnSe_2 （红线）晶体的电子能带结构。价带边缘对齐能量 0 eV。图中插图为了 $Pnma$ 晶体结构的第一布里渊区和高对称点。

1. 计算方法

1.1 电子输运性质

研究基于密度泛函理论（DFT），通过 Vienna *Ab initio* Simulation Package 软件计算了体系热电输运性质。^[45] 计算采用了 Perdew-Burke-Ernzerhof 交换关联势。^[46] 电子自洽计算采用 $20 \times 20 \times 20$ 网格密度，平面波的截止能量为 520 eV，收敛精度为 10^{-8} eV。晶体结构被完全弛豫，直到原子间受力小于 $10^{-3} \text{ eV \AA}^{-1}$ 。对于 PbSnSe_2 晶体的计算中，中考虑了自旋耦合效应。 PbSnSe_2 优化后的晶格参数为 $a = 11.868 \text{ \AA}$ ， $b = 4.426 \text{ \AA}$ ，及 $c = 4.287 \text{ \AA}$ ，SnSe 优化后的晶格参数为 $a = 11.556 \text{ \AA}$ ， b

= 4.519 Å, 及 $c = 4.168$ Å, 这与先前研究的结果非常吻合。[14, 47-51]

通过使用 DFT 计算所得结果作为输入, 我们使用了 *Ab initio* Scattering and Transport 软件计算了体系由于电离杂质、声学形变势及极性光学声子相互作用产生的电子散射率。考虑电离杂质和形变势 散射为弹性散射, 散射率由以下公式所得:

$$\tau_{nk \rightarrow mk+q}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} |g_{nm}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_{mk+q}). \quad (1)$$

而极性光学声子散射为非弹性散射, 公式如下:

$$\tau_{nk \rightarrow mk+q}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} |g_{nm}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \left[\begin{aligned} & \left(n_{pq}^0 + f_{mk+q}^0 \right) \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_{mk+q} + \hbar\omega_{pq}) \\ & + \left(n_{pq}^0 + 1 - f_{mk+q}^0 \right) \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_{mk+q} - \hbar\omega_{pq}) \end{aligned} \right]. \quad (2)$$

其中, n^0 为玻色爱因斯坦分布。 $\hbar\omega$ 为位于 p 带上波矢为 $\mathbf{q}$ 的声子的能量。 f^0 为费米狄拉克分布, ε 为 n 带上波矢为 $\mathbf{k}$ 的电子的能量。 $g_{nm}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ 为散射矩阵。 电离杂质、声学形变势及极性光学声子的散射矩阵分别为:

$$g_{nm}^{\text{IMP}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \left(\frac{n_i Z^2 e^2}{\epsilon_s} \right)^{1/2} \frac{\langle \psi_{mk+q} | \psi_{nk} \rangle}{|\mathbf{q}|^2 + \beta^2}, \quad (3)$$

$$g_{nm}^{\text{ADP}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \left(\frac{k_B T D_A^2}{c_s} \right)^{1/2} \langle \psi_{mk+q} | \psi_{nk} \rangle, \quad (4)$$

$$g_{nm}^{\text{POP}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \left[\frac{\hbar\omega_O}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \right]^{1/2} \frac{\langle \psi_{mk+q} | \psi_{nk} \rangle}{|\mathbf{q}|}. \quad (5)$$

其中 e 为电荷; Ω 为原胞体积; k_B 为玻尔兹曼常数. ψ 为 DFT 计算所得波函数. n_i , Z , ϵ_s , ϵ_∞ , D_A , c_s , 和 ω_O 分别杂质中心的浓度, 杂质的电荷, 静态介电常数, 高频介电常数, 声学形变势能, 弹性模量, 以及极性光学声子频率。计算采用 $33 \times 93 \times 89$ 的网格密度。随后, 我们通过求解的散射率, 最终得到体系的电导率、塞贝克系数、电子热导率及电子迁移率等输运参数。

2. 结果分析

2.1 电子结构分析

图 1 (c) 为计算所得的 *Pnma* 相 SnSe 及 PbSnSe₂ 晶体的电子能带结构, 图内插图为相应的第一布里渊区。[52] 我们通过对比 SnSe 以及 PbSnSe₂ 晶体的电子能带结构, 以揭示 Pb 元素的引入对电子能带结构的影响。对于 SnSe 而言, 其电子能带结构展示出多能谷的贡献的特征。第一和第二价带的最大值 (以 VBM_{*x*} 表示, 其中 x 为能谷序列) 都位于布里渊区 $\Gamma \rightarrow Z$ 方向, 两个能谷之间的能量差仅为 0.059 eV。极小的能量差值表明了 SnSe 优越的能带收敛性, VBM₁ 和 VBM₂ 的收敛使 SnSe 具有很高的空穴塞贝克系数, 从而有利于功率因子的提高。[31] 此外, VBM₁ 和 VBM₃ 的能量差值为 0.183 eV, 这使得第三价带在重掺杂下也会参与空穴载流子的输运过程。第一导带 (CBM₁)

和第二导带 (CBM₁) 较小的能量差^[2, 53] 使得 SnSe 的导带也表现出多能谷输运的特征, 如图 1 (c) 中的红线所示, 当用 Pb 原子取代晶体原胞角落两个 Sn 原子以形成 PbSnSe₂ 晶体时, 我们可以观察到能带结构的明显变化。在价带中, 在布里渊区 $\Gamma \rightarrow Z$ 方向上出现双谷到单谷的转变, 并降低了能带的收敛性。VBM₂ 的位置现在位于布里渊区 $\Gamma \rightarrow Z$ 方向, 且与 VBM₁ 的能量差值扩大到 0.176 eV。这使得体系能带简并度显著降低, 不利于体系空穴塞贝克系数的提升。VBM₁ 和 VBM₃ 之间的能量差也略有增加, 从 0.183 增长至 0.211 eV。PbSnSe₂ 晶体价带结构的变化说明 Pb 的合金化可能不利于空穴传输。反观体系的电子传导, 在用 Pb 原子取代 SnSe 晶体中一半的 Sn 之后, PbSnSe₂ 晶体的 CBM₁ 和 CBM₂ 之间的能量差值从 0.199 eV 降低到 0.129 eV, 这增加了导带中第二能谷传导电子参与热电输运的概率。同时, Pb 原子的引入可以使其导带能带变平, 带宽降低, 提高能带有效质量。根据 Kane 能带模型,^[54, 55] 我们拟合了 PbSnSe₂ 晶体的有效质量, 其在 a^* 、 b^* 和 c^* 三个方向 (星号代表晶体倒空间) 上的有效质量分别为 0.77、0.11 和 0.15, 相比于 SnSe 晶体导带低处的有效质量 (分别为 0.52、0.10 和 0.14), PbSnSe₂ 导带有效质量明显增加, 这是由于 Pb 原子的 6p 电子的参与增加了 a^* 的方向的载流子输运过程, 使得该方向的有效质量显著增加。在抛物线能带模型中, 体系的塞贝克系数与其能带有效质量成正比,^[56, 57] 这说明增加的导带有效质量, 有利于体系电子塞贝克系数的增加。但是体系热电性能的衡量应综合考虑塞贝克系数与导电率之间的权衡, 以确定能否整体提高体系的功率因子。

2.2 电导率、塞贝克系数及功率因子

为了定量分析体系的热电性能, 我们计算了 SnSe 和 PbSnSe₂ 晶体的电子和空穴迁移率、电导率和塞贝克系数。我们在计算了 700 K 下, 掺杂浓度从 10^{18} 到 10^{21} cm^{-3} 的热电输运参数。^[2, 53, 58-61] 如图 2 所示, 我们计算的 SnSe (蓝线) 热电输运参数与实验结果 (实心符号) 吻合良好,^[2, 31, 58] 如我们计算的 SnSe 在 a 轴方向的载流子迁移率为 $11.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 而实验值为 $10.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 这印证了我们计算理论的合理性也确保了 PbSnSe₂ 热电参数的理论计算的精度。我们的计算结果表明, Pb 原子的引入并不影响 p 型 PbSnSe₂ 晶体的各向异性与整体热电参数的变化趋势。此外, 我们观察到, 相比于 SnSe 晶体, PbSnSe₂ 晶体的空穴迁移率和塞贝克系数有所降低, 这也与上一章节电子能带分析结果相吻合。在掺杂浓度为 10^{18} cm^{-3} 时, PbSnSe₂ 晶体的空穴迁移率与 SnSe 相比, 沿 a 、 b 和 c 轴分别降低至 5.8、35.2 和 $33.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 塞贝克系数则分别降低到 489.7、576.0 和 $546.2 \mu\text{V K}^{-1}$ 。

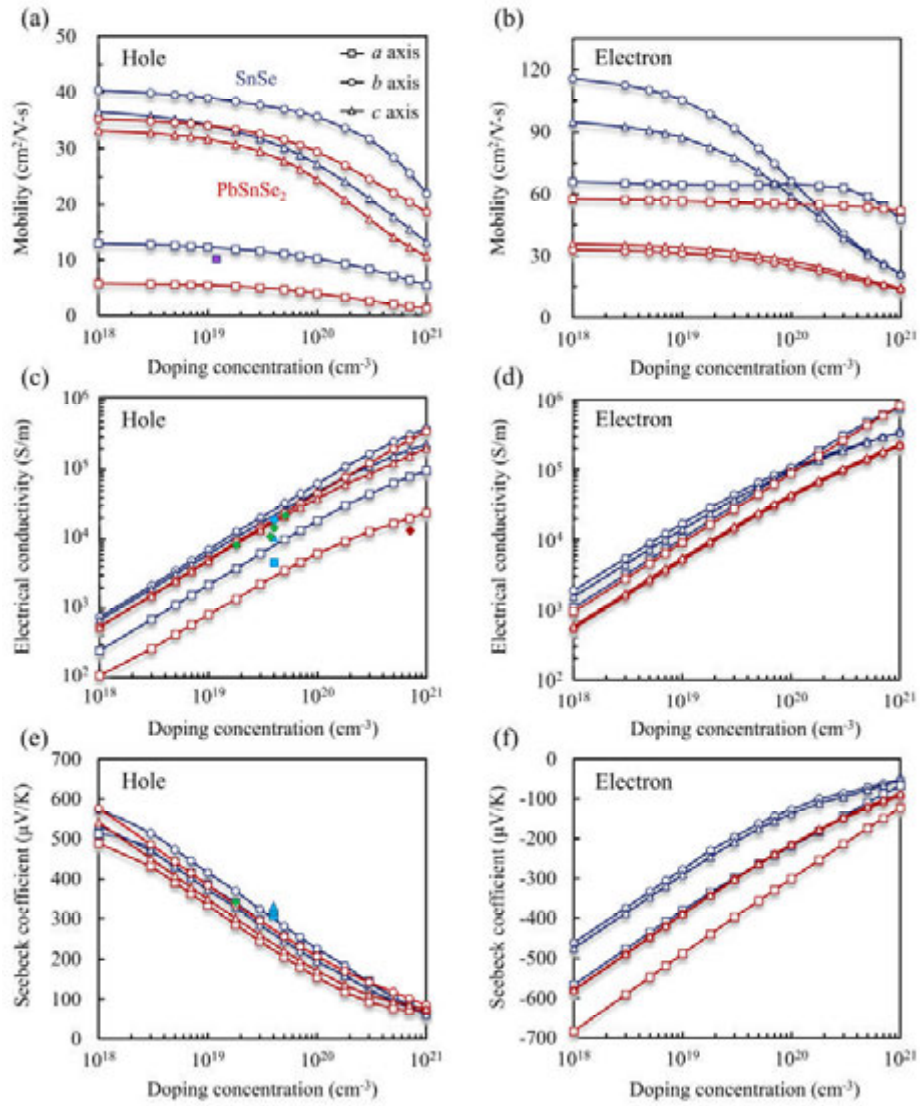


图 2 700K 下，SnSe（蓝色）和 PbSnSe₂（红线）晶体热电输运参数随掺杂浓度的变化：（a）空穴迁移率；（b）电子迁移率；（c）空穴电导率；（d）电子电导率；（e）空穴塞贝克系数；（f）电子塞贝克系数。正方形、圆形和三角形分别对应于 *a*、*b* 和 *c* 晶轴方向。图中实心符号为实验结果对比：紫色、^[2] 蓝色、^[31] 和绿色^[58] 为 SnSe 实验结果，红色为 PbSnSe₂ 实验结果。^[42]

相比于空穴，PbSnSe₂ 晶体中的电子的输运更为引起我们重视。因为体系迁移率和电导率随载流子掺杂浓度增加而成比例增加，所以本文将这两个参数并行讨论。首先，我们发现，体系的面内电子输运性质的各向异性被抑制。在不同的掺杂浓度下，*b* 和 *c* 方向的电子迁移率和塞贝克系数数值几乎是一致的。当掺杂浓度为 10^{18} cm^{-3} 时，PbSnSe₂ 晶体在 *a*、*b* 和 *c* 方向的电子迁移率分别为 57.9 、 35.9 和 $32.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，塞贝克系数分别为 683.7 、 579.9 和 $578.5 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$ 。两种材料的导带底的能态主要由 *p* 电子占据，*p* 轨道有三个磁量子数，通常写成 p_x 、 p_y 和 p_z 。先前的研究^[2] 表明，SnSe 基热电材料的 p_x 、 p_y 和 p_z 轨道分别主导 *a*、*b* 和 *c* 三个方向的载流子输运过程。因此，体系的分波态密度 ($p\text{DOSs}$) 可以明确的展示材料不同方向载流子输运性质的各向异性。如图 3 (a) 所示，在 SnSe 中， p_y （绿线）电子的态密度 (DOS) 增长速度显著快于 p_z （蓝线）电子的 DOS 增长速度。

这表明电子在 b 方向上具有更大的电子占据数，从而导致更强的各向异性。然而，图 3 (b) 显示，在 PbSnSe_2 晶体的导带中， p_y 和 p_z 电子的 DOSs 明显重合，这解释了 PbSnSe_2 晶体在面内方向的输运性质各向异性被抑制的原因。

另一个有趣的现象是，在 n 型 PbSnSe_2 晶体中， a 轴方向电子主导体系的电子输运过程，表现为 a 方向的电子迁移率和塞贝克系数显著超过了 b 轴和 c 轴。然而，在 SnSe 晶体中，由于层间电子的局域化，电子的跨面输运较弱^[2, 62, 63]，电子输运能力相对 PbSnSe_2 晶体较弱。这可以体现在我们的 DOS 的计算中，图 3 (a) 和 3 (b) 中的 p_x (红线) 可以定性地解释 SnSe 晶体和 PbSnSe_2 晶体跨平面电子输运的不同。在 PbSnSe_2 晶体中， p_x 电子在导带底附近出现了突然的跃迁。这表明 Pb 原子可以促进电子在面外方向的传输，尤其是在带边附近能量范围在 0.5 eV ($T = 700 \text{ K}$ 时 $3k_B T = 0.18 \text{ eV}$) 之内，在这个范围内电子对输运性质的贡献最大。电子迁移率可用 Drude 模型计算 ($\mu \sim \tau$ ，其中 τ 是电子寿命)。一般来说，掺杂浓度越高，费米能级穿越能带越多，体系呈半金属态性质，电子-声子相互作用显著增强，电子传导将受到更大的阻力，从而导致迁移率下降。但我们发现，即使在掺杂浓度为 10^{21} cm^{-3} 下， PbSnSe_2 晶体沿 a 轴方向的电子迁移率降低也不明显。我们的计算表明，在 n 型 PbSnSe_2 晶体的 a 方向上，占主导地位的极性光学声子散射对掺杂浓度变化的敏感性较低，这阻止了电子迁移率随着费米级位置向导带深处移动而下降过快的趋势。鉴于优化的掺杂浓度通常在 10^{19} 和 10^{21} cm^{-3} 范围内，这一特性有利于提高 PbSnSe_2 晶体的功率因子。

图 3 (c) 和 3 (d) 分别为不同掺杂浓度下 SnSe 和 PbSnSe_2 在 700 K 时的功率因子计算结果。从图中可以看出，正如我们的电子结构的分析， PbSnSe_2 晶体的空穴功率因子有所下降。 PbSnSe_2 晶体在所有晶轴方向的空穴功率因子峰值都小于 SnSe 晶体。这说明， Pb 原子的引入不利于体系空穴传输以及热电输运性质。与此相反，在 PbSnSe_2 晶体的电子功率因子却显著提高，在所研究的掺杂浓度范围内，尤其是当掺杂浓度大于 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时。当掺杂浓度为 $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时， PbSnSe_2 晶体沿 a 轴方向的电子功率因子峰值为 $134.2 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ，相比于 SnSe 晶体，功率因子提高了两倍。 PbSnSe_2 晶体极高的功率因子主要源于其高电导率 ($5.9 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$) 以及稳定的塞贝克系数 ($149.9 \mu\text{V K}^{-1}$)，展示了 PbSnSe_2 晶体中的三维电荷输运性质。

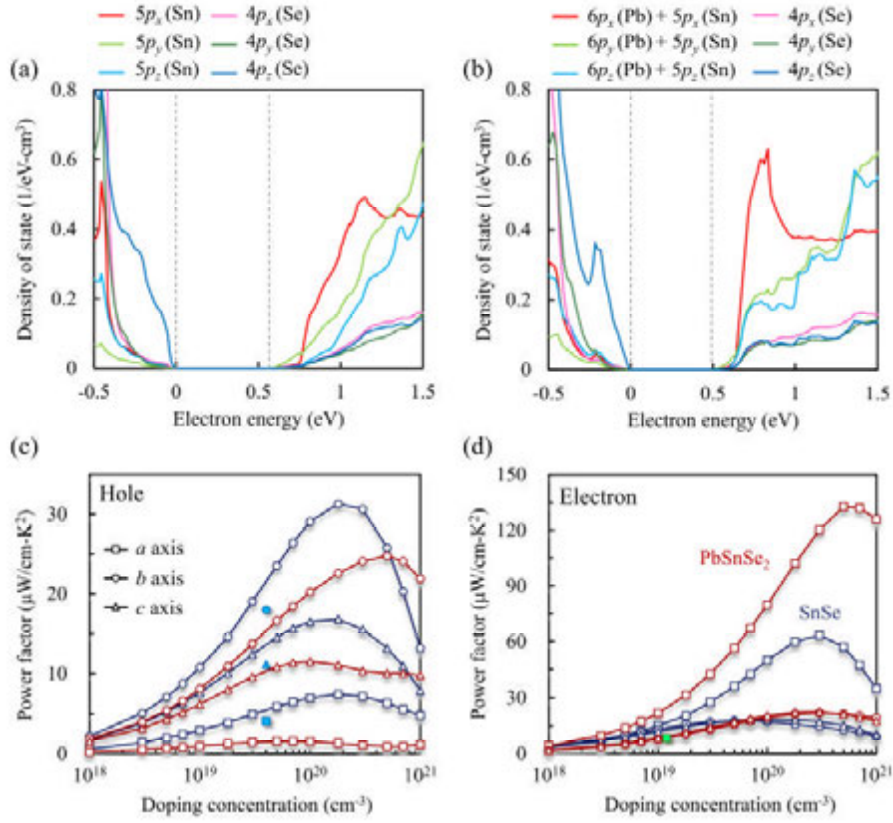


图 3 (a) SnSe 和 (b) PbSnSe₂ 晶体的 p_x 、 p_y 和 p_z 轨道。虚线表示价带和导带位置。计算所得 SnSe (蓝色) 和 PbSnSe₂ (红线) 晶体 700K 下的功率因子, 其中 (c) 空穴和 (d) 电子的掺杂浓度不同。正方形、圆形和三角形分别对应于 a 、 b 和 c 晶轴方向。实心符号为实验结果对比: 绿色^[2]; 蓝色^[31]。

2.3 电荷输运通道及电子离域性

在上一节中, 我们从电子态密度的角度讨论了 n 型 PbSnSe₂ 晶体在面外方向的高功率因子。为了探究体系其高电导率的深层物理机理, 我们计算了体系的 p COHP, 以分析相邻原子之间的轨道相互作用对面外方向电荷输运的影响。如图 4 (a) 和 4 (b) 所示, 两种晶体的价带主要由反键 s - p 杂化和成键 p - p 杂化所贡献。 s - p 反键的存在会将层间电荷推开,^[25, 63] 使其层间电荷形成一个“空隙”, 阻碍离平面方向空穴输运。如图 4 (c) 所示, PbSnSe₂ 晶体中 Sn-Se 原子间在价带处的 s - p 反键杂化较强, 使得体系层间的电荷密度被明显排斥, 从而降低了价带顶处空穴的输运性能。体系导带以 p - p 杂化为主导而非 s - p 杂化, 因此, 在 PbSnSe₂ 晶体导带中, s - p 反键相互作用受到抑制, 这有利于电荷在层间电子的排布。图 4 (d) 也表明 PbSnSe₂ 导带底处 Sn 和 Se 原子间产生了电荷输运通道, 这可以促进体系电子的输运过程。

最后, 我们计算了两种材料在 a - c 平面上的 ELF, 其表达式为^[64]

$$\text{ELF} = \left\{ 1 + \left[\frac{D_p(\mathbf{r})}{D_h(\mathbf{r})} \right]^2 \right\}^{-1}, \quad (6)$$

其中, $D_p(\mathbf{r})$ 是泡利动能密度, $D_h(\mathbf{r})$ 均匀电子气的动能密度。表达式为

$$D_P(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}, \quad (7)$$

$$D_h(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3}. \quad (8)$$

其中， $\rho(\mathbf{r})$ 是电荷密度。ELF 函数可以评估占据轨道所贡献的电子密度大小，数值大小代表电子定域性的强弱。在图 4（e）中，白色箭头所示的黄色区域（ELF ≈ 0.7 ）表明 Se 的 5s 电子的强定域性。相比之下，在图 4（f）中，Pb 原子的轮廓更为对称，这是由于 Pb 的 6s 孤对电子立体化学不活跃所导致^[25, 65]，这一特点导致 Pb-Se 对间电子更加离域化（白色箭头所示的绿色区域；ELF ≈ 0.5 ），这说明该区域的电子以电子气的方式传输，有利于电子的运输过程。此外，如黑色箭头所示，Pb 原子还改变了层间电荷分布，导致 PbSnSe₂ 晶体中的 ELF 数值下降至 0.5 以下。体系较强的离域性是由于电子占据轨道增强了体系的泡利动能密度（见公式 (2)； D_P 与 $\nabla \psi$ 直接相关）。^[79] 虽然黑色箭头所指的区域正好位于两个 Sn 原子之间，但从图 4（d）所示的电荷密度来看，离域性应归因于来自层间的 Sn-Se 原子间的离域电子。

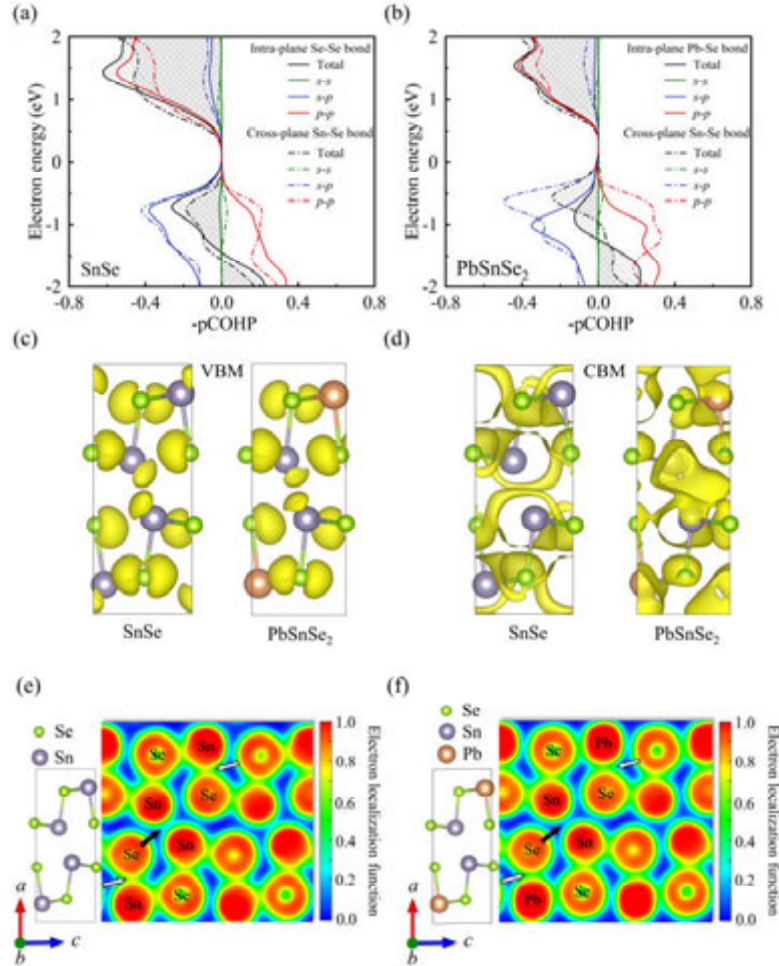


图 4 （a）SnSe 和（b）PbSnSe₂ 晶体的 p COHP。绿色、蓝色和红色区域分别表示 s - s 、 s - p 和 p - p 杂化强度。黑线区域表示总 COHP。计算所得的 SnSe（左）和 PbSnSe₂ 晶体（右面板）的 a - c 平面中的（c）价带顶和（d）导带底处的电荷密度。电荷密度的等值面为 $4.05 \times 10^{-4} \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ 。（计算所得（e）SnSe 和（f）PbSnSe₂ 晶体在 a - c 平面上的 ELF。

4. 总结

本在这项研究中, 我们利用第一性原理方法研究了不同掺杂浓度 PbSnSe_2 晶体在 700 K 下的热电输运特性。结果表明, 在所研究的掺杂浓度范围内, 通过用 Pb 原子取代 SnSe 中的两个 Sn 原子, 可以有效提高体系面外方向的电子功率因子。在掺杂浓度为 $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时, 面外方向的电子功率因子峰值为 $134.2 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 。 PbSnSe_2 较高功率因子源于其面内 Pb-Se 和面外 Sn-Se 原子对之间的电子的离域性。离域的电子为 PbSnSe_2 晶体面外方向的电子建立了电荷输运通道, 这也表现在 p 电子在导带底附近的电子积累。

因为材料层间的弱键合及强烈的非简谐性降低了层状材料的热导率, 所以提高面外方向的功率因子对于由层状材料制成的热电器件至关重要。根据本项研究, $Pnma$ 相 PbSnSe 晶体可能在面外方向具有三维电荷输运性质, 并证明 PbSnSe_2 晶体是具有前景的高性能热电半导体。

参考文献

1. Kanatzidis MG, Nanostructured thermoelectrics: The new paradigm?, *Chem. Mater.*, 2010; 22:648-659.
2. Chang C, Wu M, He D, et al. 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane ZT in n -type SnSe crystals, *Science*, 2018; 360:778-783.
3. Choi H, Jeong K, Chae J, et al. Enhancement in thermoelectric properties of Te-embedded Bi_2Te_3 by preferential phonon scattering in heterostructure interface, *Nano Energy*, 2018; 47:374-384.
4. Teweldebrhan D, Goyal V and Balandin AA, Exfoliation and characterization of bismuth telluride atomic quintuples and quasi-two-dimensional crystals, *Nano Lett.*, 2010; 10:1209-1218.
5. Li F, Li JF, Zhao LD., et al. Polycrystalline BiCuSeO oxide as a potential thermoelectric material, *Energy Environ. Sci.*, 2012; 5:7188-7195.
6. Li CW, Hong J, May AF, et al. Orbital driven giant phonon anharmonicity in SnSe, *Nat. Phys.*, 2015; 11:1063-1069.
7. Liu F, Parajuli P, Rao R, et al. Phonon anharmonicity in single-crystalline SnSe, *Phys. Rev. B*, 2018; 98:224309.
8. Chang C, Tan G, He J, Kanatzidis MG and Zhao LD, The thermoelectric properties of SnSe continue to surprise: extraordinary electron and phonon transport, *Chem. Mater.*, 2018; 30:7355-7367.
9. Su L, Wang D, Wang S, et al. High thermoelectric performance realized through manipulating layered phonon-electron decoupling, *Science*, 2022; 375:1385-1389.
10. Shang PP, Dong J, Pei J, et al. Highly textured n -type SnSe polycrystals with enhanced thermoelectric performance, *Research*, 2019; 2019:10.
11. Li S, Wang Y, Chen C, et al. Heavy Doping by Bromine to Improve the Thermoelectric Properties of n -type Polycrystalline SnSe, *Adv. Sci.*, 2018; 5:1800598.
12. Minnam Reddy VR, Gedi S, Pejjai B and Park C, Perspectives on SnSe-based thin film solar cells: a comprehensive review, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2016; 27:5491-5508.
13. Wang H, Lu W, Hou S, et al. A 2D-SnSe film with ferroelectricity and its bio-realistic synapse application, *Nanoscale*,

2020; 12:21913-21922.

14. Zhao LD, Lo SH, Zhang Y, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals, *Nature*, 2014; 508:373-377.
15. Qin B, Wang D, He W, et al. Realizing high thermoelectric performance in *p*-type SnSe through crystal structure modification, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018; 141:1141-1149.
16. Guo X, Chen Z, Tang J, et al. Thermoelectric transport properties in Bi-doped SnTe–SnSe alloys, *Appl. Phys. Lett.*, 2020;116: 103901.
17. Lou X, Li S, Chen X, et al. Lattice strain leads to high thermoelectric performance in polycrystalline SnSe, *ACS nano*, 2021; 15:8204-8215.
18. Zhang Y, Hao S, Zhao LD, Wolverton C and Zeng Z, Pressure induced thermoelectric enhancement in SnSe crystals, *J. Mater. Chem. A*, 2016; 4:12073-12079.
19. Chang C, Tan G, He J, Kanatzidis MG and Zhao LD, The thermoelectric properties of SnSe continue to surprise: extraordinary electron and phonon transport, *Chem. Mater.*, 2018; 30:7355-7367.
20. Wu T, Chen X, Xie H, et al. Coupling of spin-orbit interaction with phonon anharmonicity leads to significant impact on thermoelectricity in SnSe, *Nano Energy*, 2019; 60:673-679.
21. Aseginolaza U, Bianco R, Monacelli L, et al. Phonon collapse and second-order phase transition in thermoelectric SnSe,
22. Bohra AK, Bhatt R, Singh A, et al. Tellurium-free thermoelectrics: Improved thermoelectric performance of *n*-type Bi₂Se₃ having multiscale hierarchical architecture, *Energy Convers*, 2017; 145:415-424.
23. Guin SN, Chatterjee A, Negi DS, Datta R. and Biswas K, High thermoelectric performance in tellurium free *p*-type AgSbSe₂, *Energy Environ. Sci.*, 2013; 6:2603-2608.
24. Chattopadhyay T, Pannetier J and Von Schnering H, Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe, *J Phys Chem Solids*, 1986;47: 879-885.
25. Hong J and Delaire O, Phase transition and anharmonicity in SnSe, *Mater. Today Phys.*, 2019; 10:100093.
26. Walsh A and Watson GW, Influence of the anion on lone pair formation in Sn (II) monochalcogenides: a DFT study, *J. Phys. Chem. B*, 2005; 109:18868-18875.
27. Liu F, Parajuli P, Rao R, et al. Phonon anharmonicity in single-crystalline SnSe, *Phys. Rev. B*, 2018; 98:224309.
28. Zhao LD, Chang C, Tan G and Kanatzidis MG, SnSe: a remarkable new thermoelectric material, *Energy Environ. Sci.*, 2016; 9:3044-3060.
29. Xiao Y, Chang C, Pei Y, et al., Origin of low thermal conductivity in SnSe, *Phys. Rev. B*, 2016; 94:125203.
30. Carrete J, Mingo N and Curtarolo S, Low thermal conductivity and triaxial phononic anisotropy of SnSe, *Appl. Phys. Lett.*, 2014; 105:101907.
31. Zhao LD, Tan G, Hao S, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe, *Science*, 2016; 351:141-144.
32. Yu H, Shaikh AR, Xiong F, et al. Enhanced out-of-plane electrical transport in *n*-type SnSe thermoelectrics induced by resonant states and charge delocalization, *Appl. Mater. Interfaces*, 2018; 10:9889-9893.

33. Li Z, Bauers SR, Poudel N, et al. Cross-plane Seebeck coefficient measurement of misfit layered compounds $(\text{SnSe})_n(\text{TiSe}_2)_n$ ($n=1, 3, 4, 5$), *Nano Lett.*, 2017; 17:1978-1986.
34. Krivovichev S, Armbruster T and Depmeier W, One-dimensional lone electron pair micelles in the crystal structure of $\text{Pb}_5(\text{SiO}_4)(\text{VO}_4)_2$, *Mater. Res. Bull.*, 2004; 39:1717-1722.
35. Sallis S, Piper L, Francis J, et al. Role of lone pair electrons in determining the optoelectronic properties of BiCuOSe , *Phys. Rev. B*, 2012; 85:085207.
36. Tian Z, Guo C, Zhao M, et al. Two-dimensional SnS : a phosphorene analogue with strong in-plane electronic anisotropy, *Acs Nano*, 2017; 11:2219-2226.
37. Kumagai N, Ni L and Irie H, A visible-light-sensitive water splitting photocatalyst composed of Rh^{3+} in a $4d^6$ electronic configuration, Rh^{3+} -doped ZnGa_2O_4 , *ChemComm*, 2011; 47:1884-1886.
38. Sadeghzadeh H and Morsali A, New reversible crystal-to-crystal conversion of a mixed-ligand lead (II) coordination polymer by de-and rehydration, *Inorg. Chem.*, 2009; 48:10871-10873.
39. Zhang G, Zhang Q, Hu Q, Wang B and Yang W, Giant enhancements in electronic transport and photoelectric properties of bismuth oxysulfide by pressure-driven 2D–3D structural reconstruction, *J. Mater. Chem. A*, 2019; 7:4019-4025.
40. Katase T, Takahashi Y, He X, et al., Reversible 3D-2D structural phase transition and giant electronic modulation in nonequilibrium alloy semiconductor, lead-tin-selenide, *Sci. Adv.*, 2021; 7:eabf2725.
41. Lee YK, Ahn K, Cha J, et al., Enhancing p -type thermoelectric performances of polycrystalline SnSe via tuning phase transition temperature, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017; 139:10887-10896.
42. Nishimura Y, He X, Katase T, et al. Electronic and Lattice Thermal Conductivity Switching by 3D–2D Crystal Structure Transition in Nonequilibrium $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$, *Adv. Electron. Mater.*, 2022; 8:2200024.
43. Peng K, Lu X, Zhan H, et al. Broad temperature plateau for high ZTs in heavily doped p -type SnSe single crystals, *Energy Environ. Sci.*, 2016; 9:454-460.
44. Wang FQ, Zhang S, Yu J and Wang Q, Thermoelectric properties of single-layered SnSe sheet, *Nanoscale*, 2015; 7: 5962-15970.
45. Kresse G and Furthmüller J, Efficiency of ab -initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci*, 1996; 6:15-50.
46. Perdew JP, Burke K and Ernzerhof M, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996; 77:3865.
47. Sist M, Zhang J and Brummerstedt Iversen B, Crystal structure and phase transition of thermoelectric SnSe , *Acta Crystallogr B*, 2016; 72:310-316.
48. Ziman JM, *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*, Oxford: Oxford university press; 2001. 551 p.
49. Li W, Carrete J, Katcho NA and Mingo N, ShengBTE: A solver of the Boltzmann transport equation for phonons, *Comput Phys Commun*, 2014; 185:1747-1758.
50. Han Z, Yang X, Li W, Feng T and Ruan X, FourPhonon: An extension module to ShengBTE for computing four-

phonon scattering rates and thermal conductivity, *Comput Phys Commun*, 2022; 270:108179.

51. Pei J, Li H, Zhuang HL, et al. A sound velocity method for determining isobaric specific heat capacity, *InfoMat*, 2022; 4: e12372.
52. Ma J, Chen Y and Li W, Intrinsic phonon-limited charge carrier mobilities in thermoelectric SnSe, *Phys. Rev. B*, 2018;97: 205207.
53. Guo R, Wang X, Kuang Y and Huang B, First-principles study of anisotropic thermoelectric transport properties of IV-VI semiconductor compounds SnSe and SnS, *Phys. Rev. B*, 2015; 92:115202.
54. Kane EO, Band structure of indium antimonide, *J Phys Chem Solids*, 1957; 1:249-261.
55. Weng X and Lei X, Electron transport in non-parabolic Kane bands, *J. Phys. Condens. Matter*, 1994; 6:6287.
56. Cutler M, Leavy J and Fitzpatrick R, Electronic transport in semimetallic cerium sulfide, *Phys. Rev*, 1964; 133:A1143.
57. Snyder GJ and Toberer ES, Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.*, 2008;7, 105-114.
58. Qin B, He W and Zhao LD, Estimation of the potential performance in *p*-type SnSe crystals through evaluating weighted mobility and effective mass, *J. Materiomics*, 2020; 6:671-676.
59. Chere EK, Zhang Q, Dahal K, et al. Studies on thermoelectric figure of merit of Na-doped *p*-type polycrystalline SnSe, *J. Mater. Chem. A*, 2016; 4:1848-1854.
60. Hu Y, Hwang J, Lee Y, et al. First principles calculations of intrinsic mobilities in tin-based oxide semiconductors SnO, SnO₂, and Ta₂SnO₆, *J. Appl. Phys.*, 2019; 126:185701.
61. Preissler N, Bierwagen O, Ramu AT, et al. Electrical transport, electrothermal transport, and effective electron mass in single-crystalline In₂O₃ films, *Phys. Rev. B*, 2013;88: 085305.
62. Goldsmid HJ, Introduction to thermoelectricity, Berlin: Springer; 2016:241 p.
63. Yang J, Zhang G, Yang G, Wang C and Wang YX, Outstanding thermoelectric performances for both *p*- and *n*-type SnSe from first-principles study, *J. Alloys Compd*, 2015; 644:615-620.
64. Savin A, Nesper R, Wengert S and Fässler TF, ELF: The electron localization function, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997; 36:1808-1832.
65. Waghmare U, Spaldin N, Kandpal H and Seshadri R, First-principles indicators of metallicity and cation off-centricity in the IV-VI rocksalt chalcogenides of divalent Ge, Sn, and Pb, *Phys. Rev. B*, 2003; 67:125111.

磁响应动态微柱阵列表面微液滴定向弹跳

刘鑫源, 贾力*, 丁艺, 王小伟, 徐金柱

(北京交通大学机电学院, 微细尺度流动与相变传热北京市重点实验室, 北京 100044)

(Tel:010-51684321, Email: ljia@bjtu.edu.cn)

摘要: 液滴定向输运对于生物分析、水雾收集、油水分离、除冰防霜等领域具有重要的价值。利用磁场动态地改变磁响应表面的形态, 是实现液滴操控的有效手段。采用复制模板法加工了磁响应微柱阵列表面, 该表面能够随着磁感应强度的改变而动态变化, 并实现直径为微米量级的液滴的定向弹跳。结合实验与数值模拟方法, 确定了液滴定向反弹的发生条件, 分析了液滴铺展与收缩反弹阶段的受力与能量转换, 为液滴定向反弹的精确控制提供了理论依据。

关键词: 磁性响应表面; 定向弹跳; 微柱阵列; 反弹角度

0 绪论

液滴的定向输运对于众多领域具有重要的应用价值, 例如, 微流控芯片中液滴的融合与分离^[1]、集水系统中液滴的快速生长与脱落^[2]、油水分离装置中不同表面张力液滴的选择性输运^[3,4]、除冰防霜设计中液滴的去除^[5,6]等。在自然界中, 生物利用自身特殊结构操控液滴运动的现象广泛存在, 如仙人掌的圆锥形刺^[7]、蜘蛛丝的周期性刺结^[8]、蝴蝶翅膀的棘齿状鳞片^[9,10]、南洋杉的三维棘齿状叶^[11]等。研究人员通过研究这些奇特的现象, 发现液滴在表面的形态及运动会随着表面形貌与润湿性的改变而改变。

受此启迪, 近年来, 设计具有特殊结构的表面, 实现液滴运动行为操控, 成为日渐活跃的研究课题。滑移、滚动与弹跳是液滴定向运动的主要方式。其中, 液滴弹跳这一过程广泛存在于自然界与工业过程中。并且由于固体表面与液滴之间的相互作用的复杂性, 使得液滴定向弹跳的机理研究以及精确运动调控仍具有挑战。Li 等^[12]制备了具有倾斜锥状阵列表面, 实现了直径为 2.68 mm 的液滴在表面的定向弹跳, 并分析了液滴铺展时的非对称铺展现象及定向反弹现象中的力学机制。Tao 等^[13]制备了具有倾斜 Janus 结构阵列的超疏水表面, 实现了直径为 2.56 mm 的液滴在该表面上的定向弹跳, 分析了液滴的接触时间、横向位移机制等。Yada 等^[14]制备了超疏水倾斜微柱阵列表面, 实现了直径为 2.28 mm 的液滴在表面上的定向反弹, 研究了在定向反弹过程中不对称结构对于液滴定向弹跳的作用机制。然而, 上述研究制备的表面结构是固定的, 适应不同液滴状态以及实际变化的需求的能力较差。因此为了实现流体行为的智能控制, 研究人员开发了

各类智能响应表面。这类表面可以对温度^[15]、光^[16,17]、电^[18,19]、磁^[20-24]等外部刺激做出响应，动态地改变表面形貌或表面润湿特性，从而实现对表面液体的可控定向输运。

其中，磁响应表面由于其非接触性和快速响应等优点，受到研究人员的广泛关注。磁响应表面通常通过将磁性微粒嵌入到聚合物基质中的方式制备，利用磁场诱导表面变形，实现液滴在表面的定向操控。Lee 等^[5]制备了磁响应分层锥状阵列表面，通过磁场控制表面结构倾斜，可以实现直径为 2.9 mm 的液滴的定向弹跳。分析了液滴在不同倾角下的多种弹跳模式，以及不同模式下的能量损失，得到了不同弹跳模式的撞击相图。Wang 等^[25]研究了直径为 2.68 mm 的液滴在磁响应锥状阵列表面上的定向弹跳行为，对液滴在撞击过程中的受力进行了分析，并对液滴反弹的弹跳角度与运动轨迹进行了预测。Qian 等^[26]制备了磁响应片状阵列表面，在不同磁场的控制下，实现了直径为 2.6 mm 的液滴在表面上的多种弹跳模式，研究了不同弹跳模式的边界条件。Son 等^[27]制作了磁响应棘齿表面，观察到直径为 3.95 mm 的液滴的定向弹跳现象。可以看出，对于磁响应表面上的液滴操控的直径主要集中在毫米级别，对于更小的液滴，如直径在微米级别的液滴的操控研究目前较少。而随着微流控、喷墨打印等领域的不断发展，精度不断提高，对于更小液滴的研究，将具有重要价值。此外，目前在磁响应表面的液滴运动操控研究中，定向弹跳的研究较少，尤其是对于液滴定向反弹过程中的机理分析并不充分，对于液滴反弹行为的预测，如反弹速度、反弹角度等参数研究较为缺乏，这对实现液滴定向弹跳的精确调控与实际应用造成了较大困难。

这里，我们制备了磁响应微柱阵列表面，微柱阵列的弯曲角度可以随磁场强度的改变而动态控制。该表面可以实现直径在微米级别的液滴的定向弹跳。结合实验与数值模拟方法，对液滴在磁响应微柱阵列表面的撞击动力学进行研究。通过受力分析与能量分析，对液滴铺展与收缩过程的机理进行了阐述。建立了液滴弹跳角度的预测模型，可以有效预测本研究中液滴撞击微柱阵列表面后的反弹角度，这对于液滴定向弹跳的精准调控具有重要意义。

1 方法

1.1 实验方法

为了实现微柱在磁场下的受控动态弯曲，使用复制模板法制备了磁响应微柱阵列表面，如图 1(a)所示。将 PDMS 与羰基铁颗粒的混合物填充进被脱模剂三甲基氯硅烷处理过的硅片模具中，混合物中羰基铁颗粒浓度为 60 wt%，并在磁场下加热固化。磁场方向与样品方向成 10° 夹角^[28]以排列微柱内的磁性微粒，并确保微柱阵列在磁场下均匀变形。然后将未添加磁性颗粒的 PDMS 倒入作为衬底，放入烘箱中充分固化后脱模。最后将表面放入超疏水 SiO₂ 纳米颗粒的正己烷溶液中进行疏水处理，干燥后即获得超疏水磁响应微柱阵列表面。随疏水处理后微柱表面的接触角约 155°。如图 1(b)所示，微柱直径 d 为 20 μm ，高度 h 为 60 μm ，间距 w 为 60 μm 。当表面受到磁场诱导，微柱阵列会发生弯曲，弯曲角度 β 随磁感应强度变化而动态改变。磁场强度对微柱弯曲角度影响的研究已在之前的研究中给出^[29]。

在液滴弹跳实验中，实验系统如图 2 所示，通过改变直流电源的电流，控制电磁铁产生不同磁感应强度的均匀磁场，从而改变微柱弯曲角度。由压电喷射阀生成所需体积

的液滴，并以一定的初速度撞击表面。本实验中使用的液滴直径范围为 $100\ \mu\text{m}\sim 250\ \mu\text{m}$ 。使用高速相机以每秒 50000 帧的速度对实验现象进行观察。

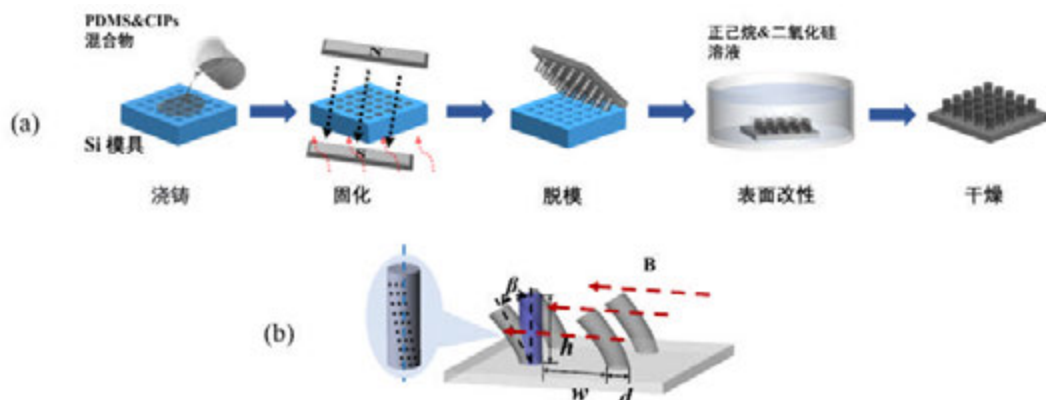


图 1 (a)磁响应超疏水表面制备流程示意图; (b)表面结构示意图

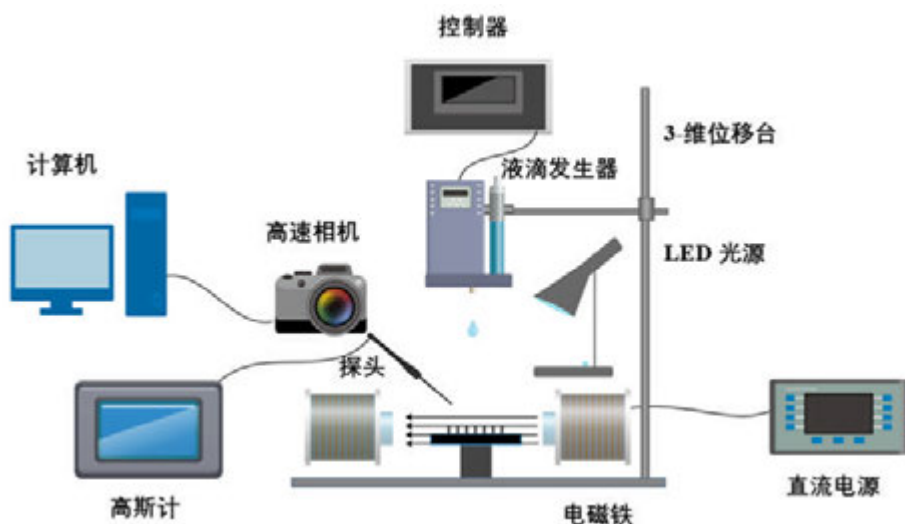


图 2 实验装置示意图

1.2 数值模拟方法

数值模拟通过 CLSVOF 和 CSF 方法实现，采用 PISO 算法模拟了倾斜微柱阵列表面液滴的下落、铺展与反弹行为。底面微柱阵列结构设计与实验制备的微柱阵列表面尺寸一致。由于在实验观察中，仅有四根微柱与液滴接触并产生固液相互作用，因此在模拟中仅设置四根微柱。底面与结构采用壁面边界条件，顶面与侧面采用压力出口边界。空气与水分别设定为主要相与第二相。与空气接触的水的表面张力为 $0.072\ \text{N/m}$ 。接触角设定为 150° ，这里设定的接触角是液滴在光滑表面的接触角，在撞击表面结构过程中的，表观接触角使用开源软件 ImageJ 进行测量获得。假设撞击过程在绝热条件下进行，重力加速度为 $9.81\ \text{m/s}^2$ ，水的密度为 $998.2\ \text{kg/m}^3$ ，粘度为 $0.001003\ \text{kg/m}\cdot\text{s}$ 。

1.3 模型验证

当直径约 $100\ \mu\text{m}$ 的液滴以 $2.23\ \text{m/s}$ 的初速度撞击微柱倾角为 36° 的表面，不同时刻的实验结果如图 3(a)所示，为了验证模型的可靠性，设置了相同的液滴与表面参数进行验证，采用液滴的反弹角度，即液滴下落路径与反弹路径所成夹角，作为验证参数。设定接触角为 145° ，与实验中液滴在疏水处理后的平表面上接触角一致。不同时刻的液滴形态的数值模拟结果如图 3(b)所示，展示了与实验结果相同的液滴撞击的四个过程：下落、铺展、收缩与反弹。实验中反弹角度约为 24.5° ，模拟结果的反弹角度约为 25.5° ，模拟结果与实验结果基本一致，验证了数值模拟的可靠性。

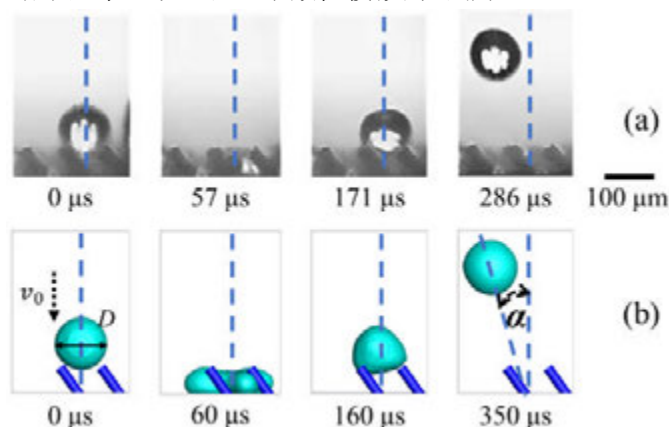


图 3 模拟实验结果对照图。(a) 实验结果; (b) 模拟结果

2 结果与讨论

2.1 定向弹跳

图 4(a)显示了当磁场为 $0\ \text{T}$ ，直径为 $118\ \mu\text{m}$ 的液滴以速度 $2.1\ \text{m/s}$ 下落在微柱阵列表面的实验结果。液滴会突破微柱上表面的限制，进入微柱之间的空隙，随后在衬底面铺展，回缩，最后沿下落的方向垂直向上反弹。与之相对的，如图 4(b)所示，当磁场为 $0.4\ \text{T}$ ，直径为 $103\ \mu\text{m}$ 的液滴以速度 $2.1\ \text{m/s}$ 下落至倾斜微柱表面时，液滴会沿微柱倾斜的方向反弹。我们推测，这是由于当液滴撞击倾斜微柱，倾斜微柱与液滴的接触会使得液滴产生不对称的表面张力，导致液滴在回弹时水平方向的受力不均衡，从而产生了定向弹跳的结果。

然而，通过实验发现，当液滴撞击磁场作用下的倾斜微柱阵列表面时，并不是所有的液滴都会沿微柱倾斜方向反弹。这在以往关于毫米量级直径的液滴定向回弹的研究中很少提及。我们认为这是由于实验使用的液滴直径在微米量级，几乎与表面结构的尺寸在相同数量级，因此产生了与以往研究不同的现象。因此，有必要对定向反弹的前提条件进行研究。图 5(a)展示了处于底部反弹状态的液滴，在不同磁场诱导产生的微柱倾角下，液滴直径与反弹角度的关系。我们定义沿微柱倾斜方向为反弹角度的正方向。当液滴直径小于微柱最大间距 $L_{\max} = \sqrt{2}(w+d)$ 时，反弹角度均大于 0° ，呈现出受控的定向反弹状态。而当液滴直径较大，超过 $L_{\max}$ ，液滴的反弹角度分布在 0° 两侧，反弹方向随机。并且反弹角度的大小接近 0° ，呈现出接近垂直的反弹反向。这可能是由于当液滴直径较

大，下落的惯性力较大，表面张力所产生的水平方向的力不足以使液滴克服惯性力而产生明显的定向弹跳。图 5(b)展示了直径小于最大间距的液滴，随着 We 数的增加，在不同撞击状态下的反弹角度变化。当液滴突破微柱上表面的限制，撞击到底基层并且在基层铺展收缩，呈现出底部反弹状态时，液滴的反弹角度均大于 0° ，呈现出受控的定向反弹状态。若液滴不能突破微柱上表面结构的限制，处于顶部反弹状态时，弹跳方向是随机的，且反弹角度变化范围较大。此时液滴的撞击惯性较小，液滴受微柱上表面接触位置的影响较大。

在此后的研究中，我们仅关注液滴定向弹跳的情况，即满足以下条件：(1) 滴直径小于微柱之间的最大距离 $L_{\max}$ ；(2) 液滴下落至表面后可以突破微柱上表面的限制，在衬底面铺展后回弹。

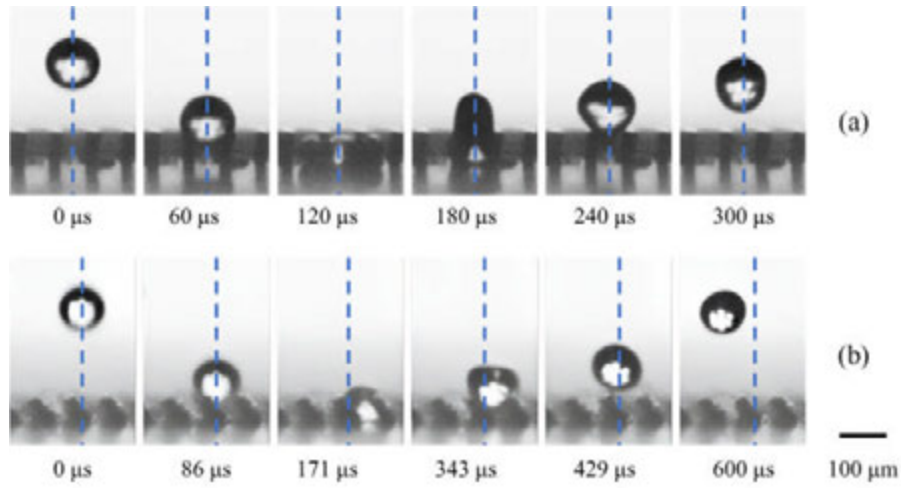


图 4 液滴撞击微柱阵列表面实验结果图。(a)竖直微柱阵列表面；(b)倾斜微柱阵列表面

实验研究发现，液滴定向弹跳的角度与诸多参数具有关联性，如液滴直径、初速度等。为了更加细致地观察液滴在碰撞铺展与反弹时的形貌，对液滴撞击磁响应微柱阵列表面后的定向弹跳现象进行分析，我们使用了数值模拟的方法进行研究。在模拟中，我们设置了不同的微柱倾角 β ($0-35^\circ$)，不同的液滴直径 D ($70-120 \mu\text{m}$) 以及不同的初速度 v_0 ($0.75-2.5 \text{ m/s}$)。与实验观察结果一致，通过改变上述参数，液滴的反弹角度 α 发生了明显改变。我们将 $\beta = 35^\circ$, $D = 100 \mu\text{m}$, $v_0 = 2 \text{ m/s}$ 时的液滴撞击状态作为基准进行研究。模拟结果显示，当微柱倾角逐渐增大，反弹角度逐渐上升，当液滴初速度由 0.75 m/s 增加到 2.5 m/s ，反弹角度 α 先增大后减小，如图 6 (a) 所示。当液滴直径逐渐增大，反弹角度 α 先增大后减小，如图 6 (b) 所示。我们推测出现上述情况的原因是惯性力与表面张力的相互竞争，由于微柱倾角越大，产生的水平方向不对称的表面张力越大，由此产生较大的反弹角度。若液滴直径或初速度较小，在下落铺展与回缩的过程中，与倾斜微柱表面的接触较少，由此产生的水平方向的表面张力较小；而当液滴速度及直径较大，液滴产生的惯性力较大，更倾向于保持原有的运动状态，受微柱的引导流动作用较小，因此反弹角度均呈现出先上升后下降的变化趋势。

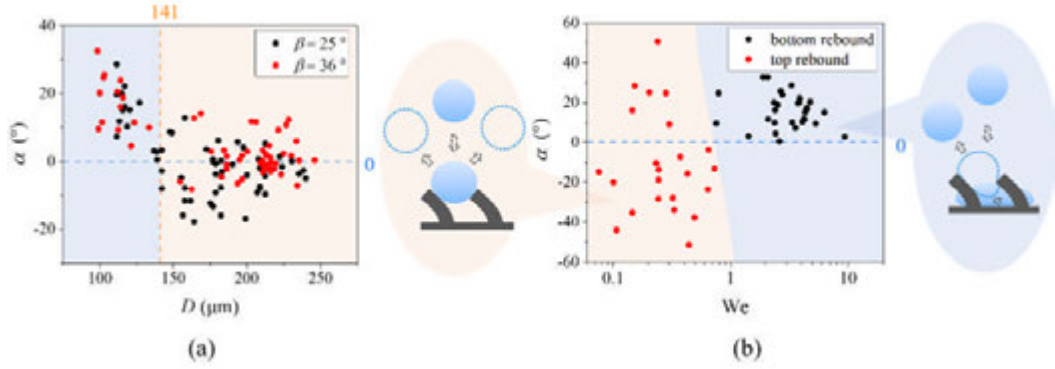


图 5 (a)底部弹跳状态下, 不同微柱倾角下液滴直径与反弹角度的关系; (b)直径小于最大微柱间距时, 不同撞击状态下液滴的反弹角度

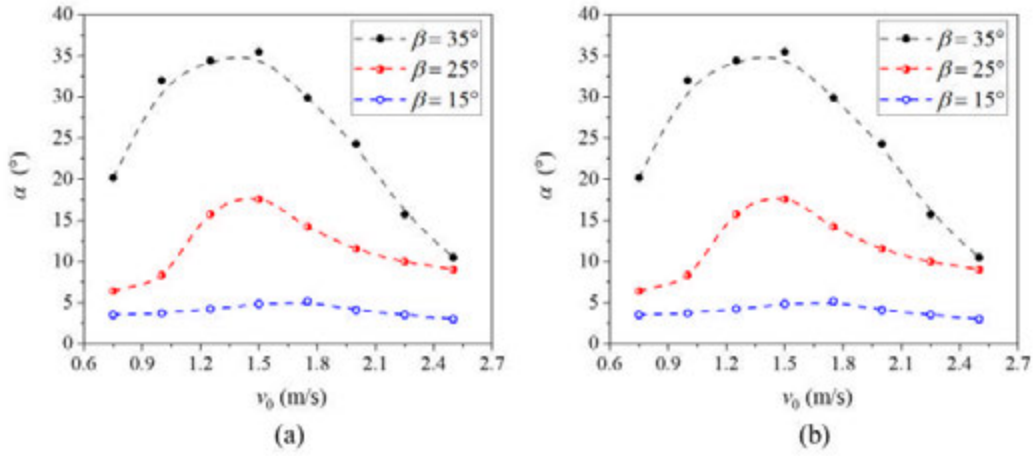


图 6 (a)液滴反弹角度与撞击速度关系图; (b)液滴反弹角度与直径关系图

2.2 定向弹跳机理分析

2.2.1 液滴铺展

模拟结果显示, 微柱的倾斜影响了液滴的铺展与回缩过程。首先, 对液滴铺展过程进行研究。当液滴撞击没有磁场作用的竖直微柱阵列表面时, 液滴的铺展是完全对称的, 如图 7(a)所示, 是直径为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的液滴以 2 m/s 的速度撞击竖直微柱阵列表面时, 液滴最大铺展时的俯视图。而当液滴撞击倾斜角度为 35° 的微柱阵列表面时, 如图 7(b)所示, 与无磁场作用的竖直微柱表面下液滴完全对称的铺展状态不同, 液滴在磁场作用下, 沿微柱倾斜方向的铺展长度 L 与垂直于倾斜方向的铺展宽度 W 并不相等。显示出明显的非对称铺展, 即 $L > W$ 。我们推测, 造成这种不对称铺展的原因, 是微柱倾斜带来的不对称的表面张力。作用在三相接触线上的表面张力由 $F = \gamma l$ 计算, 其中 γ 为表面张力系数, l 为三相接触线长度。若微柱是竖直状态, 接触线处的表面张力如图 7(a)所示。此时, 液滴在四根微柱的接触线长度相等, 表面张力大小相等, 即 $F_1 = F_2 = F_3 = F_4 = F_1' = F_2' = F_3' = F_4'$ 。各处接触角相等, 即 $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta_4$ 。此时长度方向 AA_1 的合力 F_{AA1} 与宽度方向 BB_1 的合力 F_{BB1} 相等, 即长宽两个方向由表面张力带来的收缩力的相等的, 因此撞击在

竖直微柱阵列表面上的液滴铺展是对称的。

当液滴撞击到有磁场作用的倾斜微柱阵列表面，通过对模拟结果进行观察，在液滴铺展过程中，液滴在微柱上铺展的方向基本平行于微柱上表面，液滴与微柱两侧的接触线长度基本一致，因此在液滴接触微柱的铺展阶段，当以垂直于微柱上表面的方向，即图 7(b)中橙色箭头方向的视角进行受力分析，可以假设此方向液滴的受力与竖直微柱类似。如图 7(c)所示，此时 AA_1 方向的力 F_{AA1} 主要来源于 F_1, F_1', F_4 及 F_4' ， BB_1 方向的力 F_{BB1} 主要来源于 F_2, F_3, F_2' 及 F_3' 。由于 $F_1 = F_2 = F_1' = F_2'$ ， $F_3 = F_4 = F_3' = F_4'$ ，因此 $F_{AA1} = F_{BB1}$ 。但由于微柱的倾斜，此时实际的沿微柱倾斜方向的收缩力，即图 8(b)中 L 方向的合力 $F_L = F_{AA1} \times \cos\beta$ 。而垂直于沿微柱倾斜方向，即图 7(b)中 W 方向的合力 $F_W = F_{BB1}$ 。因此 $F_L < F_W$ ，即液滴沿微柱倾斜方向的收缩力小于垂直方向的收缩力，液滴更加倾向于沿微柱倾斜方向铺展。

此外，由于微柱倾斜，液滴在初始下落并且接触微柱时，无法同时接触到四根微柱，只能接触到两根微柱。如图 8 所示，绘制了液滴在图 7(b)虚线 CC_1 横截面处的压力云图。可以看出，在初始的铺展阶段，液滴只接触了右侧的两根微柱，导致靠近微柱处的局部压力升高。随后，液滴由高压向低压处铺展，即向中心及 L 方向进行铺展。并且由图 8 可知，相对于液滴中心及微柱接触位置，液滴左侧边缘处的局部压力始终较低，由此造成了液滴向 L 方向的铺展趋势。以上两点共同导致了液滴在倾斜微柱阵列表面上的非对称铺展。

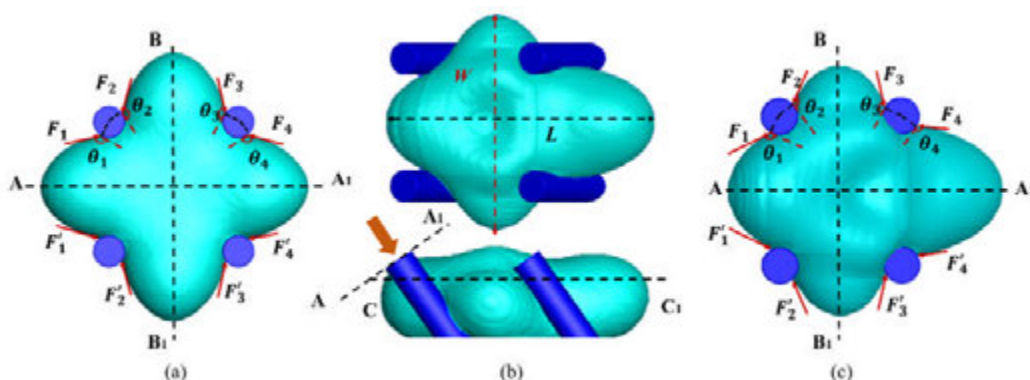


图 7 液滴撞击微柱阵列表面最大铺展数值模拟结果图。(a)竖直微柱阵列表面液滴铺展俯视图; (b)倾斜微柱阵列表面液滴铺展主视图与俯视图; (c)倾斜微柱阵列表面液滴铺展受力分析图

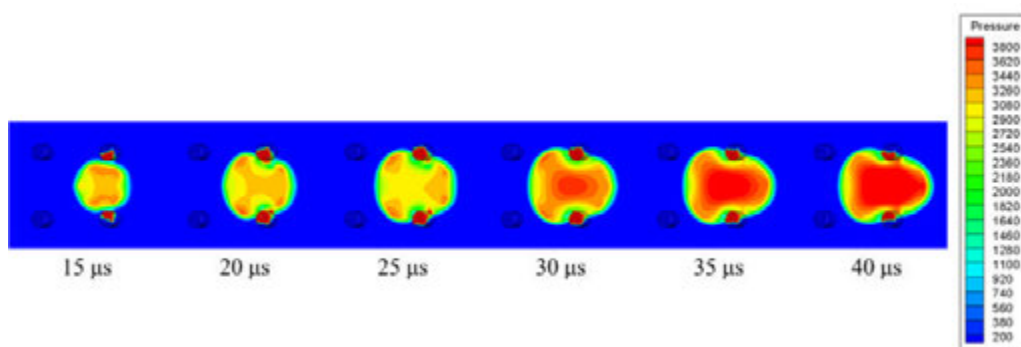


图 8 液滴撞击倾斜微柱阵列表面压力云图

2.2.2 液滴收缩与反弹

接下来，我们对液滴的收缩过程进行了分析。模拟结果表明，由于液滴在达到最大铺展时 $L > W$ ，并且两个方向的铺展速度几乎相同，因此在 W 方向上，液滴最先达到最大铺展并开始收缩，而 L 方向较晚达到最大铺展，收缩时间较晚。如图 9(a)所示，显示了液滴在基准工况下 W 与 L 随时间的变化情况，可以看出，铺展长度较短的 L 方向优先收缩，然后是 W 方向收缩，两个方向的收缩并不同步，并且各自呈现出周期性变化，二者变化的频率基本相同。如图 9(b)所示，从液滴在收缩反弹过程中的俯视图可以看出，当液滴 L 方向收缩时， W 方向长度增加，当 W 方向收缩时， L 方向伸长，这种不同步的收缩使得液滴呈现出周期性的交替变形。

此外，在液滴在下落到反弹的过程中，存在能量的相互转化，在初始时刻，液滴以一定的初速度向下坠落，在下落过程中，液滴的重力势能与动能转化为液滴的表面能，在反弹过程中，液滴的表面能释放，转化为向上弹跳的动能与重力势能。通过数值模拟的方法，对液滴弹跳过程中的能量进行了分析。在本研究中，由于液滴质量较小，重力势能较小，与表面能与动能相差 3 个数量级，因此在这里不考虑重力势能的变化。如图 9(c)所示，显示了液滴在下落与反弹过程中的动能与相对表面能的变化情况。这里的动能 $E_k = mv^2/2$ ，相对表面能 $E_s = \delta_{LG}(S_{LG} - S_{SL}\cos\theta_i)$ ，这里 δ_{LG} 是气液界面的表面张力系数， S_{LG} 是气液界面面积， S_{SL} 是固液界面接触面积， θ_i 是固有接触角。初始时刻，液滴下落铺展，液滴动能减少，表面能增加。当液滴动能降低到最低时，表面能达到最大，液滴达到最大铺展。而后进入收缩与反弹阶段，此时表面能减少，动能增加。图 9(c)中可以明显看出，在收缩阶段，表面能呈现出周期性的增大与减少，这与图 9(a)中液滴在收缩过程中的 W 与 L 方向上的液滴周期性交替变形相对应，也就是说，液滴的交替变形引起了表面能的周期性变化。与此同时，可以看出动能的变化与表面能变化呈现负相关关系，动能与表面能存在相互转换，表面能的释放导致了动能的增加，而当表面能增加时，动能减少。并且在表面能与动能的相互转化过程中，存在能量耗散，导致反弹动能减少。我们认为，当液滴的铺展非对称程度越大，在收缩过程中的周期性交替变形的变形程度越大，能量转化过程中的能量耗散越大，反弹动能越小，反弹速度越小。我们使用了无量纲参数 Q_s 来衡量液滴在最大铺展时的非对称的程度， $Q_s = (L - W)/L$ 。使用恢复系数 e 衡量液滴在撞击反弹过程中的能量耗损程度， $e = v_R/v_0$ ，其中 v_R 是液滴的回弹速度。如图 10(a)所示，与推测的结果相同，随着 Q_s 增大，液滴的恢复系数 e 逐渐减小，也就是说，随着液滴非对称铺展程度增加，在撞击反弹过程中的能量耗散增加。

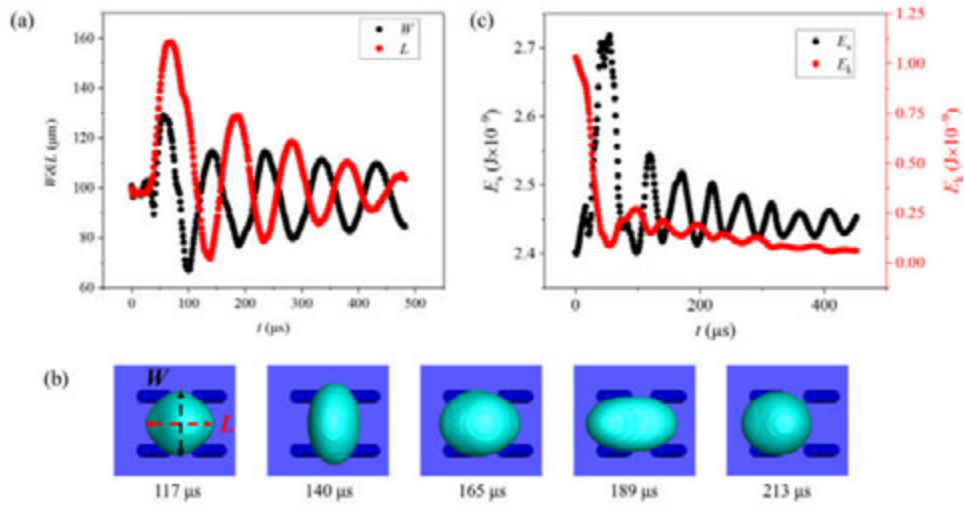


图 9 (a)液滴收缩反弹过程铺展长度变化图; (b)液滴撞击过程能量变化图; (c)液滴收缩反弹过程模拟结果俯视图

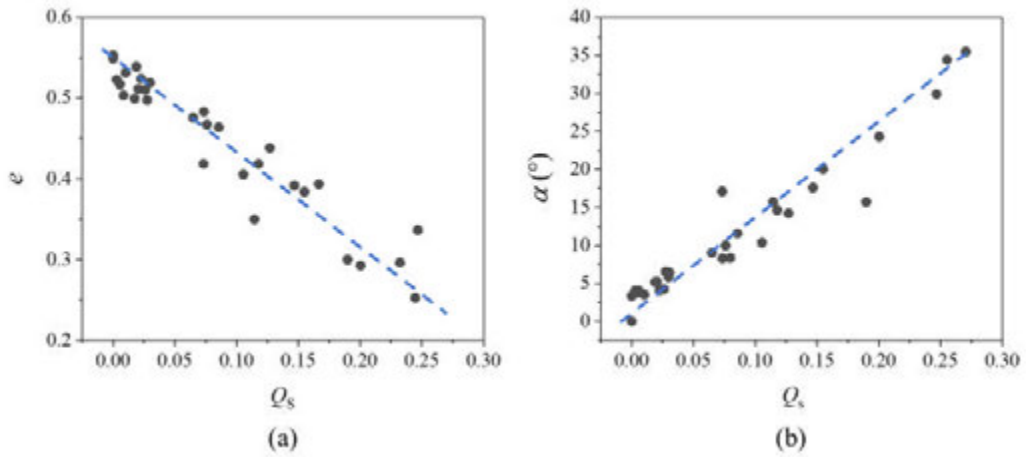


图 10 (a) Q_s 与 e 关系图; (b) Q_s 与 α 关系图

2.3 弹跳角度预测

在液滴的定向弹跳研究中，弹跳角度的分析与预测，是提高液滴运动的可控性关键问题，对于实现液滴操控具有重要意义。在本节中，分析了弹跳角度 α 与无量纲参数 Q_s 的关系，提出了液滴弹跳角度的预测模型。无量纲参数 Q_s 与弹跳角度 α 的关系如图 10(b) 所示， α 随着 Q_s 的增大而增大， Q_s 与 α 呈现出近似线性的正相关关系。这意味着，液滴的不对称铺展导致了定向反弹。因此，液滴非对称铺展的影响因素，同样也影响了液滴的反弹角度。如前所述，液滴的铺展形貌受到微柱倾斜带来的非对称表面张力、液滴下落的惯性力，以及液滴撞击微柱带来的动压的影响。基于以上分析，我们对液滴的弹跳角度开展了预测。我们引入了韦伯数 ($We = \rho v_0^2 D / \delta$ ，其中 ρ 是液体密度， δ 是表面张力系数)，雷诺数 ($Re = \rho v_0 D / \mu$ ，其中 μ 是液体粘度)，以及微柱倾角 β 的余弦值作为弹跳

角度预测的参数，此外，由于本实验仅适用于突破微柱上表面限制，撞击到衬底面，在衬底面铺展后回缩的情况，我们增加了由液滴由顶部反弹向底部反弹过度的临界速度 v_c ^[29] 计算得到的临界韦伯数 We_c 以及临界雷诺数 Re_c 进行预测。通过对液滴弹跳角度变化趋势的分析及拟合，我们得到了 Eq(1) 所示的预测模型：

$$\frac{\alpha}{180^\circ} = (A \times B^{Re-Re_c} \times C^{We-We_c} + D) \times (\cos 0^\circ - \cos \beta)^E \quad (1)$$

通过将模型与数值模拟数据中微柱倾斜角度为 0° ， 15° ， 35° 的数据进行拟合，可以得到适用于本数据的各项参数，其中 $A=0.014$, $B=1.187$, $C=0.017$, $D=0.705$, $E=1.145$ 。将得到的参数带入模型并与模拟数据进行对比，如图 13(a) 所示，95% 以上的数据位于 $\pm 30\%$ 的误差带内，得到的模型与模拟数据具有较好的关联性。为了验证模型的准确性，使用本模型对微柱倾斜角度为 25° 的液滴弹跳角度进行预测，预测结果与模拟结果的对比如图 13(b) 所示，所有数据均位于 $\pm 30\%$ 的误差带内，展示了良好的预测准确性。因此，预测模型可以用于对液滴定向弹跳角度进行预测。

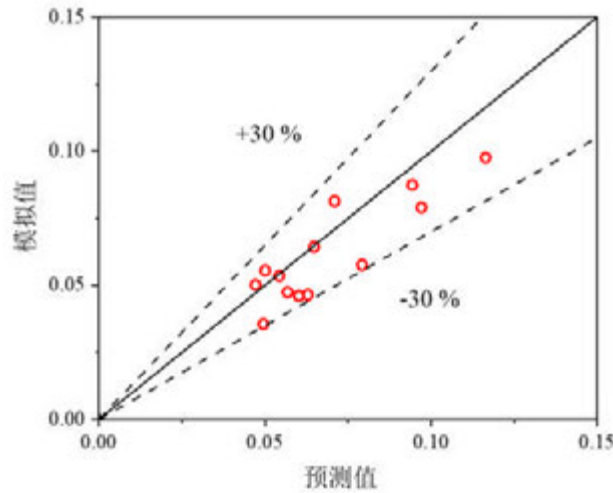


图 11 弹跳角度预测值与模拟值对照

4 结 论

本研究制备了在磁场下动态变形的磁响应微柱阵列表面，当磁场作用于微柱中的磁性颗粒时，微柱阵列弯曲，诱导液滴直径为微米尺度的液滴定向弹跳。采用实验与数值模拟相结合的方法对定向弹跳现象进行了研究，研究发现：

(1) 当满足液滴直径小于微柱最大间距且撞击状态为底部弹跳的液滴撞击磁场作用的弯曲微柱阵列表面时，液滴会发生定向弹跳的现象，液滴的反弹方向与微柱倾斜方向相同，反弹角度随微柱倾角增大而增大，随直径与初速度的增加先增大后减小；

(2) 在液滴铺展的过程中，观察到液滴的非对称铺展现象，液滴在沿微柱倾斜方向与垂直于微柱倾斜方向的铺展长度不一致，这与液滴与倾斜微柱表面接触产生的不对称的表面张力以及液滴撞击产生的动压有关。在收缩反弹阶段，非对称铺展导致了液滴的不同步收缩，并且伴随着动能与表面能的相互转化，从而影响了液滴的能量耗散，研究发

现，液滴的非对称铺展程度与能量耗散程度成正相关关系；

(3)分析了液滴反弹角度的影响因素，液滴的反弹角度与非对称铺展程度成正相关关系，建立了与韦伯数、雷诺数以及微柱倾角相关的反弹角度预测模型，该模型能够实现对本研究中液滴反弹角度的良好预测。

参考文献

- [1] Okochi M, Koike S, Tanaka M, et al. Detection of Her2-overexpressing cancer cells using keyhole shaped chamber array employing a magnetic droplet-handling system[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 93: 32–39.
- [2] Park K-C, Kim P, Grinthal A, et al. Condensation on slippery asymmetric bumps[J]. *Nature*, 2016, 531(7592): 78–82.
- [3] Cui Z, Xiao L, Li Y, et al. A fishbone-inspired liquid splitter enables directional droplet transportation and spontaneous separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(15): 9719–9728.
- [4] Ma W-C, Wang H. Magnetically driven motile superhydrophobic sponges for efficient oil removal[J]. *Applied Materials Today*, 2019, 15: 263–266.
- [5] Lee S-H, Seong M, Kwak M K, et al. Tunable Multimodal Drop Bouncing Dynamics and Anti-Icing Performance of a Magnetically Responsive Hair Array[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(11): 10693–10702.
- [6] Lee S-H, Kim J, Seong M, et al. Magneto-responsive photothermal composite cilia for active anti-icing and de-icing[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 217: 109086.
- [7] Ju J, Bai H, Zheng Y, et al. A multi-structural and multi-functional integrated fog collection system in cactus[J]. *Nature Communications*, 2012, 3(1): 1247.
- [8] Zheng Y, Bai H, Huang Z, et al. Directional water collection on wetted spider silk[J]. *Nature*, 2010, 463(7281): 640–643.
- [9] Li P, Zhang B, Zhao H, et al. Unidirectional Droplet Transport on the Biofabricated Butterfly Wing[J]. *Langmuir*, 2018, 34(41): 12482–12487.
- [10] Zheng Y, Gao X, Jiang L. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings[J]. *Soft Matter*, 2007, 3(2): 178–182.
- [11] Feng S, Zhu P, Zheng H, et al. Three-dimensional capillary ratchet-induced liquid directional steering[J]. *Science*, 2021, 373(6561): 1344–1348.
- [12] Li P, Xu X, Yu Y, et al. Biased Motions of a Droplet on the Inclined Micro-conical Superhydrophobic Surface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(23): 27687–27695.
- [13] Tao R, Liang G, Dou B, et al. Oblique pancake bouncing[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2022, 3(1): 100721.
- [14] Yada S, Lacis U, Wijngaart W van der, et al. Droplet Impact on Asymmetric Hydrophobic Microstructures[J]. *Langmuir*, 2022, 38(26): 7956–7964.

- [15] Liu C, Ju J, Ma J, et al. Directional Drop Transport Achieved on High-Temperature Anisotropic Wetting Surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(35): 6086–6091.
- [16] Sun L, Bian F, Wang Y, et al. Bioinspired programmable wettability arrays for droplets manipulation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(9): 4527–4532.
- [17] Kwon G, Panchanathan D, Mahmoudi S R, et al. Visible light guided manipulation of liquid wettability on photoresponsive surfaces[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 14968.
- [18] Xu W, Jin Y, Li W, et al. Triboelectric wetting for continuous droplet transport[J]. *Science Advances*, 2022, 8(51): eade2085.
- [19] Sun Q, Wang D, Li Y, et al. Surface charge printing for programmed droplet transport[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(9): 936–941.
- [20] Ni K, Wang Z. Recent Progress on the Development of Magnetically-Responsive Micropillars: Actuation, Fabrication, and Applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(14): 2213350.
- [21] Park J E, Won S, Cho W, et al. Fabrication and applications of stimuli-responsive micro/nanopillar arrays[J]. *Journal of Polymer Science*, 2021, 59(14): 1491–1517.
- [22] Zhou Y, Huang S, Tian X. Magnetoresponse Surfaces for Manipulation of Nonmagnetic Liquids: Design and Applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30(6): 1906507.
- [23] Yang C, Wu L, Li G. Magnetically Responsive Superhydrophobic Surface: In Situ Reversible Switching of Water Droplet Wettability and Adhesion for Droplet Manipulation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(23): 20150–20158.
- [24] Hou G, Cao M, Yu C, et al. A Foolproof Method for Fast and Reversible Switching of Water-Droplet Adhesion by Magnetic Gradients[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(27): 23238–23245.
- [25] Wang L, Gao C, Hou Y, et al. Magnetic field-guided directional rebound of a droplet on a superhydrophobic flexible needle surface[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(47): 18289–18293.
- [26] Qian C, Zhou F, Wang T, et al. Pancake Jumping of Sessile Droplets[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(7): 2103834.
- [27] Son C, Ji B, Park J, et al. A Magnetically Actuated Superhydrophobic Ratchet Surface for Droplet Manipulation[J]. *Micromachines*, 2021, 12(3): 325.
- [28] Jeon J, Park J E, Park S J, et al. Shape-Programmed Fabrication and Actuation of Magnetically Active Micropost Arrays[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(14): 17113–17120.
- [29] Liu X, Jia L, Ding Y, et al. Dynamics Behavior of Droplet Impact on a Controllable Curved Micropillar Array Surface Induced by a Magnetic Field[J]. *Langmuir*, 2023, 39(11): 4170–4178.

槽间距对微通道流动与换热特性的影响

王泽中, 朱崎峰*, 曾静伟, 张森, 和文强, 刘现垚, 温丽娟

(河南理工大学机械与动力工程学院, 河南 焦作, 454003)

(Tel:13603890719, Email:zhuqifeng0811@163.com)

摘要: 本文就等间距 (L_s) 和变间距 (L_i) 布置弓形凹槽对微通道性能的影响开展研究, 利用摩擦系数、传热系数、场协同数、熵产等参数评价通道的流动与换热特性。研究发现: 凹槽通道摩擦系数低于光滑通道, 换热系数高于光滑通道; 等间距 L_s 对流动性能和换热性能的提升优于变间距 L_i ; 等间距 L_s 的场协同数大于变间距 L_i , 槽间距 $L_s=0.2\text{mm}$ 的弓形凹槽通道综合性能最优; 在通道熵产中, 间距 L_i 有最小的流动熵, 间距 L_s 有最小的换热熵, 总熵产在 $L_s=0.2\text{mm}$ 时有最小值。

关键词: 微通道; 槽间距; 熵产; 强化换热; 数值模拟

0 前言

当下人工智能快速发展, 依托于人工智能的一系列产品进入人们的生活。复合电路和集成芯片是人工智能产品的重要组成部分。芯片小型化、集成度高即是其优点也是其缺点, 缺点在于它工作时产生较高的热流密度。如果不能及时的消除芯片高热流密度带来热量, 则会影响芯片的使用寿命和工作安全性^[1]。体积小、换热效率高是微通道突出特点, 因此常用来解决高发热量、复杂结构的电子设备的散热问题^[2]。微通道的模型最早由 TUCKERMAN 和 PEASE^[3]提出, 很好的解决了“高温”散热问题, 也由此奠定了其在高集成度、高散热量的设备里的散热地位。

随着微通道的快速发展, 对于光滑微通道的换热性能已经做了大量的数值研究和实验研究^[4]。一些研究学者对弯曲微通道内流体的层流流动及传热性能进行了数值模拟和实验研究。主要有正弦型弯曲通道、之字形弯曲通道、台阶型弯曲通道等^[5], 改变通道截面形状可以增加传热面积, 对流体流动与换热特性有重要影响^[6], 王小飞等^[7]通过数值模拟的方法研究了横截面为矩形、圆形、椭圆形、三角形和梯形微通道流动与传热特性。即从进口到出口依次降低, 在通道的棱角处压力最大; 不同横截面微通道中, 矩形通道最大速度最大, 梯形的最小; 三角形微通道的换热性能最好, 加热面温度最低。

通过合理的调节水力直径和变截面已经不能满足当时科技的发展进程, 解决高热流密度的电子元件, 所以后来人们通过改变通道的几何参数和结构设计, 增大换热面积以达到强化换热提升微通道散热性能的目的, 为了探究高性能的换热结构, Ahmed 等^[8]人提出了一种在侧壁上带有空腔的微通道散热器, 改变几何参数可以将腔形从三角形更改为梯形, 然后变为矩形形状, 结果表明, $Re=100$ 是凹槽通道的综合性能最佳, 努塞尔数增强 51.59%, 摩擦系数提高 2.35%。

基金项目: (河南省科技攻关项目 (212102210001), 国家大学生创新创业训练计划项目 (202210460059))

和河南省科技智库调研课题（HNKJZK-2023-54B））

Xia 等人^{错误:未找到引用源。}数值研究了三角形凹腔 MCHS 几何参数对传热和流体流动的影响。结果表明，与传统的光滑直通相比，三角形凹腔通过增加流固耦合面积，中断热边界层来增强传热，并且通过改变凹槽的几何参数，探究了最优的微通道结构。Chai 等^{错误:未找到引用源。}重点研究在侧壁上具有偏移扇形凹腔的微通道散热器中的流体流动和传热特性，结果表明，可以极大的减小压降增强传热性能，微通道散热器的流体流动和传热机理主要原因是传热表面积的增加、热边界层的中断和再发展、射流和节流作用的相互作用。Danish 等^{错误:未找到引用源。}研究并优化了微通道具有凹槽结构形状的散热器。结果表明，凹槽结构的微通道热沉优于光滑的微通道兼具流体流动和传热特性，可以提高传热性能。因侧壁带凹腔微通道散热器的出现，降低压降下提高了传热性能，增加散热片与流体之间的接触面积，微通道散热比传统方法更有效^{错误:未找到引用源。}。

综上所述，流道内布置凹槽微结构可以在较小压降损失的情况下显著提升微通道的换热性能，其强化传热机理及其几何形状对微通道性能的影响得到了广泛的研究，然而，关于凹槽空间布置的研究则鲜有报道。因此，本文针对微通道侧壁面凹槽微结构，重点探索等间距和变间距两类凹槽布置方式下，槽间距变化对微通道流动与传热特性的影响，并从场协同数和熵产的角度对通道的性能做出评价。

1 几何模型

本文进行数值模拟的微通道其侧壁为对排弓形凹槽（AC-MC）和光滑通道（MC），考虑每个通道的对称性，选取一根通道进行三维数值模拟，单根微通道的固体域长、宽、高各为 10mm、0.3mm、0.35mm，其中流体域宽为 0.1mm，高为 0.2mm。第一个凹槽结构距流道入口 0.2mm 和 0.5mm，其中通道结构如图 1 所示。间距类型可以分为两类：定义相邻两凹槽的间距相等（ $L_n=L_{n-1}$ ）的情况为固定间距，用 L_s 表示；相邻两凹槽间距的差为定值（ $L_n \neq L_{n-1}$ ）的情况为变间距，用 L_i 表示。微通道几何模型的参数列于表 1。

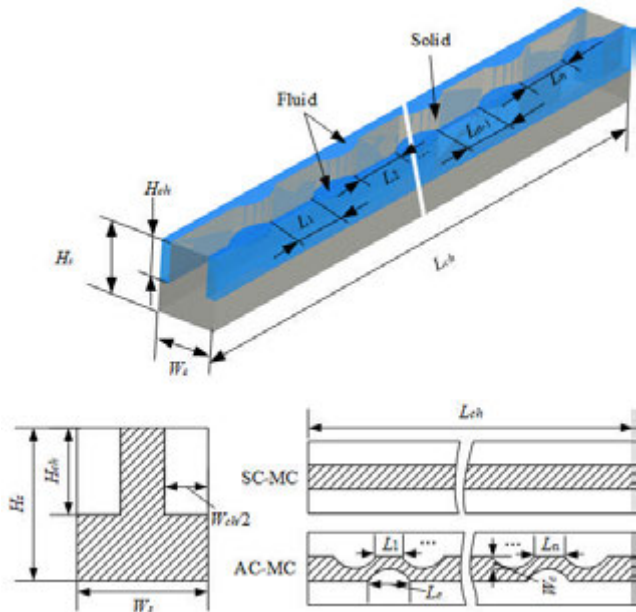


图 1 微通道结构简图

表 1 微通道的几何参数

参数	L_{ch}	W_s	H_s	H_{ch}	W_{ch}	L_c	W_c
数值(mm)	10	0.3	0.35	0.2	0.1	0.3	0.05
槽间距 (mm)	$L_n=L_{n-1}$	L_s	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
	$L_n \neq L_{n-1}$	L_i	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03

2 数值模型

2.1 基本假设

本文利用三维流固耦合模型进行微通道流动和换热特性分析。在文中克努森数远小于 10^{-3} ，所以流动是连续的，N-S 方程和无滑移边界是适用的^[23]。以下是对模型的假设：

- (1) 流体流动为稳态；
- (2) 流体流动为层流，固体壁面无滑移；
- (3) 冷却介质为不可压缩牛顿流体；
- (4) 忽略辐射换热和重力作用；
- (5) 加热面具有均衡的热流密度；
- (6) 流体介质的物性参数随温度变化而变化，固体材料属性和其他参数不变。

在本研究中，去离子水和单晶硅分别作为流体和固体用于计算领域。单晶硅的比热容、导热系数和密度分别为 $712\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 、 $2329\text{kg}/\text{m}^3$ 和 $148\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。去离子水的性质随温度而变化，密度，粘度，比热和热导率与温度之间的函数关系^[24]如下：

$$\rho_f = \frac{999.84 + 18.225T - 7.92 \times 10^{-2} T^2 - 5.545 \times 10^{-5} T^3}{1 + 1.816 \times 10^{-2} T} + \frac{1.498 \times 10^{-7} T^4 - 3.933 \times 10^{-10} T^5}{1 + 1.816 \times 10^{-2} T} \quad (1)$$

$$\lambda_f = -0.58166 + 6.3556 \times 10^{-2} T - 7.964 \times 10^{-6} T^2 \quad (2)$$

$$C_{p,f} = 8958.9 - 40,535T + 0.11243T^2 - 1,014 \times 10^{-4} T^3 \quad (3)$$

$$\mu_f = 2.414 \times 10^{-5} \times 10^{\frac{247.8}{T-140}} \quad (4)$$

式中： ρ_f 是流体的平均密度， Kg/m^3 ； λ_f 是流体的导热系数， $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ； $C_{p,f}$ 是流体的定压比热容， $\text{kJ}/(\text{Kg}\cdot\text{K})$ ； μ_f 是流体的动力黏度， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

其中公式 1 中的 T 单位为 $^\circ\text{C}$ ，公式 2~4 中 T 的单位为 K ，在进行微通道的数值模拟时，需要考虑流体的热物性参数变化对模拟结果的影响。

2.2 数学方程和边界条件

基于以上假设，微通道内液体单相流动与传热数值计算的控制方程如下：

连续性方程：

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (5)$$

式中： u ， v 和 w 分别是速度在 x ， y ， z 方向的速度分量。

动量方程:

$$\begin{cases} u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho_f} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\mu_f}{\rho_f} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \\ u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho_f} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\mu_f}{\rho_f} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \\ u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\rho_f} \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\mu_f}{\rho_f} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) \end{cases} \quad (6)$$

式中: ρ_f , μ_f 分别是工作流体的密度和动力粘度, p 是流体的压力。

能量方程:

对于流体:

$$u \frac{\partial T_f}{\partial x} + v \frac{\partial T_f}{\partial y} + w \frac{\partial T_f}{\partial z} = \frac{k_f}{\rho_f c_{p_f}} \left(\frac{\partial^2 T_f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} \right) \quad (7)$$

式中 T_f 是流体的温度, C_{pf} 是流体比热, k_f 是流体的导热系数

对于固体:

$$k_s \left(\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (8)$$

式中: T_s 是固体温度, k_s 是固体导热率。

本研究采用有限容积法在 ANSYS FLUENT 中求解控制方程。为了获得更快的收敛速度, 采用 SIMPLEC 算法解决流速与压力的耦合问题; 采用二阶迎风格式对控制方程中的对流项进行离散化。当能量方程的残差小于 10^{-8} , 其他变量的残差小于 10^{-6} 时, 视为数值解收敛。文中数值模拟计算采用的边界条件见表 2。

表 2 边界条件

边界类型	边界条件
进口位置	速度进口边界条件, $u_{in}=1,2,3,5\text{m/s}$, $T_{in}=298.15\text{k}$
出口位置	压力出口边界条件, $p_{out}=0$
两侧面	对称边界条件
通道底面	恒热流密度固体壁面边界条件, $q_w=10^6\text{W/m}^2$
其他壁面	固体壁面边界条件, 速度为零且绝热

2.3 数据采集

大多数学者通过引用摩擦系数来衡量微通道内流动特性好坏, 摩擦系数越小, 微通道内流动性能越好。数值计算结果处理摩擦系数的计算公式如下:

$$f = \frac{2D_h \Delta p}{L_{ch} \rho_f u^2} \quad (9)$$

式中: Δp 是微通道进出口压差, kpa; L_{ch} 是通道长, m; D_h 为通道进口的水力直径, m。

通道流动换热效率的大小可以通过对流换热系数表示, 其值大小与微通道的结构和

入口速度相关。通道流动过程包含从发展段和充分发展段两部分，这两段的对流换热系数是不相同的，因此采用平均对流换热系数 h 。平均对流换热系数的表达式如下：

$$h = \frac{q_m A_h}{A_{con}(T_i - T_f)} \quad (10)$$

式中： A_h 为底部加热面面积， m^2 ； A_{con} 为流固耦合面面积， m^2 ； T_i 为耦合面平均温度， k ； T_f 为流体平均温度， k 。

场协同数可用以衡量速度场与温度场的协同程度，场协同数越大，微通道的综合性能越好。场协同数的表达式如下：

$$Fc = \int \bar{U} \cdot \nabla \bar{T} d\bar{y} = \frac{Nu}{Re Pr} \quad (11)$$

式中： Nu 、 Re 和 Pr 分别为努塞尔数、雷诺数和普朗特数。

在微通道的对流换热过程中，内部流体间的传热包含两部分，分别为流动过程和传热过程。根据热力学第二定律可知，流体流动过程中压降的变化会造成摩擦能量损失，而对流换热过程中温差的变化会导致换热能量损失。文中按照熵产原理分析微通道流动与换热过程的不可逆损失。因此，微通道内流动产生的熵产表示为 S_1 ，换热产生的熵产表示为 S_2 ，总熵产为表示 $S_{1,2}$ ，具体表达式^[25]如下：

$$S_1 = \frac{\dot{m} \Delta p}{\rho T_{in}} \quad (12)$$

$$S_2 = \frac{q A_w (T_w - T_{in})}{T_w T_{in}} \quad (13)$$

$$S_{1,2} = S_1 + S_2 \quad (14)$$

2.4 模型验证

为了检验当前数值模型的准确性和可靠性，针对矩形截面光滑微通道进行数值模拟，将摩擦系数和出口温度的模拟值与 GARIMELL^[26]出口温度计算公式和 BEJAN^[27]摩擦系数计算公式进行对比，如图 2 所示；模拟结果和文献^[28]中的实验值进行对比，如图 3 所示。从验证结果可以看出，模拟值与理论值和实验值的变化趋势一致，吻合较好，最大误差小于 10%，表明本文采用的数值模拟方法是有效的，模拟结果准确可靠。

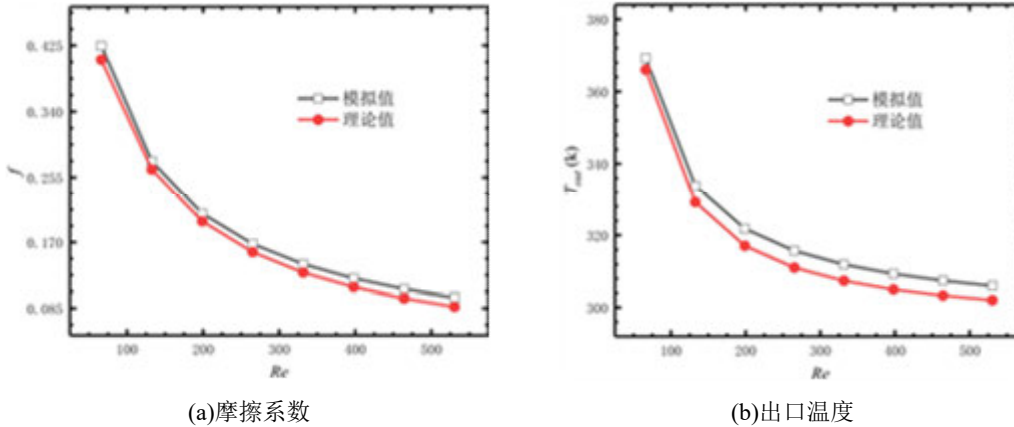


图2 数值模型的理论验证

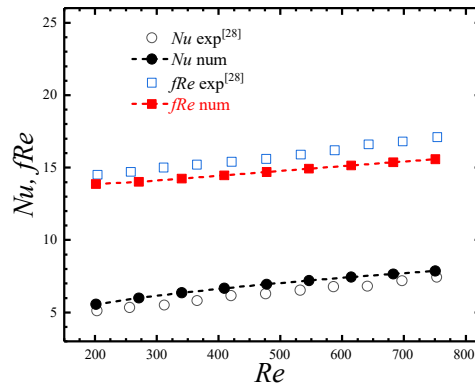


图3 数值模型的实验验证

3 结果分析

3.1 流动性能

图4所示为不同槽间距 L_s 下 Re 对摩擦系数的影响。从图中可以看出, L_s 为定值时,摩擦系数随雷诺数(Re)的增大而减小。当 $Re < 442$ 时,通道AC-MC取槽间距 $L_s = 0.1\text{mm}$ 时有最小的摩擦系数,当 $Re \geq 442$ 时,通道SC-MC有最小的摩擦系数。随着槽间距的改变出现不同变化,其原因是雷诺数较小时槽间距对压力的影响作用更强,而随着雷诺数的增加,主流速度增大,流速不同对冷热流的扰动作用影响了干扰了槽间距对压力的影响。如图5所示,图中给出不同槽间距 L_i 下 Re 对摩擦系数的影响。从图中可以看出, L_i 为定值时,摩擦系数随雷诺数(Re)的增大而减小。当 $Re < 442$ 时,通道AC-MC取槽间距 $L_i = 0.1\text{mm}$ 时摩擦系数最小。间距 L_i 对摩擦系数的影响和间距 L_s 的相比要明显小于后者,两者摩擦系数最大差2.15%。当 $Re \geq 442$ 时,通道SC-MC有最小的摩擦系数,这部分摩擦系数略高于通道AC-MC的原因是流动阻力增长高于压差阻力增长。

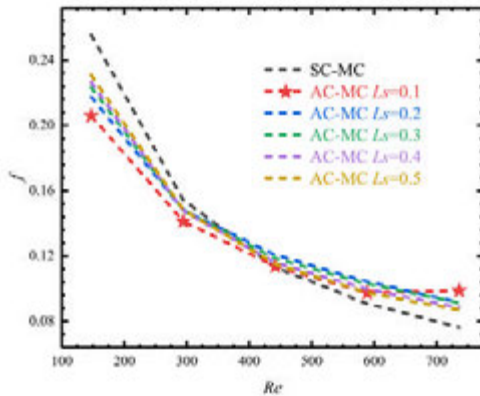


图4 不同 L_s 时摩擦系数的变化

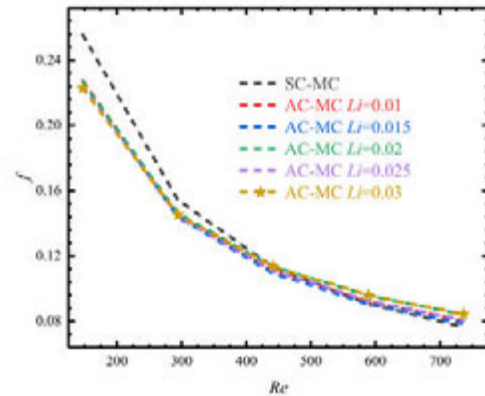


图5 不同 L_i 时摩擦系数的变化

3.2 传热性能

如图6和图7所示分别为不同间距 L_s 和 L_i 下的平均换热系数的变化。从图6中可以看出, L_s 一定时,换热系数随 Re 的增加而增大,而且通道AC-MC的换热系数较于通道

SC-MC 有了明显的增长,其中以间距 $L_s=0.2\text{mm}$ 时凹槽通道的换热系数增大最明显,这说明取间距 $L_s=0.2\text{mm}$ 凹槽通道的换热效果优于其他通道,较于通道 SC-MC 来说其换热性能提升更明显。当 Re 一定时,换热系数随间距 L_s 的增加先增大后减小,且 $L_s=0.2\text{mm}$ 时换热系数最大,说明取此间距通道的换热性能最好。从图 7 中可以看出, L_i 为定值,换热系数随 Re 的增大而增大。当 Re 为定值,间距 $L_i=0.03\text{mm}$ 通道 AC-MC 换热系数最大。从图中还可以看出,不同间距 L_i 下通道 AC-MC 其换热系数均明显高于通道 SC-MC,由此说明凹槽通道性能优于光滑直通道。两种间距相较可以看出,间距 L_s 对通道换热系数的影响高于间距 L_i 的影响,两者换热系数最大相差 $15147.1\text{W}/(\text{m}^2\text{k})$ 。

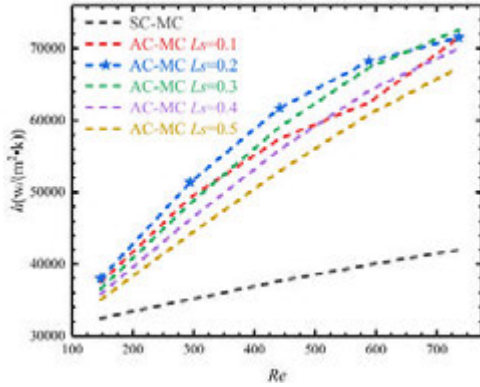


图 6 不同 L_s 时对换热系数的变化

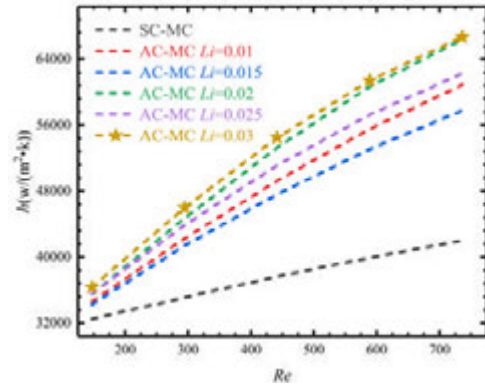


图 7 不同 L_i 时对换热系数的变化

3.3 场协同分析

图 8 给出了通道在不同 L_s 下的场协同数。从图中可以看出,场协同数随 Re 的增大而减小且变化趋势逐渐减小。场协同数随间距 L_s 的增加呈先增大后减小变化,由此说明存在合适间距使通道的场协同数最大,场协同数越大则通道的综合性能越好。因此,间距 $L_s=0.2\text{mm}$ 时通道综合性能最好,而且 AC-MC 通道的综合性能要明显高于通道 SC-MC。对于间距 L_i 对场协同数的影响如图 9 所示。从图中可以看出,流动速度越大通道的场协同数越小。当间距 $L_i=0.03\text{mm}$ 时,通道 AC-MC 有最大的场协同数,这说明间距 $L_i=0.03\text{mm}$ 时通道的综合性能最好,两类间距相较间距 L_s 的场协同数明显大于间距 L_i ,由此说明改变间距 L_s 对通道性能的提升更大。

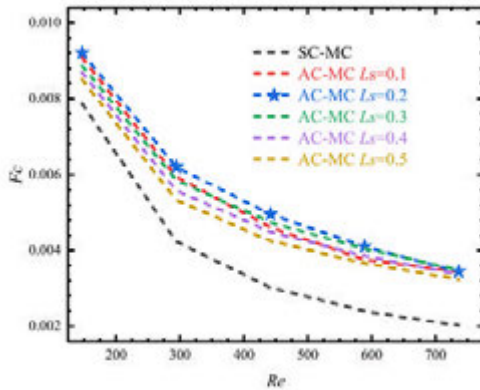


图 8 不同 L_s 时场协同数的变化

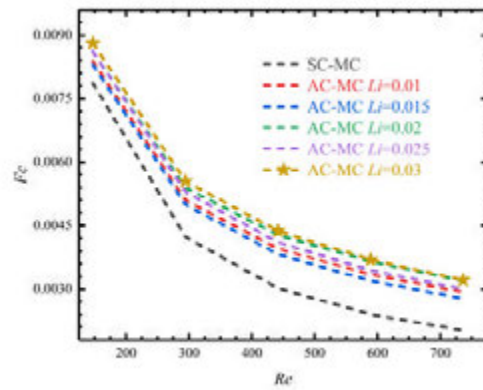


图 9 不同 L_i 时场协同数的变化

3.4 熵产分析

利用熵产可以有效评价微通道流动与换热过程中能量损失，微通道中的熵产越小则通道的性能越好。微通道流动与换热过程的熵产包含两部分，一是流动过程出现的流动熵产 S_1 ，一是换热过程出现的换热熵产 S_2 。图 10 和图 11 分别给出了两种间距对熵产的影响。从图 10 可以看出，随着 Re 的增加换热熵产逐渐降低，流动熵产逐渐升高。从图中还可以看出，不同间距 L_s 下通道 AC-MC 的换热熵产明显小于通道 SC-MC，而流动熵产前者略高于后者。从图 11 可以看出，不同间距 L_i 下通道 AC-MC 的流动熵产和通道 SC-MC 流动熵产差异较小，随 Re 的增加流动熵产逐渐增大，换热熵产逐渐减小。两类间距对通道总熵产的影响如图 12 和图 13 所示，对比两类间距的总熵产曲线可以看出，两类间距对换热熵产影响差异较小，而流动熵产的区别比较大且间距 L_s 为 0.2mm 时的通道总熵产最小。当 Re 一定时，总熵产随间距 L_s 的增加先降后增，在槽间距 L_s 改变中以间距 $L_s=0.2\text{mm}$ 时最低；总熵产随间距 L_i 的增加先增后降，在槽间距 L_i 改变中以间距 $L_i=0.03\text{mm}$ 时最低，而且总熵产在 $L_s=0.2\text{mm}$ 的值低于 $L_i=0.03\text{mm}$ 的值。由此可以说明，改变间距 L_s 的熵产小于间距 L_i 的，即槽间距 $L_s=0.2\text{mm}$ 弓形凹槽通道有最优性能。

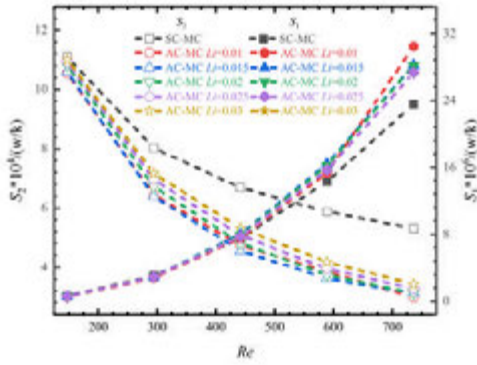


图 10 不同 L_s 时熵产的变化

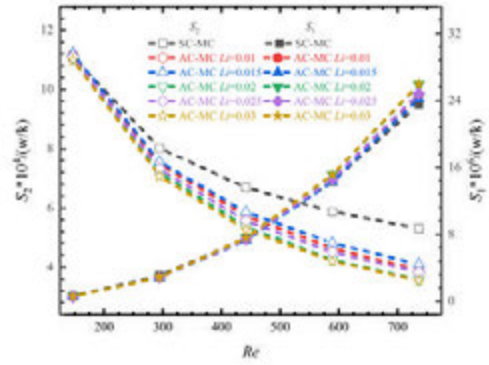


图 11 不同 L_i 时熵产的变化

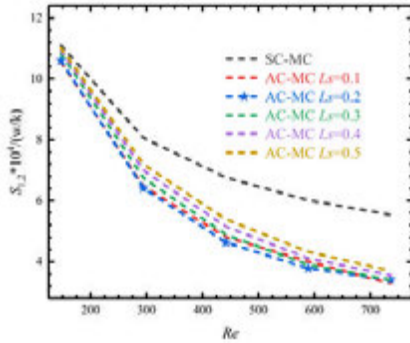


图 12 不同 L_s 时总熵产的变化

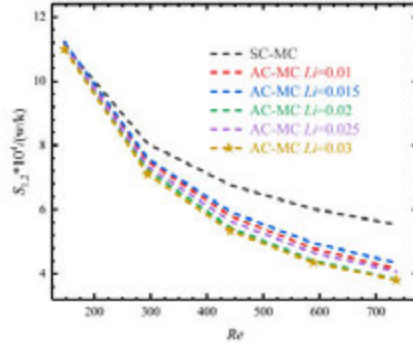


图 13 不同 L_i 时总熵产的变化

4 结 论

从大量文献中可知，凹槽微通道的流动与换热特性与凹槽结构的间距参数有很大关

系。凹槽微通道中的凹槽间距可分为等间距和变间距两类，本文对两类凹槽间距对弓形凹槽通道性能的影响进行研究，并通过熵产和场协同数对通道的性能做出评价。以下是本文得到一些结论：

（1）变间距对摩擦系数的影响小于等间距，大雷诺数时，变间距为 0.015mm 的通道有最小的摩擦系数，此时通道流动性能最优，其和等间距为 0.1mm 的摩擦系数最大相差 2.15%。

（2）改善微通道换热效果，改变等间距的效果优于变间距，而且等间距为 0.2mm 时对排弓形凹槽通道有最大的换热系数，两类间距换热系数差值最大 15147.1W/(m²k)。

（3）等间距下的场协同数大于变间距，当等间距为 0.2mm 时微通道的场协同数最大，其综合性能最好，表明在设计微通道时选择固定间距通道综合性能更好。

（4）两类间距中，变间距较于等间距有更好的流动熵产，改变等间距对通道综合性能的提升更明显。

参考文献

- [1] 过增元. 国际传热研究前沿—微细尺度传热. 力学进展, 2000, 30(1): 1-6.
- [2] 刘东, 夏维东, 刘明侯. 高热流密度微结构散热器换热特性的研究. 热能工程, 2011:1-18
- [3] D.B. Tuckerman, R.F.W. Pease, High-performance heat sinking for VLSI. IEEE Electron. Device Lett. EDL-2, 1981: 126–129.
- [4] E.S. Cho, J.W. Choi, J.S. Yoon, et al. Experimental study on microchannel heat sinks considering mass flow distribution with non-uniform heat flux conditions. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 53: 2159–2168.
- [5] M. Dehghan, M. Daneshpour, M.S. Valipour, et al. Enhancing heat transfer in microchannel heat sinks using converging flow passages. Energy Conversion and Management, 2015, 92: 244–250.
- [6] A.M. Adham, N. Mohd-Ghazali, R. Ahmad. Thermal and hydrodynamic analysis of microchannel heat sinks: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 21: 614–622.
- [7] Sui Y, Teo C J, Lee P S, et al. Fluid flow and heat transfer in wavy microchannels. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2010, 53(13): 2760-2772.
- [8] Sui Y, Lee P S, Teo C J. An experimental study of flow friction and heat transfer in wavy microchannels with rectangular cross section. International Journal of Thermal Sciences, 2011, 50(12): 2473-2482.
- [9] Dai Z, Fletcher D F, Haynes B S. Impact of tortuous geometry on laminar flow heat transfer in microchannels. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 58: 382-398.
- [10] Dai Z, Zheng Z, Fletcher D F, et al. Experimental study of transient behavior of laminar flow in zigzag semi-circular microchannels. Experimental Thermal and Fluid Science, 2015, 68: 644-651.
- [11] Zhang T T, Jia L, Zhang J, et al. Numerical simulation of fluid flow and heat transfer in U-shaped microchannels. Numerical Heat Transfer, Part A: Applications, 2014, 66(3):217-228.
- [12] Abed W M, Whalley R D, Dennis D J C, et al. Numerical and experimental investigation of heat transfer and fluid flow characteristics in a micro-scale serpentine channel. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 58: 790-802.

- [13] Rostami J, Abbassi A, Saffar-Avval M. Optimization of conjugate heat transfer in wavy walls microchannels. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 82: 318-328.
- [14] Sakanova A, Keian C C, Zhao J. Performance improvements of microchannel heat sink using wavy channel and nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 89:59-74.
- [15] Ghani I A, Sidik N A C, Kamaruzaman N. Hydrothermal performance of microchannel heat sink: The effect of channel design. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017,107: 21-44.
- [16] Dewan A, Srivastava P. A review of heat transfer enhancement through flow disruption in a microchannel[J]. *Journal of Thermal Science*, 2015, 24(3): 203-214.
- [17] 王小飞, 郑伟. 内部形状对微通道内流体流动及换热特性的影响研究[J]. *科技创新与应用*, 2017(03):12-13.
- [18] H.E. Ahmed, M.I. Ahmed. Optimum thermal design of triangular, trapezoidal and rectangular grooved microchannel heat sinks, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2015, 66: 47–57.
- [19] Xia G D, Chai L, Wang H Y. Optimum thermal design of microchannel heat sink with triangular reentrant cavities. *Applied Thermal Engineering*, 2011, 31: 1208-1219.
- [20] Chai L, Xia G D, Zhou M Z. Numerical simulation of fluid flow and heat transfer in a microchannel heat sink with offset fan-shaped reentrant cavities in sidewall. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2011, 38: 577-584.
- [21] A. Danish, H. Afzal, K. Kwang-Yong, Multi-objective optimization of a grooved micro-channel heat sink. *IEEE Trans.* 2010, CPT 33: 767–776.
- [22] R.J. Phillips, *Advances in Thermal Modeling of Electronic Components and Systems*. ASME, New York, 1990.
- [23] A. Datta, V. Sharma, D. Sanyal, P. Das, A conjugate heat transfer analysis of performance for rectangular microchannel with trapezoidal cavities and ribs, *International Journal of Thermal Sciences*, 2019, 138: 425–446.
- [24] F.P. Incropera. *Liquid Cooling of Electronic Devices by Single-phase Convection*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, the United States, 1999, ISBN 978-0-471-15986-5.
- [25] 贾玉婷,夏国栋,马丹丹,李艺凡,宗露香.水滴型凹穴微通道流动与传热的熵产分析. *机械工程学报*, 2017, 53(04): 141-148.
- [26] GARIMELL S V, SINGHAL V. Single-phase flow and heat transport and pumping considerations in microchannel heat sink. *Heat Transfer Engineering*, 2004, 25(1): 15-25.
- [27] BEJAN A. *Convection heat transfer*. New York:Wiley,1984.
- [28] A.A. Khan, S.-M. Kim, K.-Y. Kim, Performance analysis of a microchannel heat sink with various rib configurations. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2015, 30 (4): 1–9.

3D 封装中硅通孔的电-热-结构耦合分析

张远乐, 龚瑜璠, 陈召川, 赵起, 孟欣, 李强, 陈雪梅

(南京理工大学能源与动力工程学院, 电子设备热控制工信部重点实验室, 南京 210094)

(Tel: 025-84315475, Email: xuemeichen@njjust.edu.cn)

摘要: 本文利用有限元分析软件对 3D 集成芯片中不同形状的硅通孔 (TSV) 结构进行电-热-结构耦合分析。研究表明: 圆环形 TSV 的应力水平远小于圆柱形和圆锥形 TSV。在相同激励电压下, 减小 TSV 直径、增大 TSV 高度、减小 SiO₂ 厚度均可提高 TSV 的可靠性。对圆环型 TSV 进行正交试验发现, TSV 的直径和中间介质对最高温度、最大应力影响程度较大。在单层 TSV 阵列中, 当中心间距较小时, 圆环型 TSV 出现应力叠加现象, 应力叠加水平受中心间距与排列方式的影响。

关键词: 硅通孔 电-热-结构 耦合分析

0 前言

随着集成电路的飞速发展, 元器件特征尺寸不断减小, 晶体管密度呈指数型增长。当工艺技术达到 45nm 节点后, 虽然集成电路的性能依旧不断提高, 但晶体管特征尺寸的减小带来的经济效益日益降低^[1]。为了进一步推动半导体器件的发展, 研究人员提出了利用垂直空间资源实现异质堆叠的三维 (3D) 集成技术^[2]。3D 集成技术的关键是利用硅通孔 (Through silicon vias, TSV) 实现不同层器件的电学互联, 并为各层之间提供散热路径。相较于二维 (2D) 集成, 3D 集成能够降低信号传输延时、减小芯片所占面积、提高集成度^[3,4]。

尽管与传统的单层芯片相比, TSV 技术具有诸多优势, 但在机械结构可靠性、电路散热和信号传输完整性等方面仍面临挑战^[5]。TSV 在加工过程中, 存在着大量加热和退火等高温工艺, 在热胀冷缩的作用下, TSV 的各层材料之间会发生不同程度的形变。热膨胀系数的失配进一步导致材料出现脱层和裂纹, 造成结构的损坏^[6,7]。而热机械结构的不稳定性还将进一步影响器件的电学性能, 如对衬底的载流子迁移率造成影响, 使得电路无法工作^[8]。因此, 研究人员针对 TSV 可靠性问题展开了一系列研究。

TSV 中金属铜导体与硅衬底之间热膨胀系数的巨大差异导致结构被加热时, 存在分层和热膨胀等可靠性问题, 从而限制了 TSV 在集成系统中的应用。Wang^[9]等利用正交参数化建模和有限元模拟方法, 研究了硅内插层中 TSV 直径、间距和厚度对热力耦合条件下应力效应的影响。研究表明, 与内插层厚度相比, 硅内插层的直径和 TSV 间距对最大应力的影响更大。Gong^[10]等建立了具有内嵌微针肋微通道和三维器件的有限元模型, 研究了 TSV 结构在热循环载荷下的热力学性能。结果表明, TSV 与存储器截面的最大应力出现在界面边缘处, 易导致界面脱离。为了减小 TSV 引入的热应力, 提高系统机械可靠性, 国内外研究学者从 TSV 结构、材料和工艺等角度做出了很

基金项目: 国家自然科学基金-叶企孙联合基金 (U2241252); 国家自然科学基金面上项目 (52276071)

多努力。Huang^[11]等使用空气-SiO₂组合体作为绝缘层，在热冲击下比纯空气间隙 TSV 有更好的热稳定性和机械完整性。Jeong^[12]等研究了圆柱形、四边形、椭圆形和三角形 4 种截面形状 TSV 的电学和力学性能，发现四边形具有良好的特性阻抗，电学性能最好，且四边形和圆柱形 TSV 具有更高的机械可靠性。Zou^[7]等提出 TSV 应力感知的平面图策略，以最小化晶片开裂和界面分层的可能性，并探讨了热特性对 TSV 影响。丁英涛等^[13]对 BCB 介质层的同轴 TSV 的热力学特性进行分析，发现在外围屏蔽环和 SiO₂ 绝缘层交界处应力最大，通过增大 SiO₂ 层的厚度或者削减屏蔽环厚度可以降低同轴 TSV 的热应力。TSV 在应用中的可靠性问题还会受到电学冲击的影响。Wang^[14]等考虑材料参数的温度依赖性，利用混合时域的有限元方法对多层 TSV 的瞬态电热机械响应进行了多物理场模拟。Zhou^[15]等通过有限元模型，分别在电热机械场、机电场和热机械场条件下建立了综合模型，分析了 HBM 模型中温度、电流密度分布以及 TSV 与微凸点间的力学行为。He^[16]等建立了电热耦合作用下的 3D 集成芯片模型，研究了各种结构参数对 3D 集成芯片传热性能和信号完整性的影响，并利用多目标优化算法，同时降低芯片的总热阻和信号传输损耗。Rao^[4]等提出 3D 集成电路等效导热系数的快速提取方法，利用该模型研究了不同模型参数下锥形 TSV 倾斜角度对传热的影响。结果表明，倾斜角度对锥形 TSV 芯片的横向等效热导率的影响是不可忽略的。Chai^[17]等提出利用统一的径向点插值法研究高斯脉冲下的 TSV 阵列电热耦合问题，详细研究了三种不同 SiO₂ 层厚度和面积的单层 TSV 阵列的瞬态温度响应。

目前针对 TSV 可靠性问题的研究以热力或电热两场耦合居多，并没有综合考虑到 TSV 通电产生的焦耳热和实际芯片发热双热源作用，以及温度变化引起应力集中效应。实际情况往往是电-热-结构多物理场耦合作用的结果，并且材料的参数随温度变化而变化。因此，本次研究立足于电-热-结构多物理场耦合问题，研究了不同形状 TSV 模型的热力性能并进行了优化，然后进一步讨论 TSV 阵列模型的性能。

1 TSV 的电-热-结构耦合分析模型

1.1 几何模型与边界条件

1.1.1 几何模型

为了改善 3D 集成电路功率密度增加导致的热管理和可靠性问题，研究人员对 TSV 结构和尺寸优化进行了广泛研究。在实际应用中，圆柱形 TSV 是最常见的结构，但加工过程中发现，当金属导体不断深入硅衬底时，TSV 直径逐渐减小，TSV 呈锥形结构。而为了克服圆柱形 TSV 加工难题，部分填充金属的圆环型结构被提出。因此，本次模拟首先建立圆柱形、圆锥形和圆环形三种 TSV 结构模型。

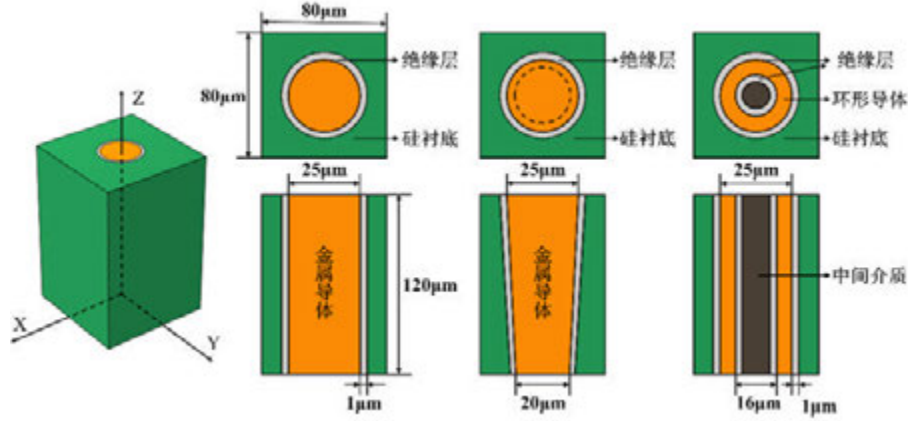


图1 单个TSV几何模型示意图：(a)整体三维模型；(b)圆柱形TSV；(c)圆锥形TSV；(d)圆环型TSV

图 1 为三种单个 TSV 结构的几何模型。模型由金属导体（Cu）、绝缘层（SiO₂）和硅衬底（Si）构成，其中圆环型模型还包括中间介质层。由于 TSV 阻挡层厚度通常为纳米级别，对模型的结果影响较小，故本次模型没有考虑。模型整体尺寸为 80×80×120μm，绝缘层厚度均为 1μm，圆柱形 TSV 直径为 25μm；圆锥形 TSV 上表面直径为 25μm，下表面直径为 20μm；圆环形 TSV 的内径为 16μm，外径为 25μm。

TSV 的电-热-力耦合问题，是通电产生焦耳热，从而影响 TSV 的温度分布和应力分布的问题。因此三场之间互相影响，材料的电导率、热导率等参数随温度变化，需将温度对其影响考虑在内。本论文研究的 TSV 多场耦合就是利用材料随温度变化的参数来实现的，公式(1)给出了相关材料属性的插值函数^[14]。

$$x(T) = \sum_{n=0}^4 C_n T^n, T \in (T_0, T_{max}) \quad (1)$$

其中 C 代表材料属性的拟合系数， T 代表温度。

1.1.2 边界条件

在 3D 集成封装中一般有多多个 TSV 进行阵列排布，所以对单个 TSV 进行分析时，模型的侧面假设为周期性对称。同时假设 TSV 的制造为理想状态，金属填充无孔隙，材料间充分粘合。边界条件的设置如图所示，在 TSV 上表面设置激励电压 0.03 V、下表面接地，即 TSV 两端设置电压 $E=0.03$ V 模拟焦耳热。在传热方面，模型上表面为自然对流，室温 293.15 K，对流换热系数为 5 W/(m²·K)，而下表面给定恒温（293.15 K）条件以简化模型，模型四周设置为绝热。根据文献，芯片热点区域的热流密度高达 300~900 W/cm²，因此本文在模型上表面设置热流密度为 700 W/cm² 的热源模拟芯片发热。同时假设硅为各向同性的线弹性材料，考虑周期性边界条件，对模型的四周侧面施加法向约束。为了约束模型整体在 Z 方向上的位移，取模型底面的一个角点施加固定约束。

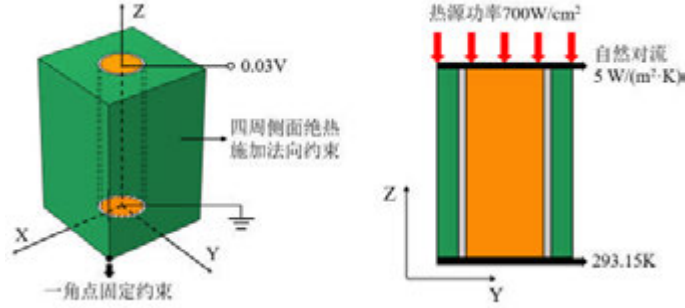


图2 TSV模型边界条件

1.2 控制方程与模型验证

本文对 TSV 施加直流激励，由电势差引起的焦耳热可以用焦耳定律的微分形式来表示：

$$Q_0 = \sigma_0 (\nabla E)^2 \quad (2)$$

其中， Q_0 是单位体积产热率， σ_0 是电导率， ∇E 是电势梯度。

自然界中存在着热传导、热对流、热辐射三种热量的传递方式，本文研究 TSV 的温度分布，主要通过热传导进行热量的传递，热传导控制方程为：

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q^* = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3)$$

其中， T 是温度的分布函数， k 是热导率， c 是材料比热容， Q^* 为单位体积的热量， ρ 为物体密度。

基于胡克定律（物体形变与所受外载荷成正比），同时假设所用材料是均质的、各向同性的线弹性材料，无体积力，则其应力和应变可以表示为：

$$\sigma = D \varepsilon \quad (4)$$

$$D = \frac{E_0}{(1+\gamma)(1-2\gamma)} \times \begin{vmatrix} 1-\gamma & \gamma & \gamma & 0 & 0 & 0 \\ \gamma & 1-\gamma & \gamma & 0 & 0 & 0 \\ \gamma & \gamma & 1-\gamma & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1-\gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1-\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1-\gamma \end{vmatrix} \quad (5)$$

$$\varepsilon = \alpha (T - T_{ref}) [111000]^T \quad (6)$$

其中， D 为弹性矩阵， E_0 为弹性模量， γ 为泊松比， α 为热膨胀系数， T_{ref} 为参考温度。通过网格无关性验证确定了网格数量为 50 万左右。

3 结果与讨论

3.1 单层单个 TSV 的电-热-结构耦合分析

3.1.1 不同形状 TSV 的温度和应力分布

图 3(a-c)为三种不同形状 TSV 的温度云图。沿着高度方向，三种模型温度不断升高。其中圆柱形 TSV 和圆锥形 TSV 在上表面铜柱导体近似中心处达到最高温度，而圆环形 TSV 最高温度位于内层绝缘层中。三种 TSV 中，圆柱形 TSV 的最高温度最大，圆锥形和圆环形 TSV 的最高温度相当。图 3(d-f)为三种模型对应的应力云图，图中可以看出应力均集中于铜柱与硅衬底交界处的一定薄层中。原因在于铜的热膨胀系数与硅衬底的热膨胀系数存在较大差异，在高温环境下铜柱和硅衬底之间的形变程度不同，

导致铜柱无法在水平方向自由形变，从而产生应力，进一步导致铜柱在上下表面开口处向外膨胀。观察图 3(f)，虽然圆环形中介质层应力高于其他模型对应位置，但中介质层在一定程度上起到应力缓冲作用，模型整体应力远小于其他两种。圆柱形 TSV 热膨胀最明显，应力最大。为了进一步表征三种模型的温度和应力分布，绘制出模型在 X-Y 截面上不同高度处的最高温度和最大应力。如图 4 所示，温度和应力的变化趋势与图 3 均一致。在相同高度下，圆环型 TSV 的最大温度基本保持最低，其最大应力仅为圆柱形 TSV 的一半，说明圆环型 TSV 在改善热应力方面具有很好的优越性。

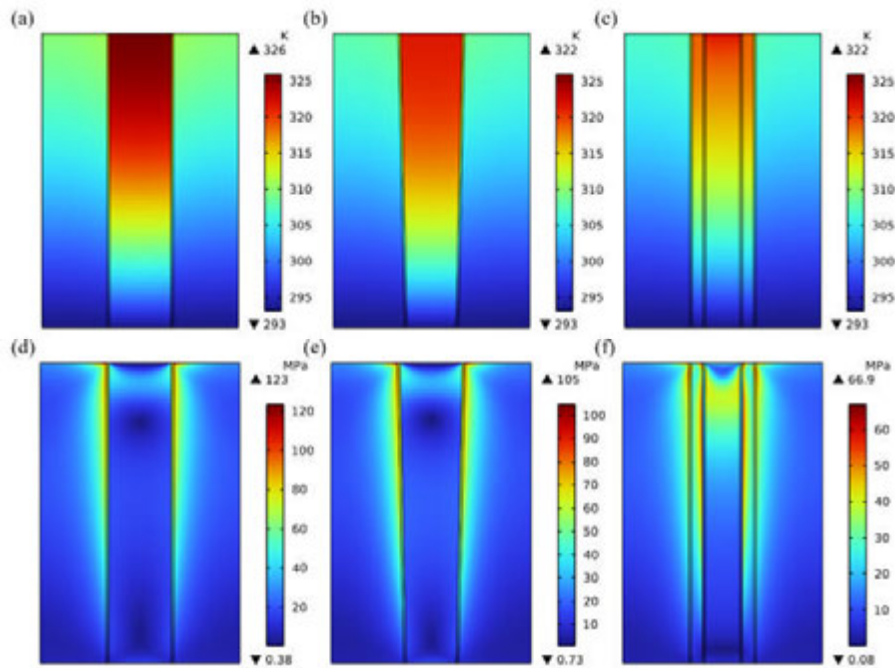


图3 X=0时Y-Z截面温度：（(a)圆柱形TSV；(b)圆锥形TSV；(c)圆环型TSV）和应力（(d)圆柱形TSV；(e)圆锥形TSV；(f)圆环型TSV）云图

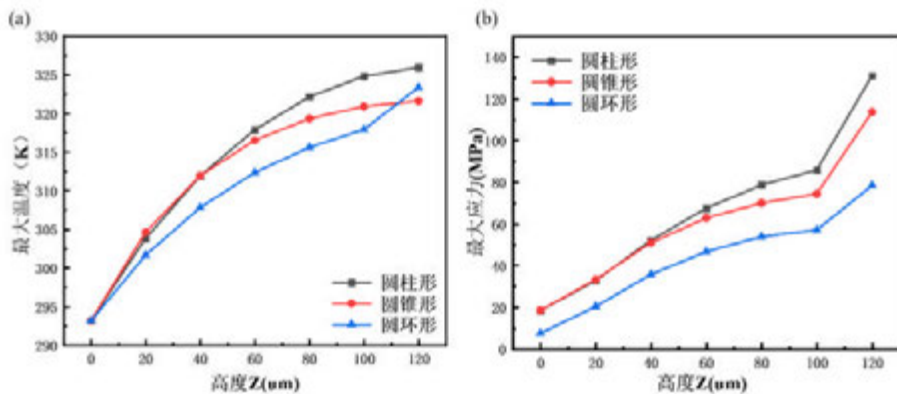


图4 X-Y截面的最高温度和最大应力沿高度Z的变化：(a)最大温度；(b)最大应力

根据上述分析可知，模型的温度和应力在上表面达到最大，而 TSV 上表面同时也是功率器件集中分布的位置，因此需要对模型上表面的应力分布进行重点关注。图

5(a-c)为三种模型上表面的应力分布图。观察图 5(d)，沿径向方向，圆柱形和圆锥形 TSV 都具有一个峰值应力，均位于距离 TSV 中心 $13.5\mu\text{m}$ 的绝缘层与硅衬底的交界处。而圆环形 TSV 具有两个峰值应力，分别位于内层绝缘层和硅衬底上；其中最大应力位于内层绝缘层，距离 TSV 中心约 $8\mu\text{m}$ 。由此可见，通过引入中间介质层，使得热应力最大值远离 TSV 边界处，则热应力进入硅衬底前经过多层物质的缓冲，完全传递至硅衬底时应力水平较低。因此，中间介质的存在使圆环形 TSV 初始中心处的应力明显增加，但模型整体的应力水平大大降低。

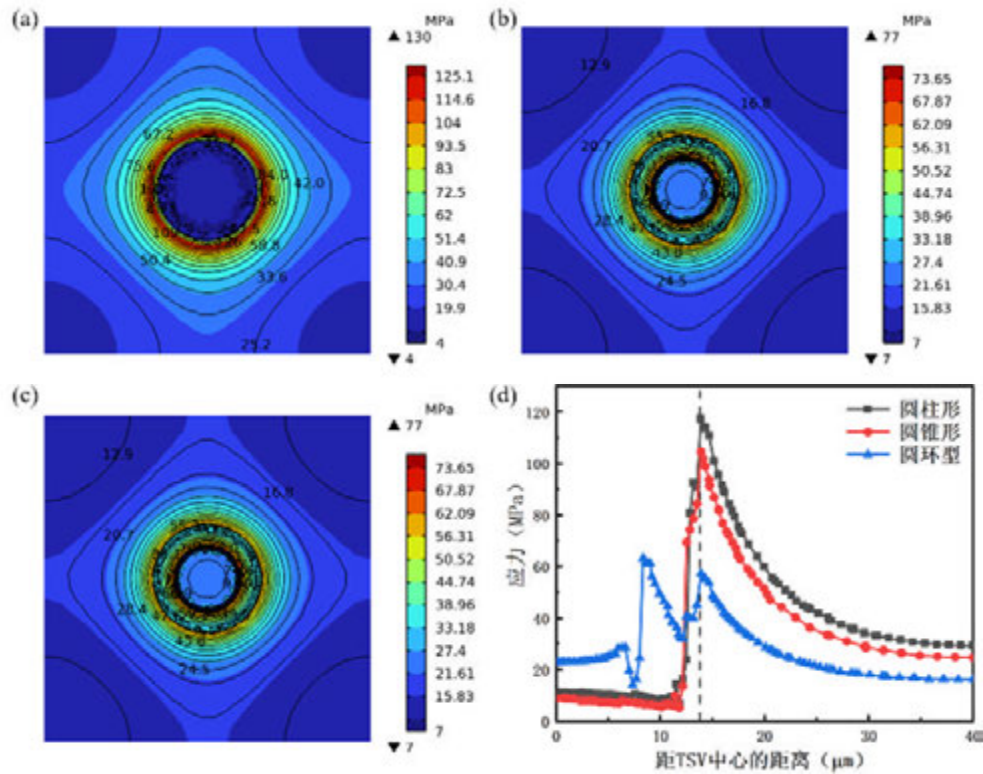


图5 模型上表面应力分布图：(a)圆柱形TSV；(b)圆锥形TSV；(c)圆环型TSV；(d)三种模型上表面径向应力分布图

3.1.2 不同结构尺寸对 TSV 热力学性能的影响

TSV的热力学性能与TSV的材料和结构尺寸密切相关。考虑到多层芯片堆叠时，不同层芯片的TSV尺寸会发生变化，将会对应力水平产生影响，因此需要对不同尺寸的TSV热力学性能进行研究。本节探讨TSV的直径、高度和 SiO_2 层厚度对TSV性能的影响。

当改变TSV直径时，圆锥形TSV仅改变其下表面直径，圆环形TSV仅改变铜柱导体外径。如图6(a、d)所示，随着TSV直径的增加，TSV的最高温度增大，最大应力也随之上升。原因是TSV直径增大，铜柱导体电阻减小，在激励电压不变的情况下，TSV通电产生的焦耳热增加。在三种TSV中，圆环形TSV的温度、应力最小，特别是在直径较小时，圆环形TSV的性能均优于另外两种TSV。但由于圆环形TSV金属材料比例较小，导热性能变差，在直径较大时最高温度高于圆柱形TSV。

研究TSV高度对其热力学性能的影响时，控制其他参数不变，改变TSV高度在

90 μm ~140 μm 内变化。根据图6(b、e)，随着TSV高度增加，模型的最高温度和最大应力逐渐降低，最高温度和最大应力的变化率也逐渐变缓。原因是高度增大，铜柱电阻增大，在激励电压不变的情况下，焦耳热降低。另外，在这三种TSV中，圆锥形TSV温度最低，圆环形TSV的应力最小。结合图3中的温度分布可以知道，由于圆锥形和圆环形TSV均减小了金属比例，焦耳热降低，温度低于圆柱形TSV。但圆环形TSV的中心介质材料导热系数较低，使得其最高温度高于圆锥形TSV。图6(a-b、d-e)可知，减小TSV直径和增大TSV高度，均有助于降低TSV温度和热应力，即制造深宽比更大的TSV对于提高TSV的机械可靠性具有重要意义。

本文还研究了 SiO_2 层厚度（0.6~1.40 μm ）对TSV热力学性能的影响。观察图6(c、f)，随着 SiO_2 层厚度增大，模型的最高温度、最大应力均随之增大。原因是 SiO_2 层厚度的增加导致隔离层热阻的增加，使得更多的焦耳热被阻隔在TSV铜柱导体内，导致温度升高。在三种结构的TSV中，圆锥形TSV最高温度最低，圆环形TSV的最大应力最小。由图(3)可知，圆环形TSV最高温度位于内层绝缘层中，圆锥形TSV最高温度位于铜柱导体内。而热应力主要是铜与硅衬底热膨胀系数失配导致，使得圆锥形TSV的最高温度低于圆环形TSV，但最大应力却高于圆环形TSV。

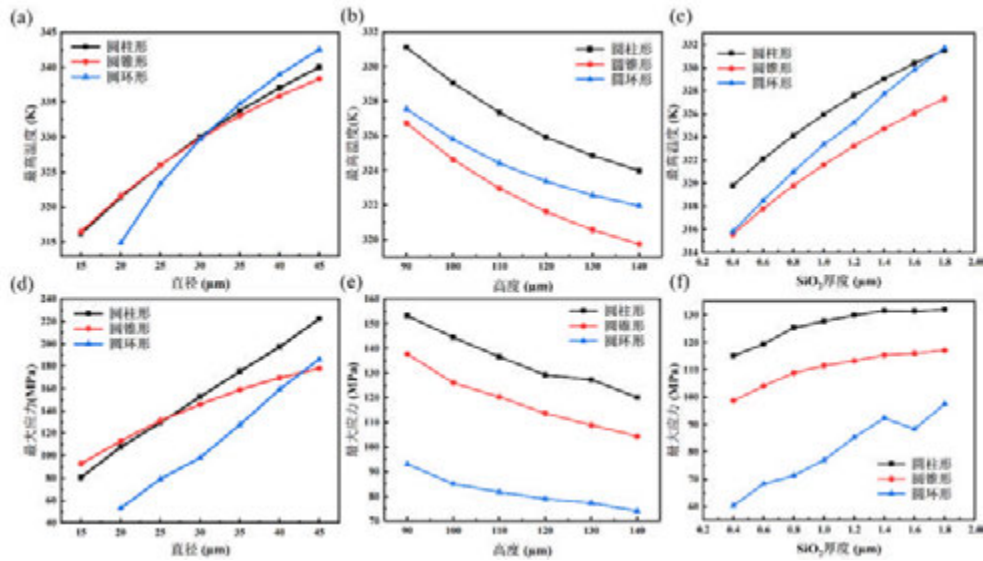


图6 TSV结构参数对其热力学性能的影响

3.2 基于正交试验对圆环形TSV的结构尺寸优化

根据3.1节，在三种TSV中，圆环形TSV的综合热力性能更优。因此本节通过正交试验对圆环形TSV的结构尺寸进行优化，即从所有可能的圆环形TSV结构参数组合中，选择出具有代表性的部分参数组合来建模并进行数值计算。这样能够以最少的试验次数获得影响圆环形TSV性能参数的所有信息，最终寻到最优水平的圆环形TSV结构尺寸。

本节选取影响圆环形TSV热力学性能的4个因素：高度、外径、 SiO_2 层厚度和中间介质材料，并分别选取4个水平，具体安排如错误!未找到引用源。表1所示。根据正交表的原理，采用四因素四水平正交表来安排正交试验，对圆环形TSV的高度、外径、 SiO_2 层厚度和中间介质材料进行修改，模型中其余结构参数保持不变，然后依次进行

电-热-结构耦合计算，表2给出了正交试验的结果。

表1 圆环形TSV结构参数因素水平表

因素 \ 水平	1	2	3	4
高度 (μm)	100	110	120	130
外径 (μm)	20	25	30	35
SiO ₂ 层厚度 (μm)	0.6	0.8	1	1.2
中介介质材料	Si	SiO ₂	BCB	Si ₃ N ₄

表2 正交试验结果

试验编号	试验因素				试验结果		
	高度 (μm)	外径 (μm)	SiO ₂ 层厚 度 (μm)	中介介质 材料	最高温度 (K)	最大应力 (MPa)	最大位移 (μm)
1	100	20	0.6	Si	309.220	45.371	0.0040371
2	100	25	0.8	SiO ₂	352.840	85.074	0.010409
3	100	30	1	BCB	408.790	133.170	0.057234
4	100	35	1.2	Si ₃ N ₄	338.990	139.750	0.025217
5	110	20	0.8	BCB	394.540	105.250	0.033748
6	110	25	0.6	Si ₃ N ₄	318.816	70.696	0.009695
7	110	30	1.2	Si	329.350	106.540	0.018243
8	110	35	1	SiO ₂	364.420	134.040	0.026438
9	120	20	1	Si ₃ N ₄	314.840	51.941	0.0051947
10	120	25	1.2	BCB	401.111	102.175	0.0454118
11	120	30	0.6	SiO ₂	355.026	95.495	0.0173658
12	120	35	0.8	Si	329.855	124.025	0.0250583
13	130	20	1.2	SiO ₂	344.849	59.477	0.0057415
14	130	25	1	Si	319.872	72.431	0.0113474
15	130	30	0.8	Si ₃ N ₄	326.533	92.590	0.01825
16	130	35	0.6	BCB	410.048	135.099	0.06787

本文采用极差分析法对正交试验的结果进行分析。极差值是特定因素在不同水平上的最大平均值与最小平均值的差值，反映了该因素在不同水平下的变化情况。因此，极差值越大，说明该因素对试验指标的影响程度越大，相反，如果极差值较小，则表示该因素对试验指标的影响程度较小。极差值 R 可以使用以下公式进行计算：

$$K_i = \frac{T_i}{r} \tag{7}$$

$$R = K_{min_{max}} \tag{8}$$

式中， i 为每个因素的水平编号， K_i 为该因素的第 i 参数对应的试验结果平均值， T_i 表示一个因素第 i 水平的试验结果之和， r 为一个因素同水平实验重复次数（本文的正交试验中 r 为 4）， R 为极差值， K_{max} 和 K_{min} 分别对应 K_i 的最大值和最小值。

利用以最高温度、最大应力为性能指标的极差分析结果，在圆环形 TSV 的四个结构因素中，影响圆环形 TSV 最高温度的因素主次顺序是：中介介质材料>直径> SiO₂ 层厚度>高度；影响其最大应力的因素主次顺序是：直径>中介介质材料> SiO₂ 层厚度>高度；而各因素的最优水平取决于该因素各个水平试验结果的平均值 K_i 的大小，当最高

温度越低、最大应力越小时 TSV 的性能越好。因此，每个因素中 $K_{\min}$ 所对应的水平为最优水平。以优化最高温度为目标，则最优结构为：高度 $120\mu\text{m}$ ，直径 $20\mu\text{m}$ ， SiO_2 层厚度 $0.6\mu\text{m}$ ，介质材料：Si；以优化最大应力为目标，则最优结构为：高度 $130\mu\text{m}$ ，直径 $20\mu\text{m}$ ， SiO_2 层厚度 $0.6\mu\text{m}$ ，介质材料：Si。

在得到的两组结构参数中，主要区别在于 TSV 的高度，高度对于最高温度和最大应力影响程度均是最低。且对于最高温度，高度为 $120\mu\text{m}$ 和 $130\mu\text{m}$ ， K_i 值较为接近。因此，经过综合考虑，最终优化后的圆环形 TSV 的结构参数为：高度 $130\mu\text{m}$ ，外径 $20\mu\text{m}$ ，内径 $16\mu\text{m}$ ， SiO_2 层厚度 $0.6\mu\text{m}$ ，中间介质材料为 Si。

3.3 单层TSV阵列的电-热-结构耦合分析

真实芯片中信号传输的 TSV 往往不是单独存在的，而是多个 TSV 以阵列的形式分布，从而导致 TSV 产生的热应力之间出现叠加。因此，在对单个 TSV 电-热-结构耦合分析的基础上，有必要对阵列分布下的 TSV 的电-热-结构进行分析。针对 TSV 阵列，我们将重点讨论阵列间距和阵列排布方式的影响。本节研究对象为 2×2 阵列，阵列中单个 TSV 的结构参数采用正交实验优化后的结果。模型的整体尺寸为 $100\times 100\times 130\mu\text{m}$ ，控制边界条件保持不变，每个 TSV 都施加相同的激励电压 0.03V 。阵列间距定义为任意两个 TSV 的中心之间的距离，间距分别选取为 25 、 30 、 35 、 $40\mu\text{m}$ 。

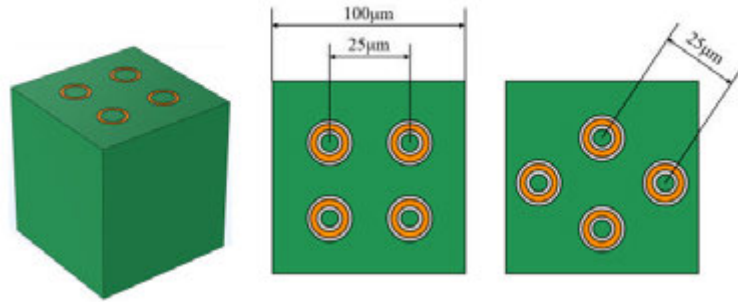


图7 圆环型TSV阵列几个模型：(a)模型示意图；(b)正方形排列；(c)菱形排列

以正方形排列为例，当间距为 $25\mu\text{m}$ 时，结果发现 TSV 阵列与单根 TSV 的温度和应力分布结果近似，都呈现随着高度增加温度不断升高的趋势，上表面达到最高温度，同时上下表面出现一定的变形，但阵列 TSV 出现明显的应力叠加现象。因此，我们选取通过 TSV 阵列中心截面和通过任一单列 TSV 的中心截面，观察应力叠加现象。图 8(a、d)为两种截面位置及其热应力分布。阵列中由于间距过近，形成了大面积的应力叠加区域。我们将 TSV 阵列和单列 TSV 的中心截面分成顶面、底面和中间表面，给出了热应力沿截线的分布趋势，如图 8(c)、(f)所示。在不同层截线上，应力在顶面叠加最为明显，应力最大。特别是在 $X=\pm 10\mu\text{m}$ 处，此处为两列 TSV 间距最小的位置，热应力达到 26MPa 。而底面截线整体应力水平较低，且基本不变。由图 8(f)所示，单列 TSV 中心截面不同高度的截线上，热应力同样呈对称分布。与图 8(c)不同的是， $X=0\mu\text{m}$ 处，顶面和中间面的应力叠加更为明显，最大应力达 40MPa 。

阵列间距对 TSV 阵列的性能具有直接影响，将影响到应力叠加区域的大小以及整体阵列的面积。图 9(a-d)为正方形排列下，中心间距改变时圆环型 TSV 阵列模型上表面的应力分布。从图中可以看出，与单个圆环形 TSV 相似，TSV 阵列的最大热应力依然集中于各个圆环形 TSV 的环形导体内圈交界处，但与正交化单个圆环形 TSV 的数据

相比，圆环形 TSV 阵列的最大应力要比单个圆环形 TSV 高 13MPa 左右。在中心间距为 $25\mu\text{m}$ 时，两个 TSV 之间的区域产生了明显的应力叠加，但随着中心间距增大，每个圆环形 TSV 所产生的应力场几乎是独立的、互不影响，最大应力略微减小但变化不明显。图 9(e-h)为菱形排列下，中心间距改变时圆环型 TSV 阵列模型上表面的应力分布。菱形分布阵列在改变 TSV 中心间距时，彼此间的夹角也同时发生了改变。TSV 之间产生的热应力可能存在相互抵消的作用。对比正方形排列和菱形排列发现，在间距较小时，菱形排列最大应力较小。同时菱形排列所占面积较小，可提高单位面积 TSV 的数量。但应力叠加规律随角度变化且存在加工困难的问题，因此对 TSV 阵列排列方式的选择需要综合考虑。

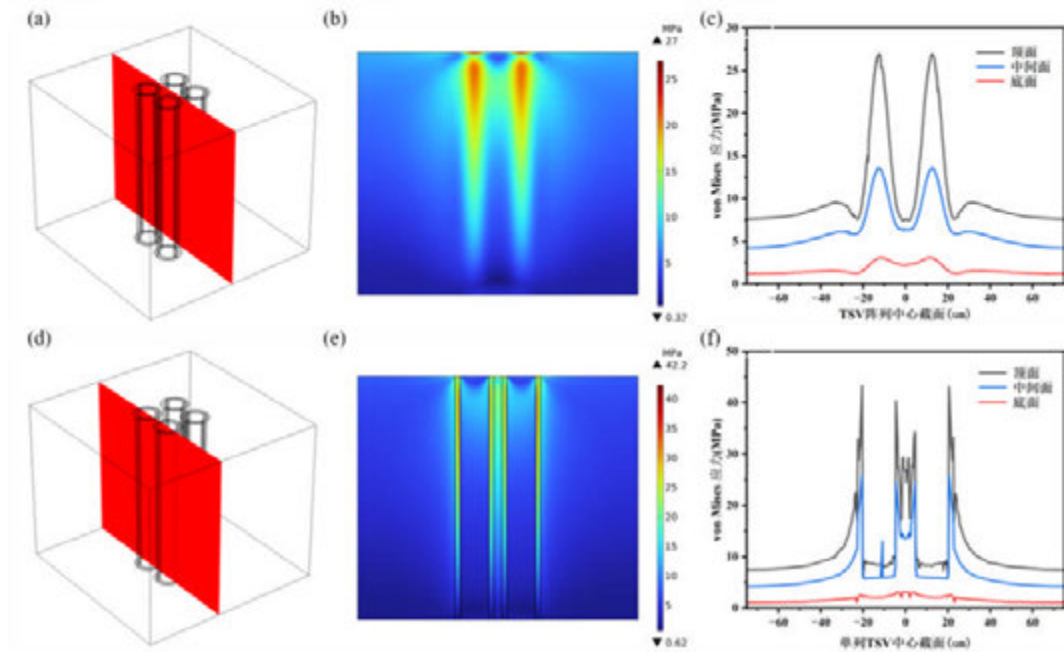


图8 不同截面热应力分布

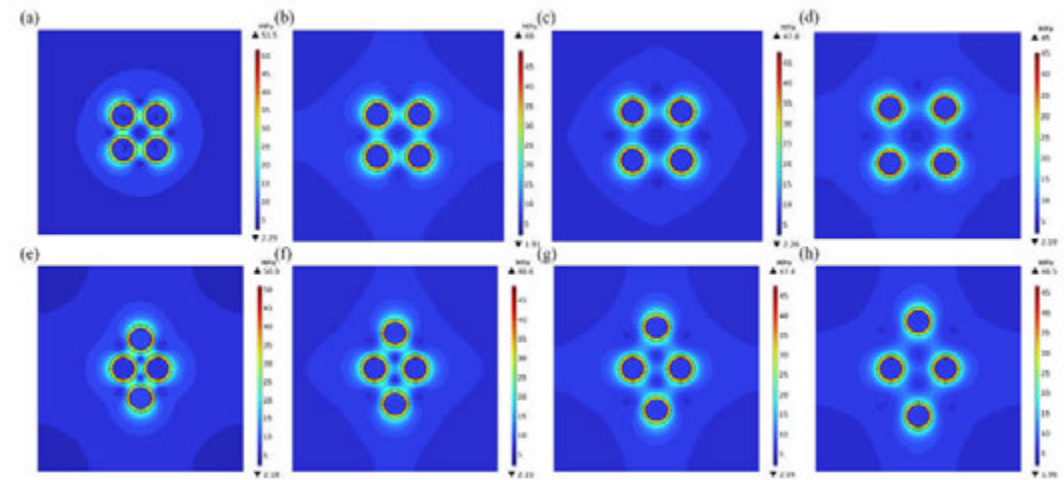


图9 不同间距TSV阵列顶面应力分布：(a-d)正方形排列，中心间距依次为25、30、35、 $40\mu\text{m}$ ；(e-h)菱形排列，中心间距依次为25、30、35、 $40\mu\text{m}$

4 结论

本文对单个圆柱形、圆锥形和圆环形 TSV 进行电-热-结构耦合分析,研究了不同直径、高度和 SiO_2 层厚度对其 TSV 最高温度和最大应力的影响。选择热力性能较好的圆环形 TSV, 并采用正交试验设计对其结构尺寸进行优化; 建立优化后的单层 TSV 阵列模型, 分析了不同排列方式和中心间距对 TSV 阵列性能的影响。得到了以下结论:

(1) 在三种 TSV 中, 热应力主要集中在 TSV 与硅衬底交界面的一定薄层内, 且从 TSV 边界沿径向向外应力越来越小。圆柱形和圆环形 TSV 具有一个峰值应力且位于 TSV 与硅衬底的交界处, 而圆环形 TSV 具有两个峰值应力, 分别位于内层绝缘层和硅衬底上。圆环型中介质层使 TSV 最大应力远离边界并显著降低了模型整体的应力水平。增加 TSV 的直径、降低 TSV 的高度以及增加 SiO_2 层厚度, 都会导致三种模型的最高温度和应力增大。

(2) 在圆环形 TSV 的直径、高度、 SiO_2 层厚度和中介质材料四个因素中, 影响圆环形 TSV 最高温度的因素主次顺序是: 介质材料>直径> SiO_2 层厚度>高度; 影响其最大应力的因素主次顺序是: 直径>介质材料> SiO_2 层厚度>高度; 采用正交试验设计优化后的圆环形 TSV 的结构参数为: 高度 $130\mu\text{m}$, 外径 $20\mu\text{m}$, 内径 $16\mu\text{m}$, SiO_2 层厚度 $0.6\mu\text{m}$, 中介质材料为 Si。

(3) 圆环形 TSV 阵列在中心间距较小时, 出现明显的应力叠加区域。但由于圆环型 TSV 整体应力水平较低, 在不同中心间距和排列方式下最大温度和最大应力均差别较小。所以为了呈现更好的性能, 可以考虑在不影响其可靠性的同时增大 TSV 的插入密度。

参考文献

- [1] Ding B, Zhang Z H, Gong L, et al. A novel thermal management scheme for 3D-IC chips with multi-cores and high power density[J]. Applied Thermal Engineering, 2020, 168: 114832.
- [2] Beyne E. The rise of the 3rd dimension for system intergration[A]. 2006 International Interconnect Technology Conference[C]. 2006: 1–5.
- [3] Salvi S S, Jain A. A Review of Recent Research on Heat Transfer in Three-Dimensional Integrated Circuits (3-D ICs)[J]. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2021, 11(5): 802–821.
- [4] Rao X, Song J, Tian Q, et al. A universal and efficient equivalent modeling method for thermal analysis of 3D ICs containing tapered TSVs[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2022, 136: 106161.
- [5] Sun P, Huang B-H, Li K, et al. Coupled Electrical-Thermal-Fluidic Multi-Physics Analysis Of TSV Pin Fin Microchannel In The 3D-Ic[J]. Journal of Electronic Packaging, 2023: 1–27.
- [6] De Wolf I, Croes K, Beyne E. Expected Failures in 3-D Technology and Related Failure Analysis Challenges[J]. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2018, 8(5): 711–718.
- [7] Zou Q, Kursun E, Xie Y. Thermomechanical Stress-Aware Management for 3-D IC Designs[J]. IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems, 2017, 25(9): 2678–2682.
- [8] Ryu S K, Lu K H, Jiang T, et al. Effect of Thermal Stresses on Carrier Mobility and Keep-Out Zone

- Around Through-Silicon Vias for 3-D Integration[J]. IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, 2012, 12(2): 255–262.
- [9] Wang Y, Zhang T, Feng C, et al. Multiphysics Coupling Analysis and Structural Optimization of High Density TSVs in Microsystems[A]. 2022 23rd International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)[C]. 2022: 1–6.
- [10] Wang Z, Ye G, Li X, et al. Thermal–Mechanical Performance Analysis and Structure Optimization of the TSV in 3-D IC[J]. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2021, 11(5): 822–831.
- [11] Huang C, Wu D, Wang Z. Thermal Reliability Tests of Air-Gap TSVs With Combined Air-SiO₂ Liners[J]. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2016, 6(5): 703–711.
- [12] Jeong I H, Eslami Majd A, Jung J P, et al. Electrical and Mechanical Analysis of Different TSV Geometries[J]. Metals, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020, 10(4): 467.
- [13] 丁英涛, 吴兆虎, 杨宝焱, 等. BCB 介质层同轴 TSV 的热力学仿真分析[J]. 北京理工大学学报, 2021, 41(1): 65–69.
- [14] Wang X P, Yin W Y, He S. Multiphysics Characterization of Transient Electrothermomechanical Responses of Through-Silicon Vias Applied With a Periodic Voltage Pulse[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2010, 57(6): 1382–1389.
- [15] Zhou J Y, Wang Z, Wei C, et al. Three-dimensional Simulation of Effects of Electro-Thermo-Mechanical Multi-physical Fields on Cu Protrusion and Performance of Micro-bump Joints in TSVs Based High Bandwidth Memory (HBM) Structures[A]. 2020 IEEE 70th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)[C]. Orlando, FL, USA: IEEE, 2020: 1659–1664.
- [16] He W, Yin E, Qiang L. Multiobjective Optimization for Heat Transfer Performance of Micro-Fins and Signal Integrity of Key Interconnect Technologies in 3-D Integrated Chips[J]. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2022, 12(8): 1339–1349.
- [17] Chai J, Dong G, Yang Y. Nonlinear Electrothermal Model for Investigating Transient Temperature Responses of a Through-Silicon Via Array Applied With Gaussian Pulses in 3-D IC[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2019, 66(2): 1032–1040.

Ag@Pt 核-壳纳米结构的热等离子激元效应

任志勇, 桑丽霞*

(北京工业大学传热强化与过程节能教育部重点实验室及传热与能源利用北京市重点实验室, 北京, 100124)

(Tel: 13717790779; Email: sanglixia@bjut.edu.cn)

摘要: 本文利用 COMSOL Multiphysics 软件构建了水中单金属 Ag 与 Ag@Pt 纳米颗粒的吸光和光热耦合模型, 通过有限元法计算其电场、光学截面和温升, 探究了不同核粒径和壳厚下 Ag@Pt 核壳纳米结构在不同波长光照射下的吸光与产热特性。结果显示, 随着 Ag 核粒径的增大, Ag@Pt 纳米颗粒吸收截面持续增大, Ag@Pt 纳米颗粒与单个 Ag 纳米颗粒的温升也持续增加; 当 Ag 粒径大于 40 nm 时 Ag@Pt 温升大于 Ag, 壳厚增加同样导致吸收截面增加, 但对其温度升高几乎没有影响。

关键词: Ag@Pt 核壳纳米结构; 吸收截面; 温升; 热等离子激元效应

0 前言

当电子的振荡频率与入射光的频率一致时, 引起金属纳米颗粒中电子的集体振荡并且不具有传输特性的现象被称为局域表面等离子体共振 (Local Surface Plasmon Resonance, LSPR) 效应^{错误!未找到引用源。}, 光可以被捕获并定位在金属纳米颗粒上, 从而增强对光的吸收^[1,3]。在金属纳米颗粒的表面, 表面等离子体波与入射光的电磁波共振, 等离子体通过朗道阻尼衰减为激发的电子, 并被捕获在金属纳米粒子表面, 这些高能电子通过非辐射衰减使得能量在纳米结构内以热量的形式直接消散, 这种热化导致等离子体纳米结构在 LSPR 条件下直接加热的过程被称为热等离子激元效应。因其在相同的光照条件下, 微纳结构中热等离子激元效应产生的热量可达体材料的几十到上千倍, 从而在纳米尺度实现极高的温度梯度, 可作为高效且具有高度局域性的热源并可由光远程灵活地控制。因此其在纳米尺度上对系统进行热控制的特性引起人们的兴趣, 已经广泛应用于生物医学^[4]、药物递送^[5]、光热成像^[6]、太阳能利用^[7]、热敏器件集成^[8,9]和催化^[10,11]等领域。

自等离子激元共振效应发现以来, 金和银纳米颗粒由于其突出的光热特性、化学稳定性及生物惰性等, 长期以来一直占据研究领域的主导地位。人们可以方便的通过调控纳米粒子的形态、尺寸等参数实现对热等离子激元的调节, 单金属纳米颗粒的性质已被广泛研究。对于单个的金属纳米颗粒, 依靠尺寸调节共振波长有很大的局限性, 之前研究中发现对于尺寸为 5 nm 的金纳米粒子, 在 530 nm 的波长处激发等离子体共振, 随着尺寸增加到 100 nm, 共振波长仅偏移 25 nm^[12]。由于两种不同于单个金属的金属电子态之间的组合相互作用, 双金属纳米颗粒产生了一些独特的物理化学和表面特征^[13-15]。而对于核-壳纳米结构, 可以通过控制核和壳的尺寸在宽波长范围内调节共振特性, 核-壳纳米颗粒的等离子体共振频率是其核尺寸的函数, 壳层厚度也显著影响等离子激元效应, 因此双金属核壳是一种很有前途的纳米结构, Haldar 等人^[16]合成了具有不同核径的 Au@Ag 双金属核壳纳米粒子, 随着 Au 核的增大等离子体峰红移。Li 等人^[17]合成的 Au@Ag 纳米梭, 相比单金属吸收蓝移增强, 并且 Au@Ag 纳米梭比单个 Au 纳米棒具有更强的局

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 52176174)

域电场增强。为了满足更多的应用需求，已经有研究将等离子活性金属（例如 Ag 或 Au）和催化活性金属（如 Pd 或 Pt）结合起来，Marek 等人^[18]通过将 Pt 包覆 Au 纳米棒进行实验和边界元法计算光谱对比，详细分析了不同形貌的 Au@Pt 纳米棒的光学性质，发现了光学吸收的增加并伴随共振峰的红移，催化效率加快。Zhang 等人^[19]通过种子介导的方法合成 Au@Pd 纳米棒，发现其光学响应是由内核和外壳共同决定的，在适当的壳层厚度下，Au@Pd 纳米棒在可见光和近红外区域表现出清晰的共振峰，并且它们对光学响应的灵敏度高于相应的金芯。Gao 等人^[20]实验合成了双金属 Ag@Pt 空心纳米粒子，发现该结构在紫外和可见光谱区域等离子共振峰灵活的光学可调谐性。目前对于等离子体金属与具有催化活性的非等离子体金属结合的核壳纳米结构研究集中在光学性质方面，而纳米结构吸收光后能量将会转化为热量，对其光热性质的研究还很少^[21]，因此本文研究了此类复合结构光学性质和光热性质的影响因素。

本文基于有限元算法的 COMSOL Multiphysics 软件，构建了不同 Ag 核粒径（10-60 nm）和不同 Pt 壳层厚度（1-9 nm）的电磁波-频域模型和传热模型，探究核粒径大小以及壳层厚度对 Ag@Pt 纳米结构的吸光性能与温度分布的影响规律，为热等离子体微纳结构的设计及优化提供理论指导。

1. 模拟方法

1.1 光学模型的构建

本文采用基于有限元法的多物理场软件 COMSOL Multiphysics（5.6 版本），在波动光学模块中构建电磁波-频域物理场模型研究纳米颗粒的光学性质。为了模拟无限域的情况以及吸收模拟区域中不必要的反射和反射光引起的干涉，在物理域的周围设置了完美匹配层 PML。构建核径不同的 Ag@Pt 核壳球形纳米粒子和相同尺寸的 Ag 纳米粒子对光学性质进行比较，介质材料为水，入射光设置为沿 z 方向传播 x 方向偏振，初始电场 E_0 在 x 方向上，大小为 1 V m^{-2} 。

在波动光学模块中，局域表面等离子共振（LSPR）可以使用麦克斯韦方程来描述，麦克斯韦方程表示为电场的波动方程：

$$\nabla \times \mu_r^{-1}(\nabla \times E) - k_0^2 \varepsilon E = 0 \quad (1)$$

其中 μ_r 是颗粒的相对渗透率， E 是电场， k_0 是波矢量， ε 是包含实部和虚部的金属的相对介电常数。通过参数扫描和频域研究，分析不同尺寸粒子在不同波长平面波下的吸收、散射、消光特性，金属的介电常数是从文献^[22]中获得的。

平面波照射纳米颗粒的吸收截面 σ_{abs} 表达式为：

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{P_{\text{abs}}}{I_{\text{in}}} \quad (2)$$

与吸收截面类似，散射截面 σ_{sca} 定义为：

$$\sigma_{\text{sca}} = \frac{P_{\text{sca}}}{I_{\text{in}}} \quad (3)$$

消光截面 σ_{ext} 为吸收截面和散射截面的总和，即：

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{sca}} \quad (4)$$

其中 P_{abs} 是纳米颗粒的总吸收功率， P_{sca} 是纳米颗粒的总散射功率， I_{in} 是入射光强度。

1.2 光热模型的构建

利用 COMSOL 5.6 中的波动光学模块与传热模块耦合研究了纳米颗粒的光热性质，

纳米粒子的设置与光学模块设置相同，入射光运用端口条件沿 z 轴方向传播，波长设置为 390 nm，其他边界均为散射边界条件，入射功率设置为 $10^6 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ，边界设定为热绝缘，求解器设置为稳态。最后，处理数据并绘制相应温度分布图。Baffou 等人^[23]提供了一个数值工具来定量地探索暴露在外部照明下球形等离子体纳米粒子的温度分布：

$$\nabla[k(r)\nabla T(r)] = -q(r) \quad (5)$$

可求解出单纳米粒子温度升高表达式如下：

$$\Delta T_{\text{NP}} = \frac{\sigma_{\text{abs}} I}{4\pi R k_{\text{water}}} = \frac{Q}{4\pi R k_{\text{water}}} \quad (6)$$

其中 R 为纳米颗粒的半径， Q 为金属纳米颗粒的总产热功率，也即总能量可以通过将其在整个颗粒上做体积分得到，并且纳米结构内部的产热功率与吸收截面成正比：

$$Q = \sigma_{\text{abs}} I = \frac{k}{\epsilon_0 |E_0|^2} \int_{\text{NP}} \text{Im}(\epsilon_w) |E(r)|^2 dr = \int_{\text{NP}} q(r) dr \quad (7)$$

其中 k 为周围介质（水）的热导率， $\text{Im}(\epsilon_w)$ 表示纳米颗粒介电常数的虚部， $q(r)$ 为纳米颗粒的热功率密度。

1.3 模型验证

对于有限元数值模拟，需要确定计算所用网格数量与获得结果之间的无关联性，即要进行网格无关性验证。在 COMSOL 软件中，可以针对不同区域，基于物理场对上述建立的三维几何模型予以网格化剖分。为进行网格无关性验证，选取 20 nm 单 Ag@Pt 纳米粒子模型作为对象，构建了较粗化、粗化、常规、细化、较细化和超细化六种网格划分类型。具体的模型的不同网格划分方式及对应结果如表 1 所示。可以发现，超细化划分的网格数远远大于其他三种网格类型，导致该构型的计算量也成倍增加。

表 1 模型的网格无关性验证

网格划分	单元大小	网格单元数	最大相对电场 $ E/E_0 $	相对变化率%
方式 1	较粗化	9114	4.98	5.3
方式 2	粗化	10470	4.88	3.2
方式 3	常规	13646	4.80	1.5
方式 4	细化	17697	4.71	0.42
方式 5	较细化	20490	4.70	0.63
方式 6	超细化	24484	4.73	/

对多种不同网格划分程度下 Ag@Pt 纳米粒子的电场分布进行模拟计算，计算的最大电场相对值如表 1 所示，随着网格划分由较粗化到超细化，纳米粒子的电场最大值大致呈逐渐减小的趋势。其中细化和较细化所得的电场分布与超细化最为接近，相对变化率很小。而较粗化和粗化网格的电场偏差较大，甚至超过 5%。综上分析，细化的网格划分方式相比另外三种网格方案具有适中的网格疏密程度、较小的误差以及较低的计算量。因此，在后续的模拟仿真中均选取细化的物理场网格划分方案。同时，计算了 30 nm 银的吸收截面与文献^[24]中结果进行对比如图 1 所示，发现结果趋势基本相同，证明了本文模型的正确性。

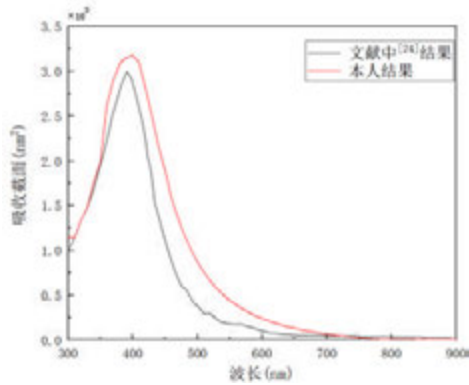


图 1 半径 30 nm 银粒子吸收截面与文献^[24]结果对比

2 结果与讨论

2.1 纳米颗粒的光学性质

2.1.1 核的粒径对光学性质的影响

利用时域有限差分法计算了不同核粒径（10-60 nm），壳层厚度为 2 nm 的 Ag@Pt 纳米颗粒的光学性质，作为比较，计算了与双金属纳米结构类似、粒径相同的纯金属 Ag 纳米颗粒的光学性质，计算的吸收、散射、消光截面如图 2 所示。对于 Ag@Pt 纳米颗粒，吸收截面与散射截面都随着核粒径的增大而增大，并且共振峰也随之红移，由于消光截面是吸收截面与散射截面之和，因此消光截面随粒径增加有相同的趋势。对于 Ag 纳米颗粒，随着粒径的增大，吸收截面增大，在 50 nm 达到最大值，之后吸收截面开始减小，共振峰有略微红移。共振峰发生红移是因为当电磁波与纳米颗粒相互作用时，会导致传导电子与入射光相同的频率振荡，当颗粒增大时，将电子拉回来的库仑力减小，恢复力也减小，振动频率降低，导致共振峰红移；另外粒径的增大会导致表面非线性折射率增加，这也会导致共振峰的红移。

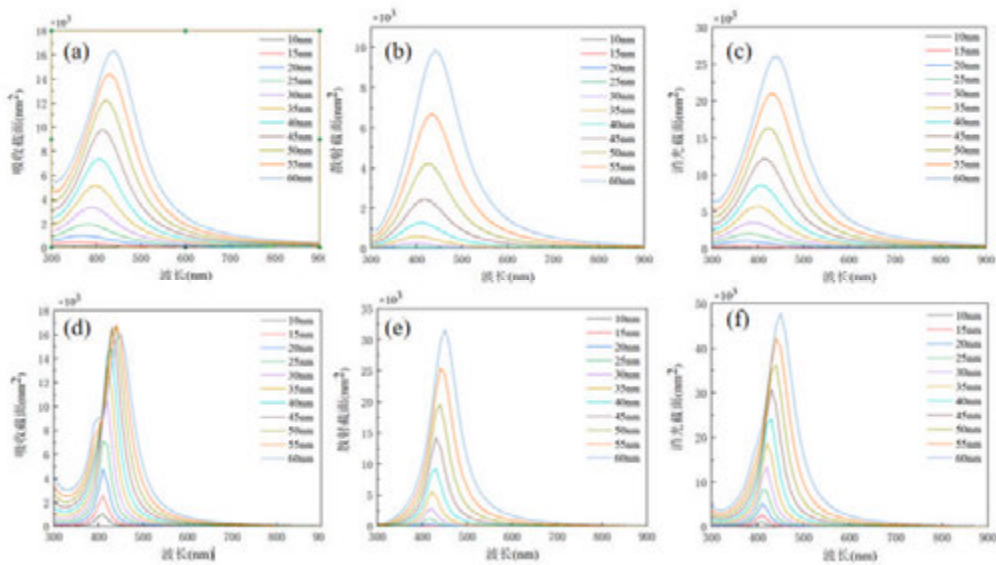


图 2 不同核径 Ag@Pt 纳米颗粒的吸收截面(a)、散射截面(b)、消光截面(c)和不同粒径 Ag 纳米颗粒的吸收截面(d)、散射截面(e)、消光截面(f)

2.1.2 壳层厚度对光学性质的影响

壳层的厚度也是影响纳米结构光学性质的一个重要参数，图 3 所示为计算的核粒径为 20 nm，壳层厚度为 1 nm、3 nm、5 nm、7 nm、9 nm 的 Ag@Pt 纳米颗粒的吸收、散射、消光截面，可以看出，壳层厚度对 Ag@Pt 核壳纳米结构的 LSPR 有显著的影响。当壳层厚度为 1 nm 时，核 Ag 的共振峰（390 nm）处于主导地位，随着壳厚的增加，这相当于增大了纳米颗粒的体积，吸收、散射、消光截面的整体变化与上述分析一致，随着壳厚的增加而增加，与上述粒径增大共振峰位置红移不同的是，其共振峰位置发生蓝移，说明 Pt 壳对于 Ag@Pt 纳米颗粒光学性能的影响大于粒径增大对 Ag@Pt 纳米颗粒光学性能的影响，Pt 壳厚度增加导致 Ag@Pt 纳米颗粒消光曲线的形状更趋向于纯金属 Pt 纳米颗粒，因此造成共振峰蓝移的原因一方面可能是因为 Pt 壳层厚度增加，Pt 材料的影响越来越大，屏蔽了 Ag 的 LSPR 效应，使得其消光光谱趋向于 Pt 纳米颗粒，另一方面是因为 Ag 核和 Pt 壳层与入射光之间的相互作用，Ag 核中发生 LSPR 效应产生的能量转移到 Pt 壳层中。

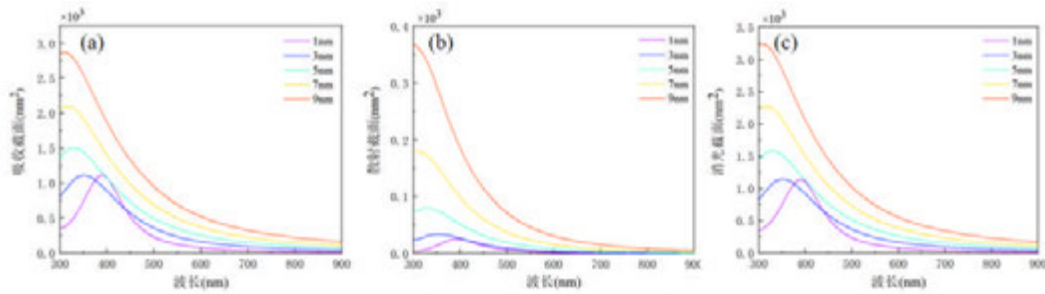


图 3 不同壳厚 Ag@Pt 纳米颗粒吸收截面(a)、散射截面(b)、消光截面(c)

2.2 Ag@Pt 纳米颗粒的光热特性

2.2.1 核芯粒径大小对温升的影响

在对 Ag@Pt 纳米粒子光学性质研究的基础上，研究了在水中 Ag 不同尺寸（10-40 nm）和 Pt 壳厚为 2 nm 的双金属纳米颗粒以及相同粒径纯金属 Ag 纳米颗粒的温度分布，如图 4 所示。由于金属纳米粒子和水的导热系数相差过大，因此不论是 Ag 还是 Ag@Pt 纳米粒子内部温度分布是均匀的，而粒子外部的温度随着距离颗粒越远，温度递减直到与环境温度一致，这与上述理论模型描述是一致的。图 4 中还可以看到，对于 Ag 纳米颗粒，尺寸为 10 nm 时温升为 3 K，粒径为 40 nm 时的温升为 15 K，即纳米粒子的温升随着粒径的增大而增大。对于 Ag@Pt 纳米颗粒，随着粒径的增大温升趋势与纯金属 Ag 类似，随着核粒径尺寸从 10 nm 增大到 40 nm，Ag@Pt 纳米颗粒的温升逐渐增大。核为 10 nm 时 Ag@Pt 的温升只有 1 K，核为 40 nm 时 Ag@Pt 温升达到了 19 K，大于 40 nm 纯金属 Ag 的温升，证明了核尺寸对热等离子激元效应的敏感性，温升随尺寸变化的趋势与上述吸收光谱的趋势是一致的。根据等式（7）可知，纳米粒子的产热性能不仅与 LSPR 激发的电场强度相关，而且与纳米颗粒的尺寸直接相关。

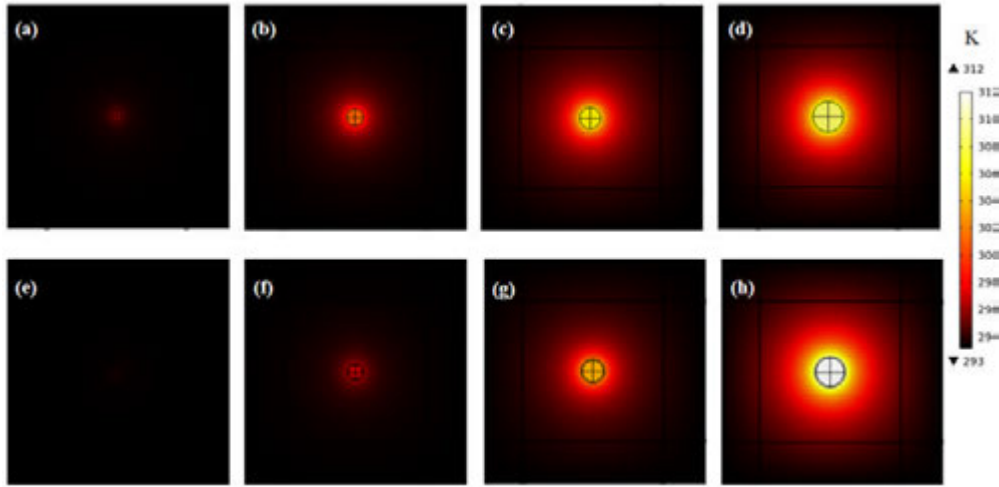


图 4 10 nm(a)、20 nm(b)、30 nm(c)、40 nm(d)Ag 的温升分布和壳厚 2 nm 核径为 10 nm(e)、20 nm(f)、30 nm(g)、40 nm(h)Ag@Pt 的温升分布

如图 5 所示随着核粒径的增大，电场强度明显增加，分别为 $2.3 \times 10^6 \text{ V m}^{-1}$ 、 $2.7 \times 10^6 \text{ V m}^{-1}$ 、 $3.1 \times 10^6 \text{ V m}^{-1}$ 、 $3.2 \times 10^6 \text{ V m}^{-1}$ ，即使在 30 nm 与 40 nm 时 Ag@Pt 的电场强度大小相差不大，由等式 (7) 可知对热量计算时需要对纳米结构进行体积分运算，因此体积大的颗粒产热更强，这解释了 Ag@Pt 纳米颗粒温升随着核径的增大而增大的现象。

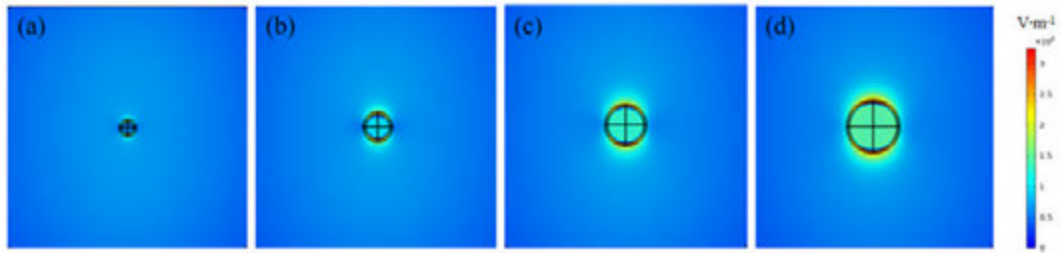


图 5 壳厚 2 nm 核径为 10 nm(a)、20 nm(b)、30 nm(c)、40 nm(d)Ag@Pt 纳米颗粒电场分布图

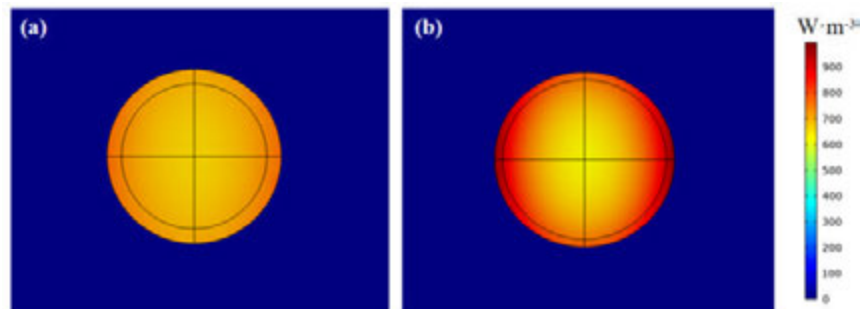


图 6 粒径为 20 nmAg(a)、40 nmAg(b)Ag 的纳米颗粒功率密度分布

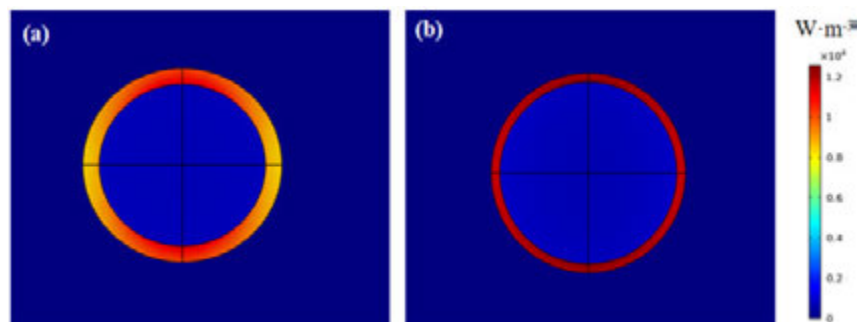


图 7 壳厚为 2 nm 核径为 20 nm(a)、40 nm(b)Ag@Pt 纳米颗粒功率密度分布

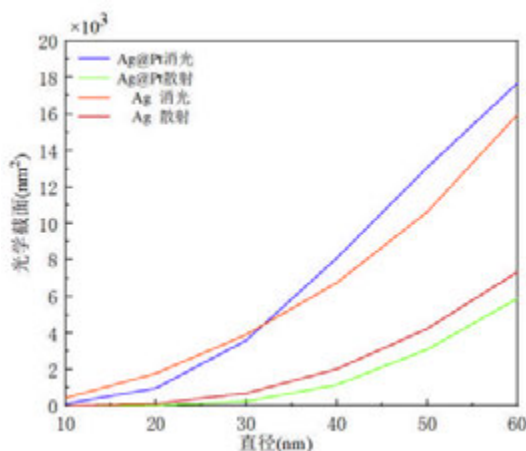


图 8 Ag@Pt、Ag 纳米颗粒散射、消光截面随直径变化图

比较纯金属 Ag 与 Ag@Pt 纳米颗粒的温升图发现，粒径为 10-30 nm 范围内 Ag 纳米颗粒的温升大于 Ag@Pt 纳米颗粒，当粒径增大到 40 nm 时，Ag@Pt 纳米颗粒的温升大于纯金属，为此绘制了分别计算了两种结构在 20 nm 与 40 nm 时的功率密度分布图，如图 6 和 7 所示，对于金属 Ag 随着粒径的增大，由于外部的 Ag 对于内部的 Ag 有一定的屏蔽作用导致内部功率分布不均匀，而 Pt 壳层的加入虽然对内部的银也有屏蔽作用，但图 7 显示 Pt 壳层中的吸收能量远大于 Ag 中的能量，由于 Pt 是非等离激元金属，因此可以说明是 Ag 中的能量转移到 Pt 壳层中，且能量传递过程更趋向于 Ag 核芯内部向外传递。同时计算了两种结构的散射与消光随粒径的变化如图 8 所示，可以看到随着粒径的增大，单金属 Ag 的散射占消光的比例大于 Ag@Pt 纳米颗粒，这说明粒径增大时对于单金属 Ag 通过散射消耗的能量增大，吸收的能量比例减少，这也解释了在粒径大于 40 nm 时 Ag@Pt 纳米颗粒的温升大于纯金属 Ag 的现象。

2.2.2 壳层厚度对温升的影响

图 9 为在水中 Ag 核粒径为 20 nm, 铂壳层厚度分别为 1 nm、3 nm、5 nm、7 nm 和 9 nm 的 Ag@Pt 纳米颗粒的温升图。可以看到随着非等离子体壳层厚度的增加不会导致纳米颗粒内部温度的均匀性，壳层厚度变化时 Ag@Pt 纳米颗粒的温升变化不明显，说明壳层厚度对该结构的热等离激元效应无显著影响，这与上述研究的吸收光谱趋势不同。随着壳层厚度的增加，纳米颗粒的体积增加，同时由于铂壳层对银的 LSPR 有屏蔽作用，壳层越厚屏蔽作用越大，因此，随着壳厚的增加，纳米颗粒的电场强度是减小的，如图 10 所示，计算的电场分别为 $3.7 \times 10^6 \text{ V m}^{-1}$ 、 $2.65 \times 10^6 \text{ V m}^{-1}$ 、 $2.5 \times 10^6 \text{ V m}^{-1}$ 、 $2.45 \times 10^6 \text{ V m}^{-1}$

m^{-1} 、 $2.43 \times 10^6 \text{ V m}^{-1}$ 。在电场强度与尺寸的综合作用下，导致其产热能力几乎没有改变。

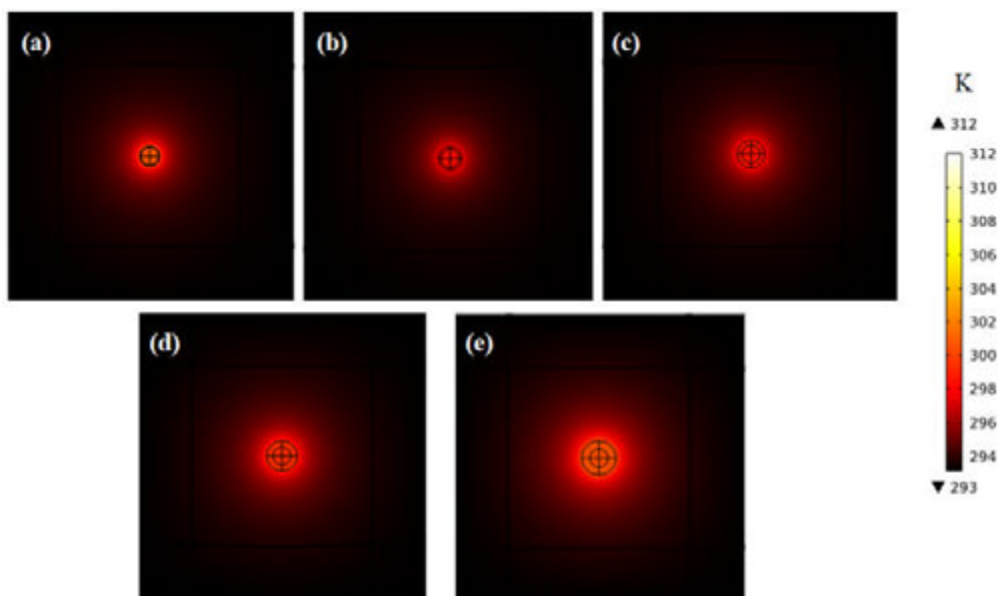


图9 核径为 20 nm 壳厚为 1 nm(a)、3 nm(b)、5 nm(c)、7 nm(d)、9 nm(e)Ag@Pt 纳米颗粒的温升分布

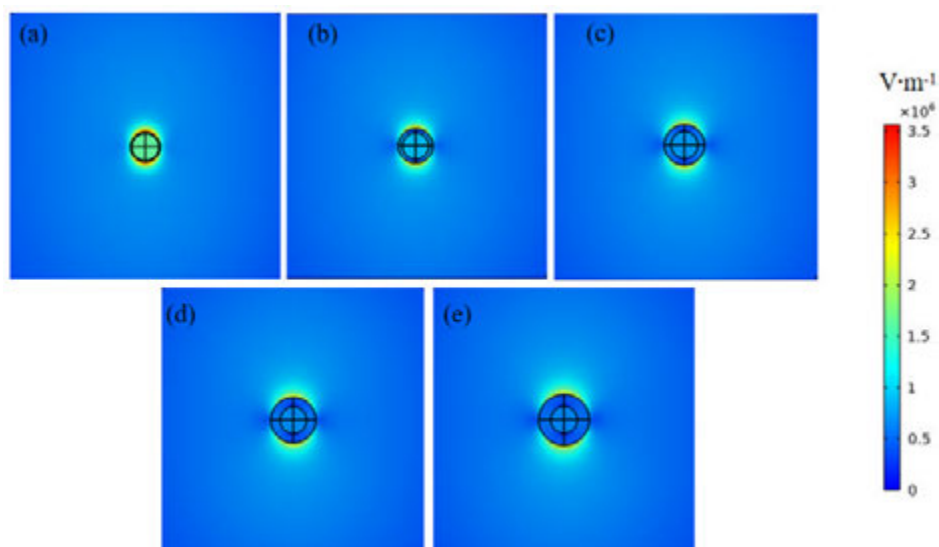


图10 核径 20 nm 壳厚为不同壳厚 1 nm(a)、3 nm(b)、5 nm(c)、7 nm(d)、9 nm(e)Ag@Pt 纳米颗粒电场分布图

3 结论

本文采用基于有限元法的多物理场软件 COMSOL Multiphysics，在波动光学模块中构建电磁波-频域物理场模型，并耦合传热模块中构建多物理场模型，通过调节核壳粒子核芯粒径与壳层厚度，探究了 Ag@Pt 核壳纳米颗粒的光学性质与光热性能的变化规律，主要得到以下结论：

(1) 随核粒径的增大，Ag 纳米颗粒吸收截面先增大后减小，直径为 40 nm 时达到最佳，而 Ag@Pt 核壳纳米颗粒的吸收、散射、消光截面随着粒径增大而增大，共振峰会

发生红移。Pt 厚度对纳米颗粒光学性质影响显著,随着壳厚增大,吸收、散射、消光截面随之增大,共振峰蓝移,消光形状逐渐趋向于纯 Pt 纳米颗粒。

(2) 单金属 Ag 与 Ag@Pt 核壳纳米颗粒稳态温度都随着粒径增大而增大,尺寸较小时 (10-30 nm), 单金属银的温度升高大于 Ag@Pt 纳米颗粒,当粒径达到 40 nm 时, Ag@Pt 纳米颗粒稳态温度升高 19 K, 大于单金属 Ag 纳米颗粒 15 K 的温度升高值。与光学性质的趋势不同,壳层厚度对 Ag@Pt 纳米颗粒的温升影响不大,这是由于外壳的屏蔽作用与体积增大的综合作用导致。

参考文献

- [1] Nivedha S, Babu P, Senthilnathan K. Surface plasmon resonance[J]. Current Science, 2018,115(1): 56-63.
- [2] Jimin, Yao, An-Phong, et al. Nanostructured plasmonic materials: functional nanostructured plasmonic materials[J]. Advanced Materials, 2010, 22(10): 1102-1110.
- [3] Hu Y, Fleming R, Drezek R. Optical properties of gold-silica-gold multilayer nanoshells[J]. Optics Express, 2008,16(24): 19579-19591.
- [4] Gobin, André M, Lee M H, et al. Near-infrared resonant nanoshells for combined optical imaging and photothermal cancer therapy[J]. Nano Letters, 2007, 7(7): 1929-1934.
- [5] Ghosh P, Han G, De M, et al. Gold nanoparticles in delivery applications[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2008, 60(11): 1307-1315.
- [6] Baffou G, Kreuzer M, Kulzer F, et al. Temperature mapping near plasmonic nanostructures using fluorescence polarization anisotropy[J]. Optics Express, 2009,17(5): 3291-3298.
- [7] Gómez-Villarejo R, Martín E, Navas J, et al. Ag-based nanofluidic system to enhance heat transfer fluids for concentrating solar power: nano-level insights[J]. Applied Energy, 2017,194: 19-29.
- [8] Tsao S H, Wan D, Lai Y S, et al. White-light-induced collective heating of gold nanocomposite/bombyx mori silk thin films with ultrahigh broadband absorbance[J]. ACS Nano, 2015, 9(12): 12045-12059.
- [9] Kosuga A, Yamamoto Y, Miyai M, et al. A high performance photothermal film with spherical shell-type metallic nanocomposites for solar thermoelectric conversion[J]. Nanoscale, 2015, 7(17): 7580-7584.
- [10] Bi J, Gao P, Wang B, et al. Intrinsic insight on localized surface plasmon resonance enhanced methanol electro-oxidation over a Au@AgPt hollow urchin-like nanostructure[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(14): 6638-6646.
- [11] Kumar A, Choudhary P, Kumar K, et al. Plasmon induced hot electron generation in two dimensional carbonaceous nanosheets decorated with Au nanostars: enhanced photocatalytic activity under visible light[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2021, 5(3): 1448-1467.
- [12] Li Q, Zhang W, Zhao D, et al. Photothermal enhancement in core-shell structured plasmonic nanoparticles[J]. Plasmonics, 2014,9(3):623-630.
- [13] Huang J, Vongehr S, Tang S, et al. Ag dendrite-based Au/Ag bimetallic nanostructures with strongly enhanced catalytic activity. Langmuir, 2009,25(19), 11890-11896.
- [14] Mizukoshi Y, Fujimoto T, Nagata Y, et al. Characterization and catalytic activity of core-shell structured gold/palladium bimetallic nanoparticles synthesized by the sonochemical method. ChemInform, 2000,31(43): 6028-6032.
- [15] Nishida N, Shiraishi Y, Kobayashi S, et al. Fabrication of liquid crystal sol containing capped Ag-Pd

- bimetallic nanoparticles and their electro-optic properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(51): 20284-20290.
- [16] Haldar K K, Kundu S, Patra A .Core-size-dependent catalytic properties of bimetallic Au/Ag core-shell nanoparticles[J].*Acs Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(24): 21946-21953.
- [17] Li M, Zhang Z S, Zhang X,et al.Optical properties of Au/Ag core/shell nanoshuttles[J].*Optics Express*, 2008, 16(18): 14288-14293.
- [18] Grzelczak M, Jorge Pérez-Juste, Abajo F J G D ,et al.Optical properties of platinum-coated gold nanorods[J].*The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(17): 6183-6188.
- [19] Zhang K, Xiang Y, Wu X,et al.Enhanced optical responses of Au@Pd core/shell nanobars.[J].*Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2009, 25(2): 1162-1168.
- [20] Gao J, Ren X, Chen D,et al.Bimetallic Ag-Pt hollow nanoparticles: synthesis and tunable surface plasmon resonance[J].*Scripta Materialia*, 2007, 57(8): 687-690.
- [21] Baffou G, Quidant R. Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(2): 171-187.
- [22] Werner W , Glantschnig K , Ambrosch-Draxl C . Optical constants and inelastic electron-scattering data for 17 elemental metals[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2009, 38(4): 1013-1092.
- [23] Baffou G., Quidant R., García de Abajo F. Nanoscale control of optical heating in complex plasmonic systems[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2): 709-716.
- [24] Hong W., Lan J, Li H, Yan Z,et al. Towards an understanding of the localized surface plasmon resonance decay pathways in bimetallic core – shell nanoparticles. *Optics and Laser Technology*, 2022, 146: 107565.

单向阀微脉动热管启动与传热性能研究

迭恺, 王皓琛, 赵培尧, 郝婷婷*, 温荣福, 马学虎

(大连理工大学化工学院化学工程系, 大连 116024)

(Email: haotingting224@dlut.edu.cn)

摘要: 本文提出一种单向阀微脉动热管, 微脉动热管启动过程分为两个阶段: 导热过程和流动过程。单向阀结构能加速流型转变, 实现管内快速振荡流动。相比等径微脉动热管, 单向阀微脉动热管启动壁温降低约 3.25 °C, 启动时间由 274 s 缩短至 105 s。在稳定运行阶段, 单向阀结构规整流动方向, 实现单向脉动流动, 减小工质在热管内振荡撞击造成的动量耗散, 显著提高液弹流速, 单向阀微脉动热管启动的初始热阻最低能降低 28%, 相比等径微脉动热管传热热阻降低了 35%。

关键词: 微脉动热管; 单向阀; 快速启动; 数值模拟; 传热性能

0 前言

移动设备尤其是其中的电子芯片、微元件能耗明显增大, 因此如何有效地移除电子元件与设备所产生的废热和解决温度排散控制的问题, 成为现阶段研究散热装置的重点^[1]。目前, 散热器常用的冷却方式有空气自然对流、强制对流、液冷、池沸腾、喷雾冷却、微通道散热器等, 它们体积大, 需要外部动力输入而且不方便携带, 无法满足移动设备微小区域高效散热的需求^[2]。

微脉动热管是一种高效相变冷却传热传质设备, 因其无吸液芯、结构简单、适应性强、传热性能优良的特点, 被广泛应用于空间站等无重力微小区域散热。微脉动热管主要依靠蒸发段与冷凝段之间的蒸汽压差推动管内液弹振荡, 从而实现热量的传递。然而移动设备芯片发热面积小、热点集中且加热功率较低, 导致微脉动热管难以启动和容易振荡停滞, 出现“飞温”问题, 传热效率显著下降^[3]。

微脉动热管主要通过两相流动的振荡实现传热的, 其传热性能随工作流体循环流动而逐渐提高, 而单向阀(也称止回阀)则可以使流体在其中一个方向上具有较小的阻力, 能调控流动方向。Bhuwakietkumjohn 提出了一种浮球式单向阀^[4], 它由四部分组成: 球、壳体、锥形阀座和球塞。当工质逆向流动时, 流过的液体推动浮球堵塞进口, 而当液体正向流过单向阀时, 浮球打开, 实现单向流动。但浮球止回阀本质上是一个移动部件, 并且很难集成和小型化。Thompson 等^[5]人首先将特斯拉阀(Tesla)应用到脉动热管上, 并利用中子射线技术可视化。可视化结果表明, 由于循环流将更多的液体泵送到蒸发段, 减少了流动逆转的发生, 增加流动稳定性和热量利用率。传热实验表明, 相比普通脉动热管, Tesla 单向阀脉动热管的传热热阻能降低 15~25%。Vries 等^[6]利用层流单向流动考察单向阀结构的二向性, 正向流动阻力明显低于逆向流动, 当正向流动时, Tesla 阀主管道内通过 85% 的工质, 逆向流动的仅为 55%, 他们设计的四重 Tesla 阀脉动热管能降低 14% 的传热热阻。

本文提出一种特殊的单向阀几何结构, 对单向阀结构进行工业优化圆整后将其安装在微脉动热管的冷凝段处, 通过可视化与传热实验研究单向阀结构微脉动热管传热性能。单向阀在结构上可以对汽液两相流动进行整流, 防止液体堆积造成蒸发段回液量少能有效改善微脉动热管在“热隔离”背景下出现的启动困难和运行期间的“振荡停滞”问题, 实现管内工质的单向循环脉动流动, 有效提高其传热性能。

基金项目: (国家自然科学基金 (No. 51836002)、大连理工大学基本科研业务费 DUT22QN225)

1 实验系统

1.1 实验系统搭建及数据处理

微脉动热管实验系统主要由加热系统、冷却系统、温度采集系统、微脉动热管以及可视化图像采集系统这五个部分组成,如图 1 (a) 所示。加热系统由陶瓷垫加热片通入直流电源进行供电发热,实验中通过调整输出电压和电流,以改变陶瓷电加热片的加热功率。冷却系统由低温循环水浴机和铝制冷却块构成。低温循环水浴与冷却块连通,冷却水由冷却块背部左下侧进入、右上侧流出,将冷却温度控制在 10°C 。数据采集系统主要是测量壁面温度,以评估脉动热管的传热性能。为此,使用了四根 T 型热电偶连接 NI 数据采集系统,以收集蒸发段和冷凝段的温度变化。蒸发段和冷凝段分别布置两根热电偶进行实时温度测量,蒸发段测温点位于加热芯片正上方微脉动热管壁面处,具体位置如图 1 (b) 所示。热电偶均通过校正以保证精度,采集温度误差为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。利用高速摄像机记录微脉动热管启动过程中的不稳定状态时汽液分布和汽化成核过程,稳态运行时的工质流型及汽弹液弹运动规律,采集帧数选用 2000 fps。

本文采用的微脉动热管为 9 弯管的平板式脉动热管如图 2 (a) (b) 所示,该脉动热管采用聚甲基丙烯酸甲酯为材料,其尺寸为 $36\times 46\times 1\text{ mm}^3$ 的 PMMA 底板经精密加工而成。使用机械加工分别雕刻出 18 个横截面为 $2\times 0.6\text{ mm}^2$ 、 $1\times 0.6\text{ mm}^2$ 的长方形凹槽,边缘两侧的 3 条凹槽之间距离为 2 mm,其余中间凹槽以 0.5 mm 的间距均匀分布,相邻槽道之间通过 U 型管进行连接,将其与另一张相同尺寸的 PMMA 盖板使用真空热压键合机键合成密封结构,形成 9 弯管的封闭式回路微脉动热管其水力直径分别为 0.92 mm 和 0.75 mm。微脉动热管长 41.25 mm,在盖板上方中心处设有直径为 1 mm 的进液孔,与底板 1 mm 的横向循环回流凹槽相连用以注入液体工质。

此外在 9 弯管的平板式脉动热管基础上,于两侧向内第二根热管冷凝段处设计增加了 2 个长 4.2 mm、宽 3.3 mm 的单向阀,针对单向阀的结构本文经过拓扑优化后设计出的单向阀结构如图 2 (b) 所示,经过圆整后长度比值 2: 3: 6: 6: 16,可根据该比例放缩单向阀。经计算,优化后的单向阀二向性 θ 为 3.62。

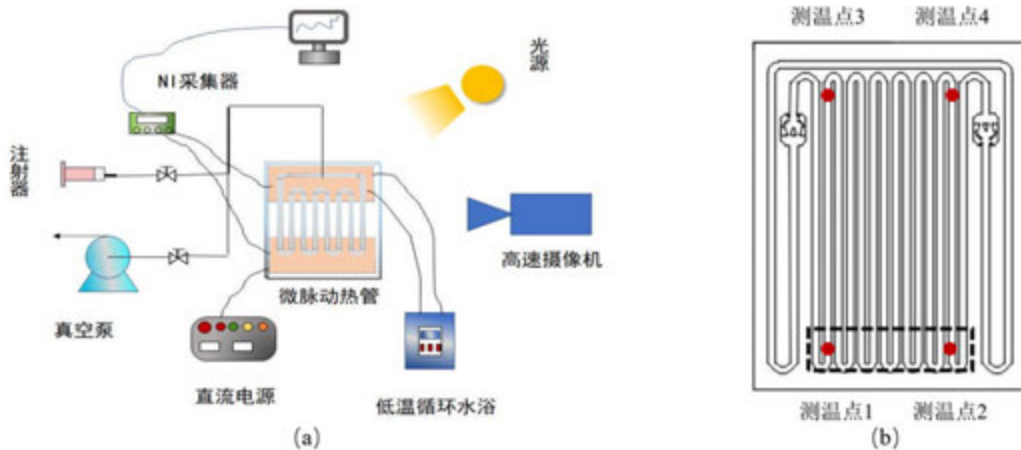


图 1 (a) 微脉动热管实验系统示意图 (b) 微脉动热管测温点和蒸发段加热芯片位置图

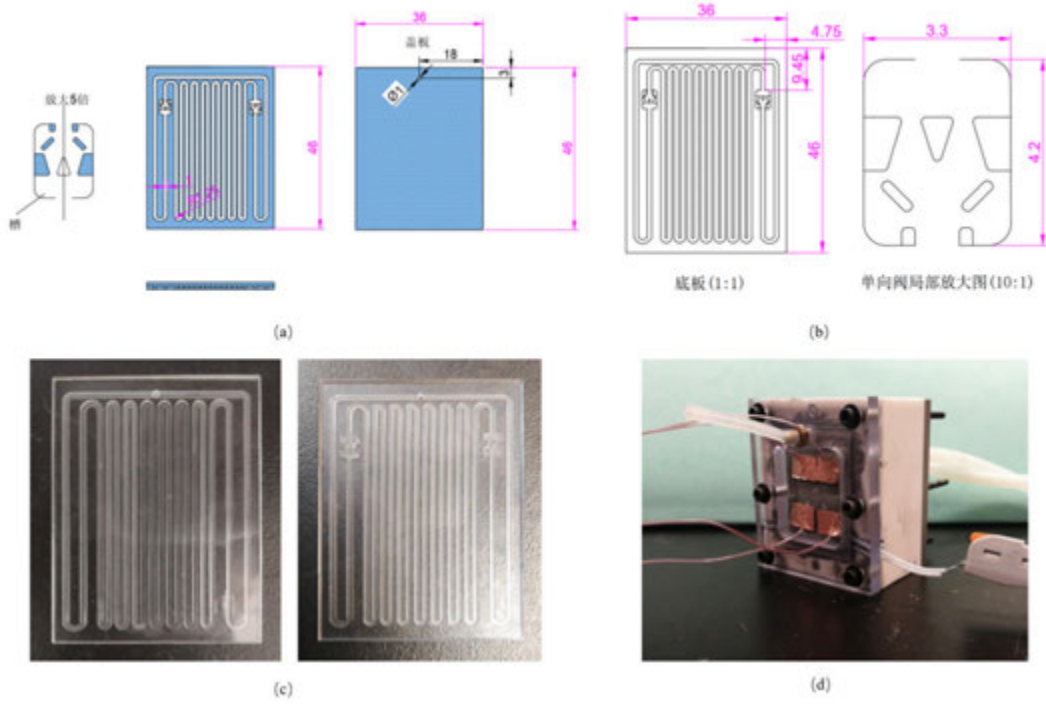


图2 (a) 微脉动热管尺寸结构图 (b) 带单向阀的微脉动热管结构图 (c) 等径微脉动热管以及单向阀微脉动热管实物图 (d) 实验组装实物图

本文中通过改变充液率、加热功率等参数来探究等径微脉动热管和单向阀微脉动热管的传热性能的优劣。实验之前，使用真空泵对脉动热管进行抽真空。利用大气差将工质以一定充液率压入微脉动热管管路中，这里主要是 60%和 80%两种充液率，不确定性为 $\pm 1.5\%$ 。冷凝段铝冷块、加热芯片和微脉动热管之间涂抹导热硅脂用于减小接触热阻。实验前的热管亲水表面使用去丙酮对微脉动热管超声清洗，内部机械加工后沾染上的油污，再使用去离子水清洗超声去除杂质。将经过超声处理后的各个部件用螺栓压紧封装，冷凝段铝冷块、加热芯片和微脉动热管之间涂抹导热硅脂用于减小接触热阻，之后依次将热电偶按照相应的编号插入相对应的测温点并用铜胶带粘紧固定，最终实验组装的实物图如图 2 (d) 所示。

实验中调节直流电源的输出电压与电流，使其满足初始的输出功率为 2.0 W，每 20 min 增加 1 W 并使用 NI 数据采集系统记录一组数据，直至加热功率达到 8 W。当脉动热管达到稳态运行阶段时（15min 后，脉动热管传热稳定），这时使用高速摄像记录可视化图像。

本文采用整体热阻 R 、当量热导率 k_{eff} 和蒸发段能够达到的最高壁面温度来综合表示其传热性能的优劣。上述参数的计算公式依次如下：

$$R = \frac{\bar{T}_e - \bar{T}_c}{Q_e} \quad (1)$$

其中：

$$\bar{T}_e = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) \quad (2)$$

$$\bar{T}_c = \frac{1}{2}(T_3 + T_4) \quad (3)$$

$$k_{eff} = Q_e L_{total} / [A(\bar{T}_e - \bar{T}_c)] \quad (4)$$

以上的公式中， Q_e 为输入加热功率， $Q_e = U \times I$ ，其中 U 和 I 分别为加热电源输出的电压和电流， $\bar{T}_e$ 为蒸发段平均温度， $\bar{T}_c$ 为冷凝段平均温度， T_1 和 T_2 为蒸发段测温点温度， T_3 和 T_4 为冷凝段测温点温度。 A 为热管的横截面积， L_{total} 是微脉动热管有效长度 $L_{total} = L_e / 2 + L_a + L_c / 2$ 。 L_e 、 L_a 、 L_c 分别为蒸发段、绝热段和冷凝段长度。

为了考察实验数据的可重复性，本文中每组实验均在不同时间进行了三次以上的重复性测量。

根据误差传播定律^[7]，针对任意函数 $x = f(u, v, w, \dots)$ ，其中 u 、 v 、 w 皆为独立变量，则函数 x 的误差为：

$$\sigma_x = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)^2 \sigma_u^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)^2 \sigma_v^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial w}\right)^2 \sigma_w^2 + \dots} \quad (5)$$

本实验中最重要的是两个物理量是蒸发段热阻和加热电功率。直流电源的额定电压为 35 V，额定电流为 5 A，电压和电流的测量精度分别是 0.1 V 和 0.01 A。控制蒸发段输入加热功率在 2 W 时，电压为 2.7 V，电流为 0.76 A，则蒸发段加热功率 Q_e 的误差为：

$$\frac{\delta Q_e}{Q_e} = \sqrt{\left(\frac{\delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\delta I}{I}\right)^2} = 3.93\% \quad (6)$$

在 2 W 的加热功率下，蒸发段与冷凝段之间的温差最小值为 10°C，温度测量精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ，则系统传热热阻的误差为：

$$\frac{\delta R}{R} = \sqrt{\left(\frac{\delta T_w}{T_w - T_c}\right)^2 + \left(\frac{\delta T_c}{T_w - T_c}\right)^2 + \left(\frac{\delta Q_e}{Q_e}\right)^2} = 4.15\% \quad (7)$$

通过计算发现，传热热阻的不确定度会随着加热功率的升高而减小。

2 实验结果与讨论

2.1 单向阀微脉动热管可视化研究

脉动热管传热可分为启动性能、传热性能和烧干三个部分。启动性能一般用来描述脉动热管启动的最低温度和功率，体现热管对热量的敏感性，是启动时不稳定过程的传热量化指标。本节使用 HFE-7000 工质，在加热功率为 2 W 的条件下对等径微脉动热管 (Equal hydraulic diameter micro pulsating heat pipe, EMPHP) 和单向阀微脉动热管 (Check-valve micro pulsating heat pipes, CMPHP) 的启动过程进行比较。下文为方便叙述使用，统一使用 EMPHP 表示等径微脉动热管 (Equal hydraulic diameter micro pulsating heat pipes)，CMPHP 表示单向阀微脉动热管 (Check-valve micro pulsating heat pipes)。

2.1.1 启动过程

图 3 是液弹在单向阀内流动可视化。从图中可以看出，液弹在汽弹的推动下，经过整流挡板后进入单向阀中的渐缩管，汽泡被中间扰流子分成两部分，这增加了汽弹与壁面的接触面积，有利于汽相工质的冷凝，强化壁面与热管内部的热量交换。因为单向阀的单向作用，逆向振荡工质很难通过单向阀而在止回槽内积累，由于正向流动阻力明显小于逆向，液相工质通过单向阀被源源不断送到蒸发段，一旦工质进入蒸发段后，液体迅速吸热汽化，产生更大的推动力，形成连续补液汽化过程，实现微脉动热管快速启动。

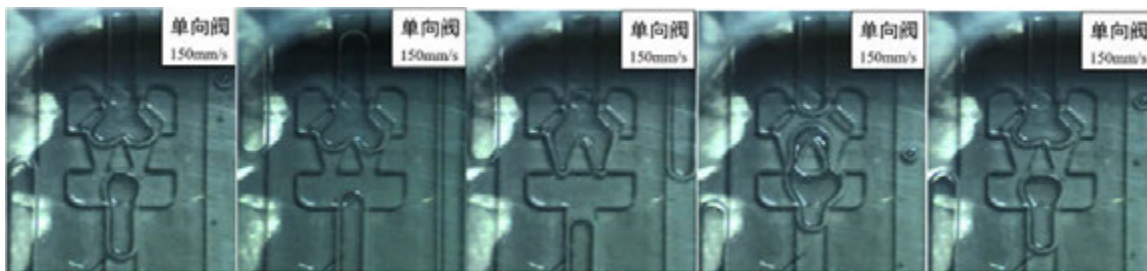


图 3 单向阀内汽液两相流动

2.1.2 稳定运行过程

EMPHP 内管径均匀且位置对称，是一种等径微脉动热管，这意味着相连弯管在蒸发段内具有相同的加热面积，导致同一个液弹两侧汽弹压差相同，正负推动力近似为相等，缺少不平衡力，会出现短暂的运行停滞问题。本文引入单向阀结构这个阻力器件，能保持正向流动阻力显著低于逆向流动，强化不平衡力，解决非均匀加热和运行停滞问题。图 4 是单向阀微脉动热管绝热段液弹流型分布，从图中可以看出，随着加热功率的增加，管道内弹状流明显，加热功率为 5 W 时，液弹被挤压破碎成小液滴，高汽速降低了液弹与壁面间液膜和热流边界层厚度。当加热功率为 6 W 时，管内出现紊流，这是介于弹状流和环状流中间的一种不稳定流动，此状态下弹状流和循环流共同存在。当加热功率进一步提高，此时汽弹汽速过高，完全冲破液弹，两侧液膜进一步减薄，热阻减小，有效热导率提高。

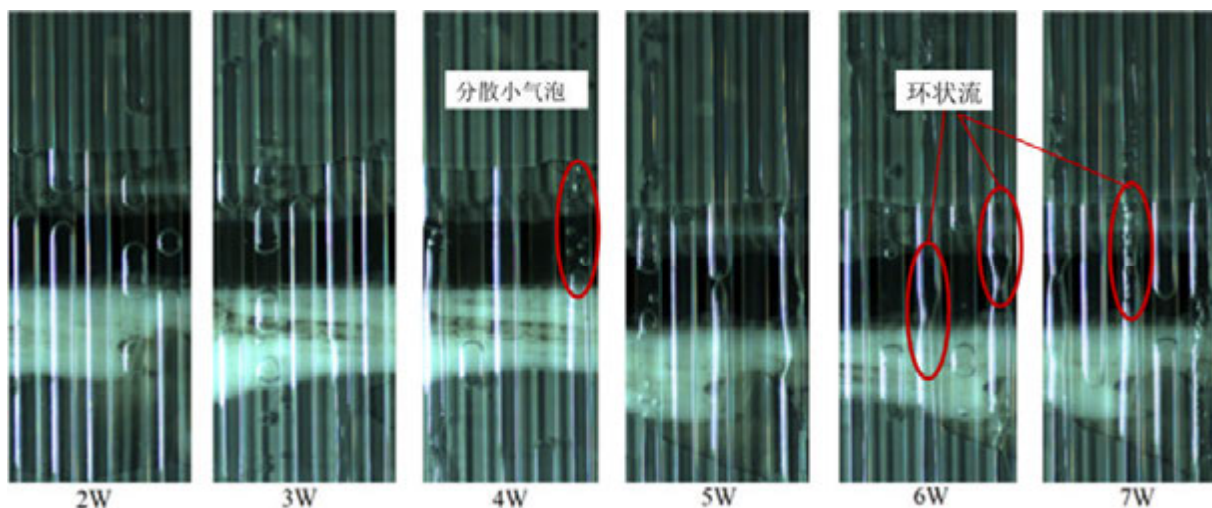


图 4 单向阀微脉动热管内流型转变

2.2 等径微脉动热管和单向阀微脉动热管启动过程传热性能及分析

图 5 (a) 为 HFE-7000 工质在等径微脉动热管和单向阀微脉动热管启动过程中蒸发段

壁温波动曲线，单向阀微脉动热管启动时壁温为 36.25°C ，而等径微脉动热管最高温度为 42.5°C ，降低启动温度约 3.25°C ，启动时间由原来 274 s 缩短至 105 s ，启动速率提高 60% ，这表明单向阀结构明显提高微脉动热管的启动性能，实现微脉动热管快速响应。同时可以看出，等径微脉动热管的温度波动幅度明显高于单向阀微脉动热管，这主要是由于单向阀能不断收集正向流动工质，防止工质振荡带来的动量损失，并且单向阀还能源源不断将液体输送至蒸发段，促进液相工质回流，防止温度的大幅度波动甚至陡升现象，提高均温性和热管的稳定性。图 5 (b) 描述了两两种微脉动热管 300 s 内流型转变过程。微脉动热管启动过程包括两部分：导热过程和泡状流过程。导热过程无流动，仅与工质沸点有关。对于 HFE-7000 来说，两种微脉动热管具有相同导热过程（热量累积时间： 78 s ）。当管内开始形成泡状流时，单向阀可以开始向蒸发段输入工质，促进流型转变缩短启动时间；EMPHP 直到 196 s 后才由泡状流转变为振荡流，而 CMPHP 完成流型转变时间缩短至 27 s 。当两种热管均处于振荡流动时，单向阀还能构建压力梯度，形成脉动流动，进一步强化管内换热。通过机理分析得出单向阀结构主要影响微脉动热管启动过程中的泡状流阶段，通过缩短流型转变时间来提高微脉动热管启动速度。

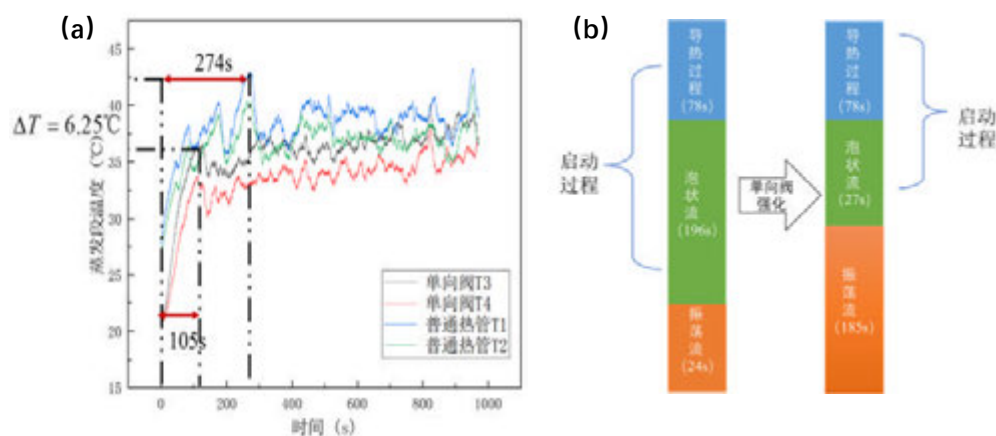


图 5 (a) 两种微脉动热管启动性能比较 (b) 流型转变

2.2 稳定运行过程的传热性能

针对于电子芯片散热，散热设备需要同时具有热响应速度快的特点，其在脉动热管上体现在需要同时兼顾良好的启动性能和优秀的传热性能。从前面介绍中可以看出使用 HFE-7000 时，单向阀可以显著的提高脉动热管的启动性能并且影响管内流型的转变。为了进一步得到单向阀对于脉动热管传热的影响，本节使用 HFE-7000 工质在不同加热功率和不同充液率条件下对等径微脉动热管（EMPHP）和单向阀微脉动热管（CMPHP）稳定运行时传热性能进行评估。

液弹流经管壁时能润湿壁面并带走热量显著降低壁温，因此微脉动热管壁面处的温度波动能在一定程度上反应管道内的液弹运动趋势，图 6 为有无单向阀结构的两种微脉动热管蒸发段壁温波动分布图。在 $2\text{--}4\text{ W}$ 的低加热功率时，单向阀微脉动热管内温度上升趋势平缓，启动温度壁面温度约为 35°C ；而等径微脉动热管瞬时温度波动剧烈，其启动温度甚至超过 40°C 。当加热功率的进一步提升，液弹的运行速率迅速增加，传热速率进一步加快，这时两种脉动热管都达到平衡状态，单向阀微脉动热管壁温更低，且波动平稳，这是由于单向阀结构的整流作用，使得管内流动呈现出一种稳定的单向流动，减少了由于液弹往复振荡、相互碰撞带来的液弹动量的损耗，提高了管内的工质的运行速度，能避免局部位置热量堆积，

提高系统稳定性。

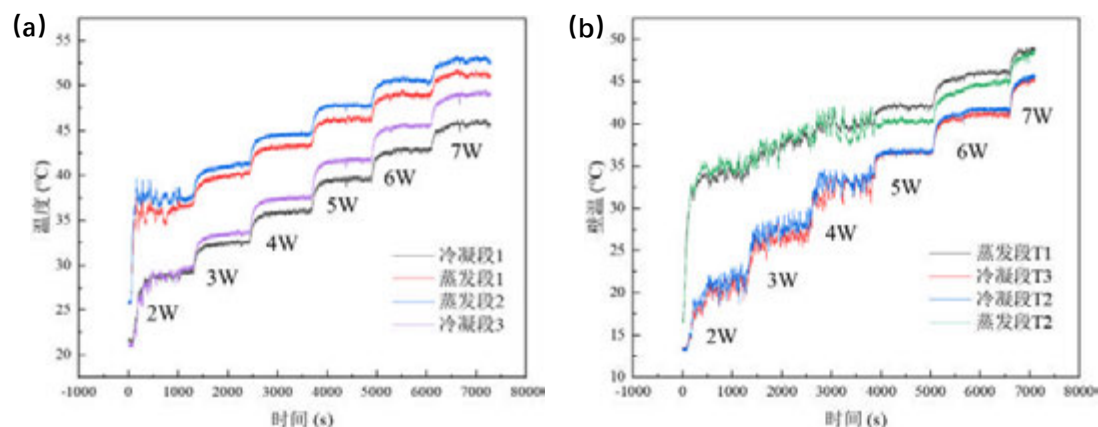


图 6 (a) EMPHP 壁温波动 (b) CMPHP 壁温波动

图 7 (a) 为两种微脉动热管稳定运行时蒸发段平均壁温，从图中可以看出，单向阀微脉动热管在不同加热功率下，其壁温均低于等径微脉动热管，降低壁温约 2~4℃。图 7 (b) 为不同操作条件下两种微脉动热管的传热性能图。传热实验对比了充液率对脉动热管的影响，结果发现，两种微脉动热管中高充液率（80%）传热效果都优于低充液率（60%），能降低热阻 22.1%-23.8%，这一特殊的实验结果原因在于本实验使用的 HFE-7000，表面张力只有水的 1/7，属于极低表面张力流体，流动阻力很小且工质极易沿壁面铺展成薄液膜，同时薄液膜既可以润湿壁面又能降低壁面流动阻力，这导致充液率的改变对流动阻力影响变化不大。在相同水力直径、充液率条件下，有无单向阀结构对热阻的影响如图 7 (b) 所示，单向阀结构的存在能明显降低微脉动热管热阻，启动的初始热阻最低能降低 28%，当加热功率为 7 W 时热阻仅为 0.57 W/℃，相比等径微脉动热管传热热阻降低了 35%。充液率为 80% 的单向阀微脉动热管的有效热导率在高功率下迅速增大，这主要是由于单向阀结构规整流动方向，实现单向脉动流动，减小液相工质在单根脉动热管内来回振荡相互撞击带来的动量耗散，显著提高液弹整体流速，迅速将热量由蒸发段带去冷凝段，实现显热和潜热的快速传递大大增加，加热功率为 7 W 时，有效热导率能达到 290.92 W/(m·K) 基本满足移动设备散热需求。对比了目前国际上微脉动热管低功率下传热特性研究，结果如图 7 (d) 所示，本研究设计的单向阀微脉动热管在 7 W 下的低功率范围内具有最低的传热热阻，相比于 Lee 等人同样使用 HFE-7000 作为工质的微脉动热管^[8-11]，本研究的单向阀微脉动热管热阻降低最多约 79.64%，而且本文研究的微脉动热管板材为 PMMA 材料，热导率低可以忽略轴向热量输送，蒸发段位置热量可以尽可能加热管内工质，强化脉动热管在低功率下的启动。

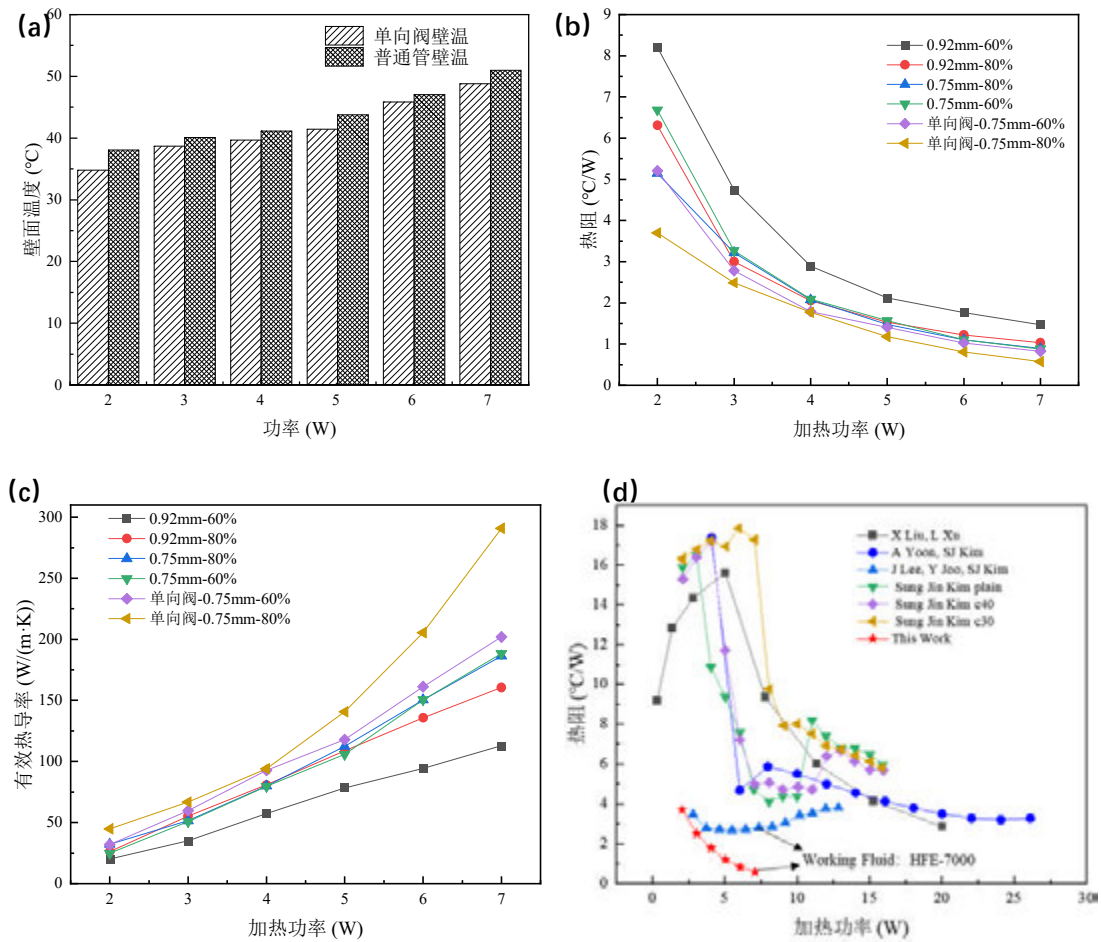


图7 (a) 两种微脉动热管壁温图 (b) 整体热阻 (c) 有效热导率 (d) 传热性能比较^[8-11]

3 结论

本文创新性提出一种单向阀几何结构, 将其安装在微脉动热管的冷凝段, 在不同工质、加热功率、充液率下开展传热实验, 探究了单向阀结构对微脉动热管运行和传热性能的影响。相比等径微脉动热管 (EMPHP), 单向阀微脉动热管 (CMPHP) 启动壁温降低约 3.25°C , 启动时间由原来 274 s 缩短至 105 s。CMPHP 启动的初始热阻最低能降低 28%, 当加热功率为 7 W 时热阻仅为 0.57°C/W , 相比等径微脉动热管传热热阻降低了 35%, 有效热导率能达到 $290.92^{\circ}\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 处于国际上微脉动热管低功率散热的研究前列。

参考文献

- [1] LI J, LV L, ZHOU G, et al. Mechanism of a microscale flat plate heat pipe with extremely high nominal thermal conductivity for cooling high-end smartphone chips [J]. 2019, 201: 112202.
- [2] ZHOU W, LI Y, CHEN Z, et al. Ultra-thin flattened heat pipe with a novel band-shape spiral woven mesh wick for cooling smartphones [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 146: 118792.
- [3] 王超, 刘向东, 沈超群等. 微型脉动热管气液两相流动与传热特性实验研究[J]. 工程热物理学报, 2018, 39(06): 1285-1290.
- [4] BHUWAKIETKUMJOHN N, RITTIDECH S. Internal flow patterns on heat transfer characteristics of a closed-loop oscillating heat-pipe with check valves using ethanol and a silver nano-ethanol mixture [J].

- Experimental Thermal Fluid Science, 2010, 34(8): 1000-7.
- [5] THOMPSON, S. M, H. B, et al. Investigation of a flat-plate oscillating heat pipe with Tesla-type check valves [J]. Elsevier, 2011, 35(7): 1265-73.
 - [6] VRIES S, FLOREA D, HOMBURG F, et al. Design and operation of a Tesla-type valve for pulsating heat pipes [J]. International Journal of Heat Mass Transfer, 2017, 105: 1-11.
 - [7] KLINE S J, MCCLINTOCK F A J M E. Describing Uncertainties in Single-Sample Experiments [J]. Mechanical engineering, 1953, 75(1).
 - [8] YOON A, KIM S J. Understanding of the thermo-hydrodynamic coupling in a micro pulsating heat pipe [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 127: 1004-13.
 - [9] LIU X, XU L, WANG C, et al. Experimental study on thermo-hydrodynamic characteristics in a micro oscillating heat pipe [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2019, 109.
 - [10] LEE J, JOO Y, KIM S J. Effects of the number of turns and the inclination angle on the operating limit of micro pulsating heat pipes [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 124: 1172-80.
 - [11] KIM W, KIM S J. Effect of reentrant cavities on the thermal performance of a pulsating heat pipe [J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 133: 61-9.

界面非简谐散射的非平衡格林函数模拟

郭洋裕

(哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

(Tel: 18802685307, Email: yyguo@hit.edu.cn)

摘要: 固态界面热输运中非弹性声子散射的理解与建模是热物理领域的一个公开难题。本文基于声子非简谐非平衡格林函数方法, 发展了一种计算和分解界面频谱能量交换的理论模型, 研究分析了 Si/Ge 界面热输运。对于高频声子, 局域非简谐散射主导界面能量交换, 而对于中低频声子, 局域和非局域散射同等重要。界面声子模态的非简谐衰减起到桥接界面两侧体声子模态的关键作用。本文的研究将促进对界面热输运机理的认识和未来的理论模型发展。

关键词: 界面热阻, 非平衡格林函数方法, 非简谐声子散射。

0 前言

固态界面热输运在许多现代科技和工程应用中都是一个关键问题。在电子器件热管理中, 不同组件之间的界面热阻成为散热的主要瓶颈, 开发高热导的热界面材料成为解决散热难题的关键[1, 2]。从基础研究的角度来看, 界面破坏了材料的晶格周期性, 固体物理的许多基本理论不再成立, 对界面热输运的理解和理论建模仍然是一个公开的难题[3-5]。

界面热导的计算目前有两个经验理论模型: 声学失配模型 (AMM) [6] 和漫射失配模型 (DMM) [7]。AMM 模型假设声子为弹性波, 镜面地穿过界面, 通常只在很低的温度下成立。DMM 模型假设声子为粒子, 穿透界面时为漫射过程, 通常在更高的温度下成立。不过, DMM 模型和实验结果只能部分地吻合[3, 7, 8], 这主要因为: 1) DMM 模型只考虑了声子在界面处的弹性散射, 2) 未考虑界面处的原子结构细节。

原子模拟方法可以直接考虑非简谐性所致的非弹性散射和界面原子结构细节的影响。近年来通过分子动力学模拟对界面热导进行频谱分解取得了重要的进展[9-11]。另外, 也有对界面热导进行模式分解方面的工作, 但是基于超晶格的声子模式[12]。相比经典分子动力学模拟, 非平衡格林函数方法是一种可直接采用第一性原子相互作用力常数的量子输运模拟方法。不过, 前人的绝大部分工作通常采用简谐非平衡格林函数方法[13-17], 只考虑简谐原子相互作用, 只有少数工作[18, 19]采用经验探针方法来考虑非简谐性的影响。最近的一个工作发展了三维界面的非简谐非平衡格林函数方法, 展现了非简谐性对界面热导的较大影响[20]。总言之, 现有的原子模拟方法通常给出了界面处的频谱热流分布, 但对于非简谐声子-声子散射如何影响界面处的能量交换和热流谱还缺少理解。前人的工作已经发现了界面声子模式[9, 21]的存在, 但对于界面声子模式如何参与界面处的热输运还没有十分清晰的图像。

本文的研究旨在基于我们最近发展的非简谐声子非平衡格林函数方法[22]，进一步发展量化固态界面处能量交换及频谱分解的理论方法。本研究将促进对晶格非简谐性如何影响界面处声子模式转换和能量交换的理解。尤其是，我们给出了界面声子模式衰减和桥接界面两侧体系声子模态的直接证据。最后，我们定量计算了非简谐性对界面热导的贡献，并发现比前人工作的预测结果小很多。

1 物理模型和模拟方法

1.1 Si/Ge 界面模型

我们考虑如图 1 所示的 Si/Ge 界面，包含 Si 极、界面区域和 Ge 极。为了简化问题，和先前的声子非平衡格林函数模拟一样[14, 20, 22]，假设 Ge 和 Si 的晶格常数和力常数一样，只存在原子质量差异。Si 和 Ge 真实的晶格常数（5.43 Å 和 5.66 Å）的差异很小（大约 4%）。这里采用非简谐非平衡格林函数方法，二阶和三阶力常数通过第一性原理计算获得，详见我们先前的论文[22]。

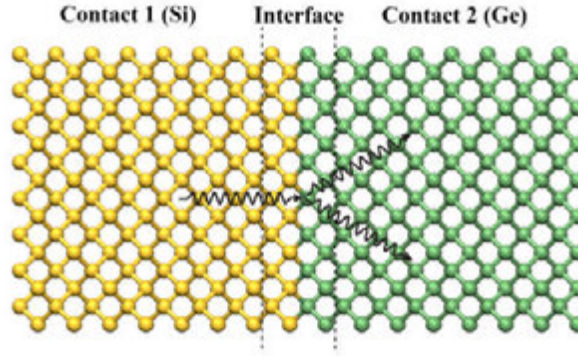


图 1. Si/Ge 界面模型，包含 Si 极、界面区域和 Ge 极，其中界面区域包含 4 个原子层（第 1, 2, 3, 4 层）。

1.2 声子非平衡格林函数方法

我们采用在先前论文中发展的非简谐非平衡格林函数方法[22]进行研究，界面区域的推迟（retarded）格林函数为[22-25]：

$$\mathbf{G}^R(\omega; \mathbf{q}_\perp) = [\omega^2 \mathbf{I} - \tilde{\Phi}(\mathbf{q}_\perp) - \Sigma^R(\omega; \mathbf{q}_\perp)]^{-1}, \quad (1)$$

其中 $\mathbf{I}$ 为单位矩阵， $(\omega; \mathbf{q}_\perp)$ 分别代表输运方向的频率依赖和横截面方向的波矢依赖。

$\tilde{\Phi}(\mathbf{q}_\perp)$ 为动力学矩阵，详见文献[22]。推迟自能矩阵 $\Sigma^R(\omega)$ 包含两极（即边界）的贡献

和界面区域非简谐声子散射的贡献，即： $\Sigma^R(\omega) = \Sigma_1^R(\omega) + \Sigma_2^R(\omega) + \Sigma_s^R(\omega)$ 。大于/小于

（greater/lesser）格林函数为[22-25]：

$$\mathbf{G}^{>,<}(\omega; \mathbf{q}_\perp) = \mathbf{G}^R(\omega; \mathbf{q}_\perp) \Sigma^{>,<}(\omega; \mathbf{q}_\perp) \mathbf{G}^A(\omega; \mathbf{q}_\perp), \quad (2)$$

其中超前 (advanced) 格林函数 $G^A(\omega; \mathbf{q}_\perp)$ 为推迟格林函数的厄米共轭。大于/小于自能矩阵 $\Sigma^{>,<}(\omega)$ 同样包含两极和界面区域非简谐散射的贡献。推迟散射自能矩阵和大于/小于散射自能矩阵的关系如下:

$$\Sigma_s^R(\omega; \mathbf{q}_\perp) = \frac{1}{2} [\Sigma_s^>(\omega; \mathbf{q}_\perp) - \Sigma_s^<(\omega; \mathbf{q}_\perp)] + iP \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{\Sigma_s^>(\omega'; \mathbf{q}_\perp) - \Sigma_s^<(\omega'; \mathbf{q}_\perp)}{\omega - \omega'}, \quad (3)$$

其中 P 代表积分的柯西主值, i 为虚数单位, 大于/小于散射自能矩阵的计算如下[22]:

$$\begin{aligned} \Sigma_{s, l_x l'_x}^{>,<ij}(\omega; \mathbf{q}_\perp) = & \frac{1}{2} i\hbar \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} \sum_{j_1 j_2 j_3 j_4} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}'_\perp} \tilde{\Phi}_{l_x l_1 l_2}^{ij j_2}(\mathbf{q}'_\perp, \mathbf{q}_\perp - \mathbf{q}'_\perp) \tilde{\Phi}_{l'_x l_3 l_4}^{ij j_4}(\mathbf{q}'_\perp - \mathbf{q}_\perp, -\mathbf{q}'_\perp) \\ & \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} G_{l_1 l_4 x}^{>,<j_1 j_4}(\omega'; \mathbf{q}'_\perp) G_{l_2 l_3 x}^{>,<j_2 j_3}(\omega - \omega'; \mathbf{q}_\perp - \mathbf{q}'_\perp) \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)中 $\tilde{\Phi}_{l_x l_1 l_2}^{ij j_2}(\mathbf{q}_\perp, \mathbf{q}'_\perp)$ 为三阶力常数矩阵, $\hbar$ 为普朗克常数, 这里的下标 (l_x, l_{1x} 等)

表示原子索引指数, 上标 (ij 等) 表示笛卡尔坐标系的方向 (x, y, z)。各个声子格林函数和散射自能矩阵相互耦合, 基于方程(1)-(4)的自洽玻恩近似 (SCBA) 迭代求解获得。

一旦求得上述声子格林函数和自能矩阵, 从 Si 极到界面区域和从界面区域到 Ge 极的频谱热流密度分别为[24, 26]:

$$J_{1\omega} = \frac{\hbar\omega}{2\pi} \frac{1}{A_c N} \sum_{\mathbf{q}_\perp} \text{Tr} [\Sigma_1^>(\omega; \mathbf{q}_\perp) \mathbf{G}^<(\omega; \mathbf{q}_\perp) - \Sigma_1^<(\omega; \mathbf{q}_\perp) \mathbf{G}^>(\omega; \mathbf{q}_\perp)], \quad (5)$$

$$J_{2\omega} = \frac{\hbar\omega}{2\pi} \frac{1}{A_c N} \sum_{\mathbf{q}_\perp} \text{Tr} [\Sigma_2^<(\omega; \mathbf{q}_\perp) \mathbf{G}^>(\omega; \mathbf{q}_\perp) - \Sigma_2^>(\omega; \mathbf{q}_\perp) \mathbf{G}^<(\omega; \mathbf{q}_\perp)], \quad (6)$$

式中 A_c 为体系的横截面面积, N 为离散波矢数目, Tr 表示矩阵的秩。界面区域由于非简谐声子散射所致的总频谱能量交换为:

$$\delta J_\omega = \frac{\hbar\omega}{2\pi} \frac{1}{A_c N} \sum_{\mathbf{q}_\perp} \text{Tr} [\Sigma_s^>(\omega; \mathbf{q}_\perp) \mathbf{G}^<(\omega; \mathbf{q}_\perp) - \Sigma_s^<(\omega; \mathbf{q}_\perp) \mathbf{G}^>(\omega; \mathbf{q}_\perp)]. \quad (7)$$

根据格林函数和自能矩阵的物理意义[27], 式(7)中的第一项 ($\Sigma_s^> \mathbf{G}^<$) 和第二项 ($\Sigma_s^< \mathbf{G}^>$) 分别代表出射 (out-scattering) 和入射 (in-scattering) 声子数目 (相差一个负号因子: i^2)。因此 $\delta J_\omega > 0$ 和 $\delta J_\omega < 0$ 分别代表频率为 ω 的声子净生成和净湮灭。当不考虑声子散射时, 即通常的简谐非平衡格林函数模拟[14, 26], 散射自能矩阵为零, 则 $\delta J_\omega = 0$ 。

界面区域的总频谱能量交换可进一步分解为各个原子的贡献, 即: $\delta J_\omega = \sum_n (\delta J_\omega)_n$,

其中第 n 个原子的频谱能量交换为:

$$(\delta J_\omega)_n = \frac{\hbar\omega}{2\pi} \frac{1}{A_c N} \sum_{\mathbf{q}_\perp} \sum_{m, ij} [\Sigma_{s, nm}^{>,<ij}(\omega; \mathbf{q}_\perp) G_{mn}^{<,>ji}(\omega; \mathbf{q}_\perp) - \Sigma_{s, nm}^{<,>ij}(\omega; \mathbf{q}_\perp) G_{mn}^{>,<ji}(\omega; \mathbf{q}_\perp)]. \quad (8)$$

式(8)表明, 第 n 个原子的频谱能量交换包含局域散射自能 ($m = n$) 和非局域散射自能 ($m \neq n$) 的贡献。由于界面对晶格周期性的破坏, 传统玻尔兹曼输运理论中的声子模式散射率 (声子寿命的倒数) 概念不再成立。此时, 式(4)中的实空间散射矩阵更适用于分析界

面热运输的声子散射机制。具体而言，该矩阵的对角项和非对角项分别表征局域和非局域的非简谐声子散射。因此，将第 n 个原子的频谱能量交换进一步分解为：

$$(\delta J_\omega)_n = \sum_m (\delta J_\omega)_{nm}, \text{ 式中:}$$

$$(\delta J_\omega)_{nm} = \frac{\hbar\omega}{2\pi} \frac{1}{A_c N} \sum_{\mathbf{q}_\perp} \sum_{ij} \left[\Sigma_{s,nm}^{>,ij}(\omega; \mathbf{q}_\perp) G_{mn}^{<,ji}(\omega; \mathbf{q}_\perp) - \Sigma_{s,nm}^{<,ij}(\omega; \mathbf{q}_\perp) G_{mn}^{>,ji}(\omega; \mathbf{q}_\perp) \right]. \quad (9)$$

为了方便分析，我们考虑每个原子层的频谱能量交换，并将其进行分解：

$$(\delta J_\omega)_I = \sum_{n \propto I} (\delta J_\omega)_n = \sum_{J=I} (\delta J_\omega)_{I,J} + \sum_{J \neq I} (\delta J_\omega)_{I,J}, \quad (10)$$

式中： $(\delta J_\omega)_{I,J} = \sum_{n \propto I, m \propto J} (\delta J_\omega)_{nm}$ ，下标 I, J 表示界面区域原子层的索引指数。

2 界面非简谐声子散射机制分析

2.1 频谱热流密度和频谱能量交换

首先我们讨论 500 K 时的 Si/Ge 界面热运输模拟结果，高温下晶格非简谐性和声子散射通常更加重要。从 Si 极到界面区域和从界面区域到 Ge 极的频谱热流密度如图 2 (a) 所示，图中也给出了简谐非平衡格林函数方法的结果。在简谐方法中，声子在界面处发生弹性散射，Si 侧超过 Ge 的截止频率 (~ 9.5 THz) 的声子将无法穿过界面。当考虑非简谐声子散射后，Si 侧超过截止频率的声子也将对界面热流有较大的贡献。界面区域非简谐散射的贡献可通过图 2 (b) 中的总频谱能量交换 δJ_ω 表征。可以看到，高频范围 (10 – 15 THz) 和中频范围 (5 – 9 THz) 分别存在非常强的声子湮灭 ($\delta J_\omega < 0$) 和声子生成 ($\delta J_\omega > 0$)，刚好对应图 2 (a) 中非简谐频谱热流增强的范围。因此，可以推测非简谐散射在界面区域起作用的整体物理图像：来自 Si 极的高频声子在界面区域湮灭，生成中频声子进入 Ge 极。图 2 (b) 中也表明一个细致平衡关系： $\delta J_\omega = J_{2\omega} - J_{1\omega}$ 。

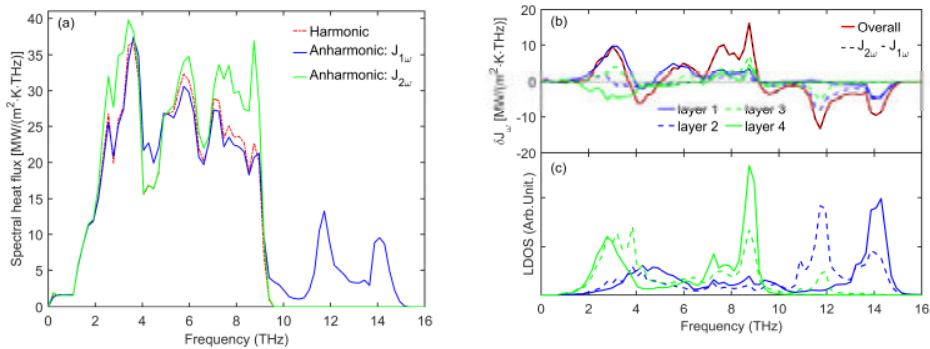


图 2. 500 K 时 Si/Ge 界面热运输：(a) 频谱热流密度，实线和点划线分别代表非简谐 (Anharmonic) 和简谐 (Harmonic) 声子非平衡格林函数方法的结果，其中 $J_{1\omega}$ 和 $J_{2\omega}$ 分别代表从 Si 极到界面区域和从界面区域到 Ge 极的频谱热流；(b) 界面区域每个原子层以及总的频谱能量交换；(c) 界面区域每个原子层的局域态密度 (LDOS)。

图 2 (b) 中进一步给出了界面区域每个原子层的频谱能量交换。可以看出，中间两层（第 2、3 层）在 12 THz 左右存在较强的声子湮灭。该频率的声子为界面声子模式，可从图 2 (c) 中的局域声子态密度分布看出。对于理想的光滑界面，界面声子模式通常只存在于界面附近的一两个原子层，这里的量子输运模拟结果与前人的经典分子动力学模拟结果[28, 29]是一致的。在 2 – 5 THz 范围，各个原子层均存在明显的能量交换，这些声子参与和低频声子的三声子散射过程。低于 2 THz 范围，频谱能量交换几乎为零，表明声子弹性地穿过界面。

2.2 频谱能量交换分解

为了深入理解界面热输运的声子非简谐散射机制，我们基于式(10)将各个原子层的频谱能量交换分解为局域 ($I=J$)、向前 ($I>J$) 和向后 ($I<J$) 散射的贡献，如图 3 所示。整体来说，在高频范围内 ($>6-8$ THz)，局域贡献占主导，非常接近当前原子层的总频谱能量交换。这表明高频声子的非简谐散射在实空间是几乎局域的，即集中在很小的空间区域内。物理上，这是由于 Si 和 Ge 高频声子的极短波长所致。相比而言，低频声子 (<5 THz) 的非局域散射贡献很大（即使非局域和局域的贡献会相互抵消很大一部分），尤其是中间的两个原子层（第 2、3 原子层）。物理上，低频声子通常具有更大的波长，因而局域和非局域散射机制都很重要。从建模的角度而言，式(4)中散射自能矩阵的对角项和非对角项都很重要。前人的非简谐声子非平衡格林函数方法借鉴电子非平衡格林函数方法中的近似处理，只考虑散射自能矩阵的对角项[25]。局域散射对于半导体中电子输运是一个良好的近似，但对于声子输运而言，非局域散射变得十分重要，这也使得非简谐声子非平衡格林函数模拟变得极具挑战。

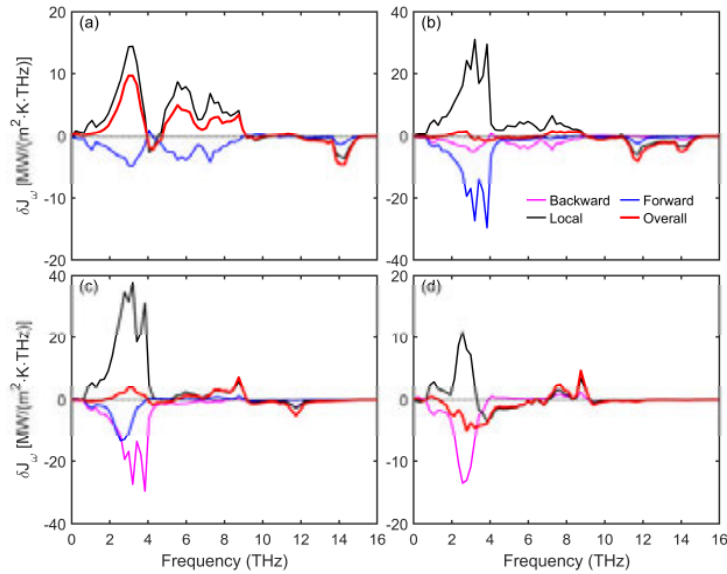


图 3. 界面区域各个原子层的频谱能量交换分解：(a) 第 1 层，(b) 第 2 层，(c) 第 3 层，(d) 第 4 层。频谱能量交换分解为局域 (local)、向前 (forward) 和向后 (backward) 声子散射三部分贡献。

3 界面热运输的温度依赖性

最后，我们讨论系统温度对界面热运输的影响，结果如图 4 所示。随着温度的升高，从 Si 极到界面区域在超出 Ge 截止频率范围内的频谱热流逐渐增强，如图 4 (a) 所示。在低温极限时，即在 50 K 时，本文的非简谐非平衡格林函数方法和简谐方法得到的结果几乎吻合，说明低温下的声子非简谐散射非常弱。频谱热流密度随温度的增强可从界面区域的频谱能量交换分析获得更直观的理解，如图 4 (b) 所示。可以看到，高频声子能量交换的谷值随着温度升高而增大，这是由于界面声子模式和光学声子的衰减和湮灭所致。频谱能量交换的增大主要是因为更多更高频的声子被激发从而使得非简谐声子散射率增强。因此，界面热导随着温度的升高而升高，如图 4 (c) 所示。同时也可看到，非简谐声子散射将强化界面热运输，这与体材料中通常减弱热运输的效应不同。非简谐散射的效应可进一步通过非简谐和简谐非平衡格林函数方法的界面热导比值量化，如图 4 (d) 所示。室温下非简谐散射对界面热导的强化比例大约为 10%，而 600 K 时大约为 20%，这比最近的另一篇文献[20]中预测的结果低很多。值得一提的是，文献[20]中的非简谐散射自能表达式只满足了能量守恒，而我们给出的表达式 (4) 同时满足能量守恒和动量守恒，且经过了仔细的定量验证[22]。本文的量子输运模拟结果与经典分子动力学模拟的结论比较一致，即界面附近的非简谐散射比界面处的非简谐散射更加重要[28, 30, 31]。由于 Si/Ge 界面热导没有很好的实验数据，而且本文考虑的是理想简化的界面，目前没有与实验结果进行直接对比。在未来的工作中，我们将考虑具有较好界面热导实验数据的界面类型[8]，对非简谐声子散射在界面热运输的影响机制做进一步研究。

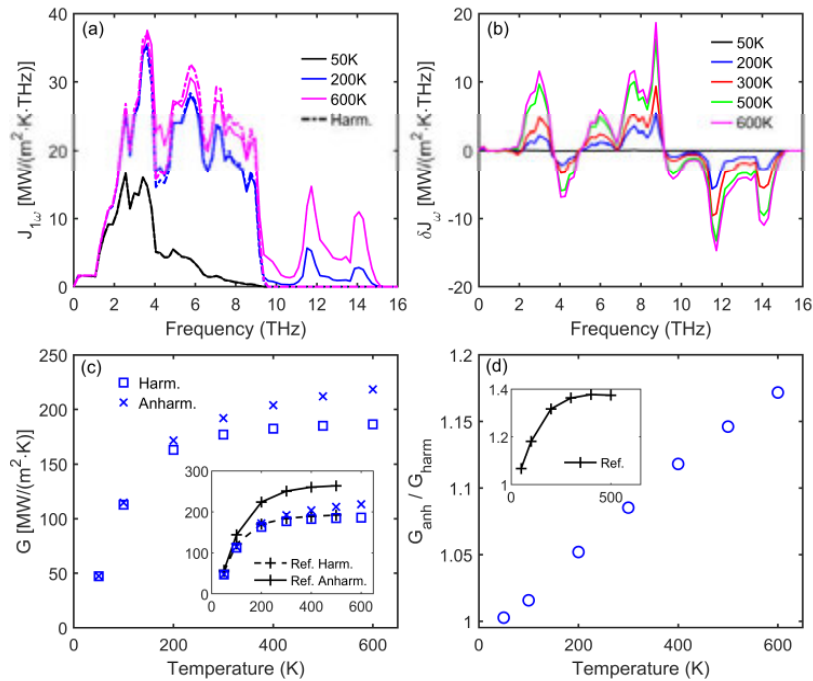


图 4. Si/Ge 界面热运输的温度依赖性: (a) 从 Si 极到界面区域的频谱热流密度，实线和点划线分别代表非简谐 (Anharmonic) 和简谐 (Harmonic) 声子非平衡格林函数方法的结果; (b) 界面区域总的频谱

谱能量交换；(c) 简谐和非简谐声子非平衡格林函数方法的界面热导结果对比；(d) 非简谐和简谐声子非平衡格林函数方法的界面热导比值。参考值 (Ref.) 来自文献[20]。

4 结 论

本文基于量子输运模拟发展了一种计算和分解由于非简谐声子散射产生的界面能量交换和热输运的理论模型。实空间散射率更适用于分析对称性破缺的界面体系热输运。对于高频声子，局域非简谐散射主导，而对于中低频声子，局域和非局域散射均很重要。我们直接展现了界面声子模态的非简谐衰减，对桥接界面两侧体声子态起到了重要的作用。对于 Si/Ge 界面，界面非简谐性对界面热导的贡献有限，室温下约为 10%。本文对声子非平衡格林函数方法的解释和结果分析也将进一步促进该方法的更广泛应用。

参考文献

- [1] A.L. Moore, L. Shi, Emerging challenges and materials for thermal management of electronics, *Materials Today*, 17 (2014) 163-174.
- [2] X.D. Zhang, G. Yang, B.Y. Cao, Bonding - Enhanced Interfacial Thermal Transport: Mechanisms, Materials, and Applications, *Advanced Materials Interfaces*, 9 (2022) 2200078.
- [3] C. Monachon, L. Weber, C. Dames, Thermal boundary conductance: A materials science perspective, *Annual Review of Materials Research*, 46 (2016) 433-463.
- [4] A. Giri, P.E. Hopkins, A review of experimental and computational advances in thermal boundary conductance and nanoscale thermal transport across solid interfaces, *Advanced Functional Materials*, 30 (2020) 1903857.
- [5] J. Chen, X. Xu, J. Zhou, B. Li, Interfacial thermal resistance: Past, present, and future, *Reviews of Modern Physics*, 94 (2022) 025002.
- [6] W. Little, The transport of heat between dissimilar solids at low temperatures, *Canadian Journal of Physics*, 37 (1959) 334-349.
- [7] E.T. Swartz, R.O. Pohl, Thermal boundary resistance, *Reviews of Modern Physics*, 61 (1989) 605.
- [8] J.T. Gaskins, G. Kotsonis, A. Giri, S. Ju, A. Rohskopf, Y. Wang, T. Bai, E. Sachet, C.T. Shelton, Z. Liu, Thermal boundary conductance across heteroepitaxial ZnO/GaN interfaces: assessment of the phonon gas model, *Nano Letters*, 18 (2018) 7469-7477.
- [9] Y. Chalopin, S. Volz, A microscopic formulation of the phonon transmission at the nanoscale, *Applied Physics Letters*, 103 (2013) 051602.
- [10] K. Sääskilahti, J. Oksanen, J. Tulkki, S. Volz, Role of anharmonic phonon scattering in the spectrally decomposed thermal conductance at planar interfaces, *Physical Review B*, 90 (2014) 134312.
- [11] Y. Zhou, M. Hu, Full quantification of frequency-dependent interfacial thermal conductance contributed by two-and three-phonon scattering processes from nonequilibrium molecular dynamics simulations, *Physical Review B*, 95 (2017) 115313.
- [12] K. Gordiz, A. Henry, A formalism for calculating the modal contributions to thermal interface conductance, *New Journal of Physics*, 17 (2015) 103002.

- [13] W. Zhang, T. Fisher, N. Mingo, Simulation of interfacial phonon transport in Si–Ge heterostructures using an atomistic Green's function method, *Journal of Heat Transfer*, 129 (2007) 483-491.
- [14] Z. Tian, K. Esfarjani, G. Chen, Enhancing phonon transmission across a Si/Ge interface by atomic roughness: First-principles study with the Green's function method, *Physical Review B*, 86 (2012) 235304.
- [15] S. Sadasivam, Y. Che, Z. Huang, L. Chen, S. Kumar, T.S. Fisher, The atomistic Green's function method for interfacial phonon transport, *Annual Review of Heat Transfer*, 17 (2014) 89-145.
- [16] Z.-Y. Ong, G. Zhang, Efficient approach for modeling phonon transmission probability in nanoscale interfacial thermal transport, *Physical Review B*, 91 (2015) 174302.
- [17] C.A. Polanco, L. Lindsay, Phonon thermal conductance across GaN-AlN interfaces from first principles, *Physical Review B*, 99 (2019) 075202.
- [18] S. Sadasivam, N. Ye, J.P. Feser, J. Charles, K. Miao, T. Kubis, T.S. Fisher, Thermal transport across metal silicide-silicon interfaces: First-principles calculations and Green's function transport simulations, *Physical Review B*, 95 (2017) 085310.
- [19] Y. Chu, J. Shi, K. Miao, Y. Zhong, P. Sarangapani, T.S. Fisher, G. Klimeck, X. Ruan, T. Kubis, Thermal boundary resistance predictions with non-equilibrium Green's function and molecular dynamics simulations, *Applied Physics Letters*, 115 (2019) 231601.
- [20] J.H. Dai, Z.T. Tian, Rigorous formalism of anharmonic atomistic Green's function for three-dimensional interfaces, *Physical Review B*, 101 (2020) 041301.
- [21] K. Gordiz, A. Henry, Phonon transport at crystalline Si/Ge interfaces: the role of interfacial modes of vibration, *Scientific Reports*, 6 (2016) 1-9.
- [22] Y. Guo, M. Bescond, Z. Zhang, M. Luisier, M. Nomura, S. Volz, Quantum mechanical modeling of anharmonic phonon-phonon scattering in nanostructures, *Physical Review B*, 102 (2020) 195412.
- [23] J.S. Wang, J. Wang, N. Zeng, Nonequilibrium Green's function approach to mesoscopic thermal transport, *Physical Review B*, 74 (2006) 033408.
- [24] N. Mingo, Anharmonic phonon flow through molecular-sized junctions, *Physical Review B*, 74 (2006) 125402.
- [25] M. Luisier, Atomistic modeling of anharmonic phonon-phonon scattering in nanowires, *Physical Review B*, 86 (2012) 245407.
- [26] T. Yamamoto, K. Watanabe, Nonequilibrium Green's function approach to phonon transport in defective carbon nanotubes, *Physical Review Letters*, 96 (2006) 255503.
- [27] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*, Cambridge University Press, United Kingdom, 1997.
- [28] T. Murakami, T. Hori, T. Shiga, J. Shiomi, Probing and tuning inelastic phonon conductance across finite-thickness interface, *Applied Physics Express*, 7 (2014) 121801.
- [29] T. Feng, Y. Zhong, J. Shi, X. Ruan, Unexpected high inelastic phonon transport across solid-solid interface: Modal nonequilibrium molecular dynamics simulations and Landauer analysis, *Physical Review B*, 99 (2019) 045301.
- [30] X. Wu, T. Luo, The importance of anharmonicity in thermal transport across solid-solid interfaces,

Journal of Applied Physics, 115 (2014) 014901.

[31] N.Q. Le, C.A. Polanco, R. Rastgarkafshgarkolaei, J. Zhang, A.W. Ghosh, P.M. Norris, Effects of bulk and interfacial anharmonicity on thermal conductance at solid/solid interfaces, Physical Review B, 95 (2017) 245417.

纳米相变胶囊热-力学性能的分子动力学研究

齐凯^{1,2}, 刘新健^{1,2}, 饶中浩^{1,2*}

((1 河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300401; 2 河北省热科学与能源清洁利用技术重点实验室, 天津 300401)

(Tel: 022-60435784, Email: 2021101@hebut.edu.cn)

摘要: 本文利用动态交联法构建了不同交联度环氧树脂为壁材, 烷烃为芯材的完整核壳结构纳米相变胶囊巨分子模型, 并采用分子动力学方法研究其不同温度下的形貌特征、热学特性以及力学特性。结果表明, 交联度的增加会在一定程度上抑制温度对体系扩散、能量升高以及体系占据体积的增长的影响, 并在一定程度上提升体系的热稳定性; 同时交联度的增加会增加体系的拉伸能力。

关键词: 储热; 相变胶囊; 交联; 分子动力学; 力学特性

0 前言

热能是一种广泛存在并应用于生活生产的能源, 是许多能量转换过程中的媒介和附加产物^[1,2], 储热技术可以有效解决能源利用时空不匹配的问题, 并在一定程度上提高能源利用率^[3]。储热技术依托的基础为储热材料, 在诸多性质各异的储热材料中, 固液相变储热材料具有高储热密度、恒定不变的相变温度以及较小的体积变化的优点, 但其相变后可能会引起泄露、化学污染以及腐蚀等一系列问题, 采用胶囊化封装技术可有效避免上述问题。目前对相变胶囊的研究集中在相变胶囊的制备和表征, 目的是为了制备出表面光滑、颗粒均匀、性能优异的相变胶囊; 对相变胶囊进行微纳尺度的研究, 可以从原子角度揭示相变胶囊的热、力学性能, 从而指导相变胶囊的制备、优化及应用。但是由于相变胶囊的高分子量、复杂组分以及核壳结构, 对于完整相变胶囊分子模型以及分子动力学的研究较少, 主要集中在胶囊的部分组分。Rao 等人^[4,5]采用分子动力学方法研究了不同约束状态及不同厚度壁材对芯材的热扩散的影响。Liu 等^[6]构建了基于不同交联剂的超交联聚氨酯分子动力学模型, 研究了温度、应力及水溶液对其热质传递特性及力学特性的影响规律。Huang 等^[7]基于非晶态分子结构正己烷分子动力学模型研究了石蜡基相变材料的相变行为。Wu 等^[8]通过分子动力学模拟在分子水平上进一步研究了月桂酸浸渍在碳纳米管中产生的相变纳胶囊。

环氧树脂由于其耐高温、耐化学腐蚀的优点已广泛应用于相变胶囊制备领域, 除此之外, 引入交联键可以进一步改善环氧树脂壁材的热稳定性和力学特性。本文选用 AL-3040 作为单体, DETA 作为交联剂首先构建不同交联度(单体上已经反应的原子总原子的百分比)的交联环氧树脂球壳, 之后考虑其化学稳定性以及应用过程中的可控性选用常见相变材料正十六烷为芯材构建完整核壳结构相变胶囊分子模型, 并对其进行了分子

动力学模拟，旨在研究温度以及交联度对胶囊热-力学性质的影响规律。

1 模型与计算方法

1.1 模型建立

基于 AL-3040 和 DETA 的结构式(图 1)分别构建其分子模型，将构建好的单个分子模型按照官能团发生交联反应的数量比(3:2)无序地排列在固定大小的球壳区域中，球壳结构建模参数如表 1。图 1 所示为交联反应机理，在整个反应过程中，AL-3040 中的环氧基首先发生开环反应，之后环氧基中与 O 原子相连的 C 原子与 DETA 中氨基上的 N 原子相连形成交联键，同时发生去氢反应，从而形成稳定的分子片段。

表 1 球壳结构建模参数

AL-3040 数量(个)	900
DETA 数量(个)	600
球壳内径(Å)	80
球壳外径(Å)	150
分子间距(Å)	2.5

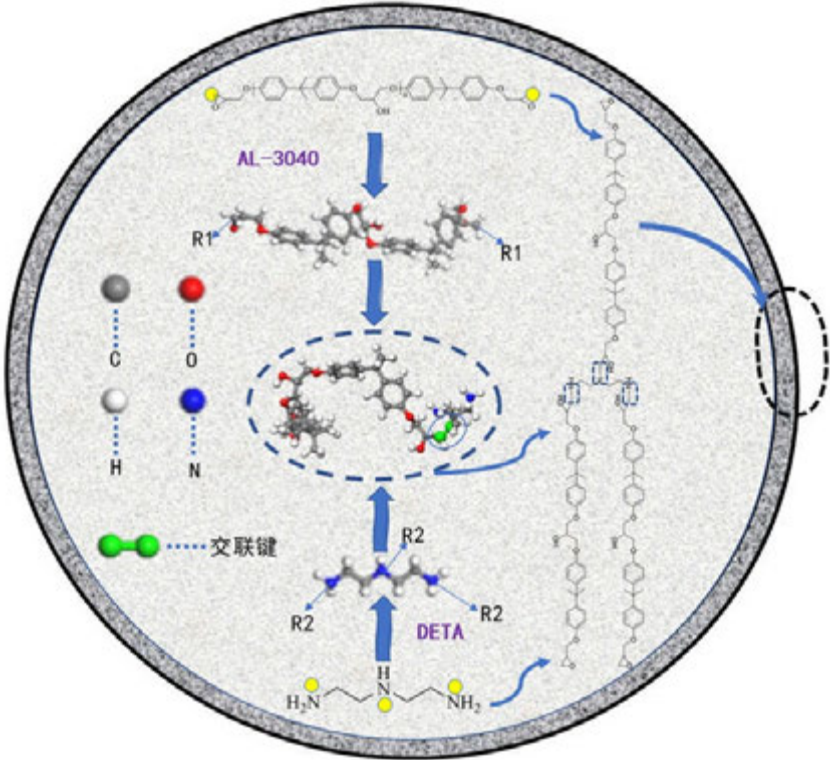


图 1 交联机理

对于构建交联结构，目前主要有三种构建交联聚合物的方法，第一种是在有限大小的盒子里直接使用线型的分子来表示真实的环氧树脂网络结构，这便对分子数量产生了限制^[9]；第二种方法是用类似于构建聚合物的方式来将含有交联键的单元形成大范围的交联结构^[10]，两种方法都比较简单，而且很难应用于构建不同交联度的球壳的任务之中。

第三种构建交联结构的方式一个动态的建模过程^[11,12]，相比于前两种构建交联结构的方式，这种动态的方法有着明显的优点，可以通过改变目标交联度、交联初始半径、交联步长以及最大交联半径等参数来获得符合分子动力学研究标准的不同交联度的交联结构。本文选用动态交联法构建交联结构，其建模流程如图 2 所示，具体为流程为：首先将参与交联反应的原子即 AL-3040 分子环氧基中的 C 原子和 DETA 分子胺基上的 N 分别标记为 R1 和 R2；之后设置目标交联度，初始半径 $R_{\min}$ ，步长半径 R_{step} 以及最大截断半径 $R_{\max}$ 等基本参数。进而检查 R1 和 R2 之间的距离是否小于 $R_{\min}$ ，若在 $R_{\min}$ 范围内，R1 原子所在的环氧基断开并与 R2 原子所在的胺基相连即形成交联键；此时若达到目标交联度则程序结束，否则程序会按照步长 R_{step} 逐步增加搜索半径并进一步形成交联键，直至达到目标交联度或者搜索半径达到 $R_{\max}$ 。本文采用 perl 脚本来构建交联结构并进行数据统计。输出达到目标交联度的模型如图 3 所示，蓝色高亮即为因发生交联而形成巨分子的部分，随着交联度的增加，蓝色区域即交联片段也逐渐显著增加。在交联壁材分子模型构建完成后，将半径略小于球壳内径的烷烃球核置于球壳中心即可完成核壳结构的构建。完整的相变胶囊模型如图 4 所示。

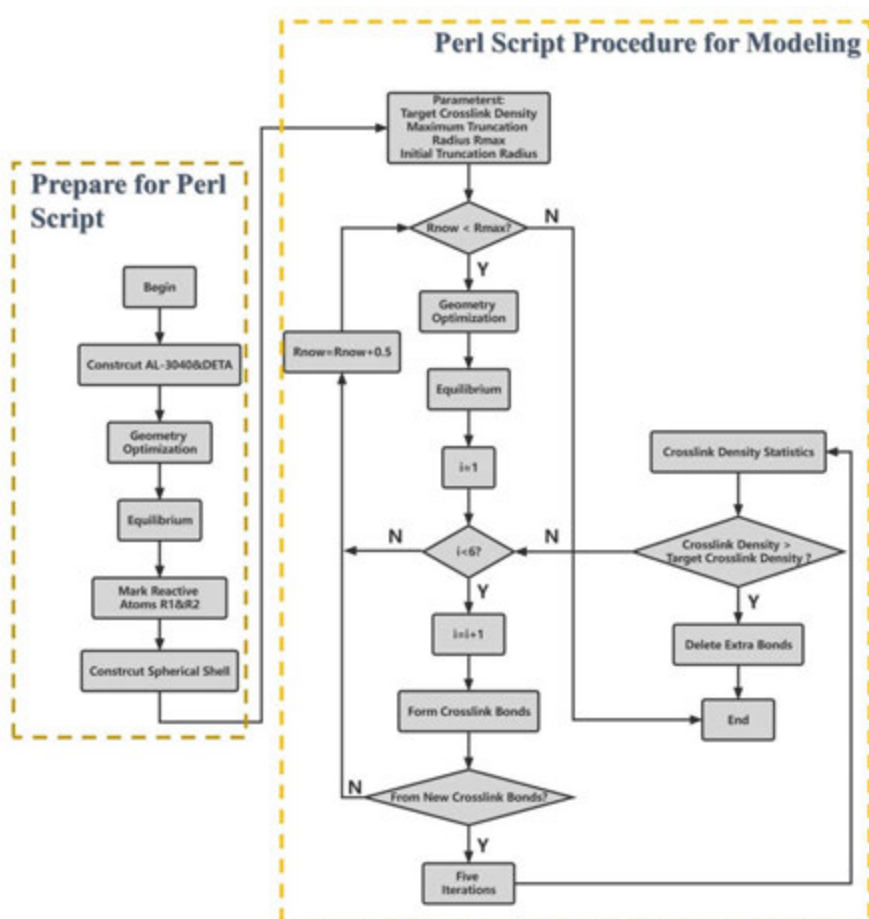


图 2 交联程序运行流程

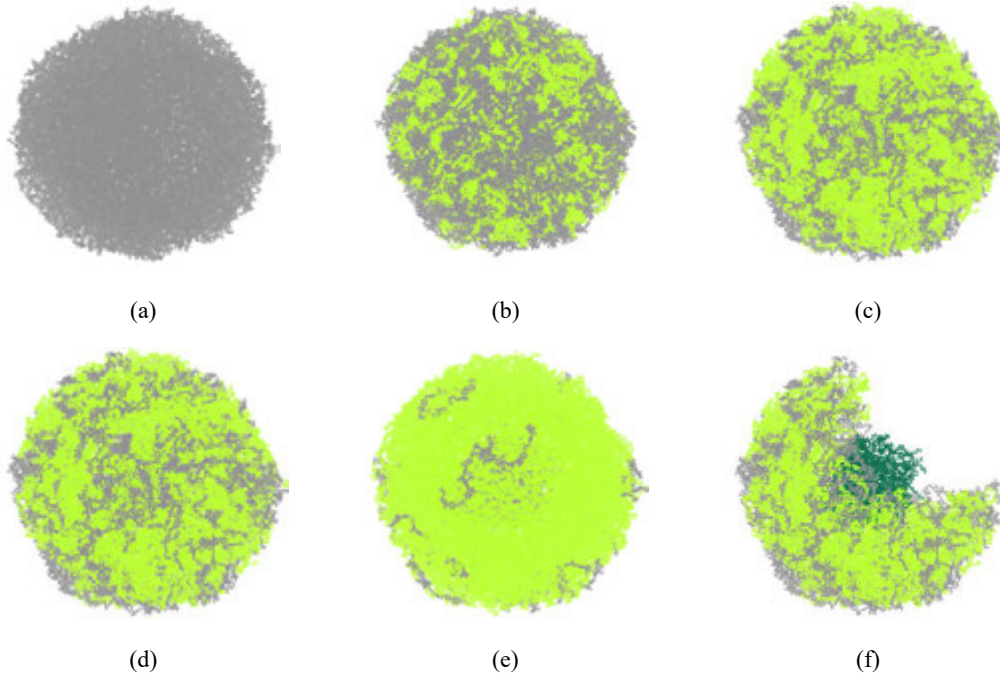


图3 不同交联度的交联球壳结构 (a)交联度为 0%; (b) 交联度为 20%; (c) 交联度为 40%; (d) 交联度为 60%; (e) 交联度为 80%; (f) 纳米胶囊核壳结构模型 (高亮: 交联结构; 灰色: 未交联部分; 深绿色: 烷烃芯材)

1.2 计算方法

对构建好的相变胶囊模型首先进行能量最小化, 避免存在原子重叠和结构不合理的现象, 能量最小化采用最速下降法、牛顿-拉森法以及共轭梯度法相结合的方式进行。在 NVT 系综下对体系进行不同温度的模拟温度, 整个计算过程中求解运动轨迹的算法为 Velocity Verlet 算法, 基于该算法, 在 $t+\Delta t$ 时刻体系原子的位置和速度可分别表示为:

$$r(t+\Delta t)=r(t)+\frac{1}{2}(\Delta t)^2 a(t) \quad (1-1)$$

$$a(t+\Delta t)=\frac{f(t+\Delta t)}{m} \quad (1-2)$$

$$v(t+\Delta t)=v(t)+\frac{1}{2}[a(t)+a(t+\Delta t)]\Delta t \quad (1-3)$$

力场(势函数)选择为 COMPASS 力场, 力场可应用于各种常见的有机物、无机物、聚合物、金属、金属氧化物、金属卤化物等共价分子体系。该力场是根据分子的凝聚态特性、单分子的初始计算和实验数据, 对各种系统进行了仿真和验证, 可以精确地模拟出大范围内的分子系统的微观构象、原子振动和热物理特性。COMPASS 力场的势能函数可具体表示为:

$$E_{total}=E_{bond}+E_{angle}+E_{torsion}+E_{oop}+E_{cross}+E_{elec}+E_{lj} \quad (1-4)$$

其中, E_{bond} 表示键伸缩相互作用能; E_{angle} 表示键角弯曲相互作用能; $E_{torsion}$ 表示二面角弯曲相互作用能; E_{oop} 表示离平面振动相互作用能; E_{cross} 表示各项的交互作用项, 上述

各项均属于成键相互作用。而 E_{elec} 和 E_{lj} 属于长程非键相互作用，分别表示静电相互作用和范德华相互作用。除此之外计算静电相互作用和范德华相互作用采用 Group-based 的方式，系综选择为 NVT 系综，模拟时长为 500 ps，时间步长为 1 fs。

体系的力学特性通过非平衡分子动力学方法计算得到，在非平衡分子动力学方法中通过对体系施加应力或应变来计算相应的应变或应力来求得体系的力学性质，在此过程中还可以将温度的影响同时考虑在内，但是施加应变的方式计算的应力难以收敛，因此本文采用对体系施加应力计算响应应变的方式来求得体系的力学特性。在整个过程中需要预先对整个体系进行一定步数的预平衡，然后对体系施加相应的应力在运行相应的步数来进行数据的收集。

2 结果与分析

2.1 自由体积

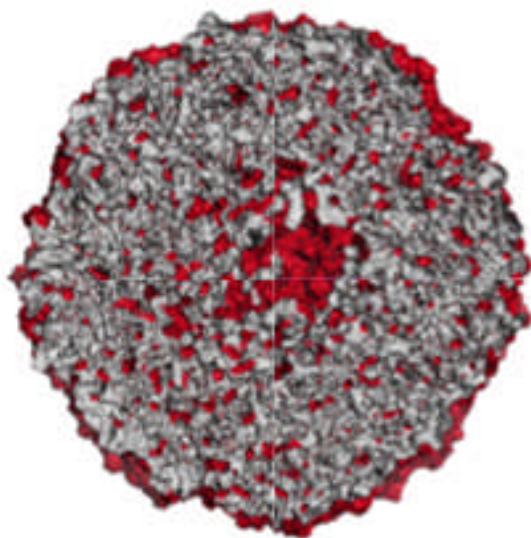


图 4 Connolly 表面计算自由体积示意图

自由体积为分子体系中未被占据的位置，为分子提供了运动的空间，占据体积则为被分子占据的位置。本文采用分析 connolly 表面的方式对不同体系壁材的自由体积和占据体积进行了计算，整个分析过程中利用微小的探针对整个体系进行探寻，同时设置 vdw 比例因子即探针无法进入的硬壳，探针将以此为标准进行探寻并将存在空隙的部分进行标记，如图 4 所示其中红色部分为探针标记的部分即分子体系中的自由体积。

不同交联度体系壁材在不同温度下的占据体积和自由体积如表 2 所示，可以看出随着温度的升高，各体系壁材的自由体积呈现出微弱的减小趋势如图 5(b)所示，主要是由于体系扩散能力的增强。随着交联度的增加，添加到壁材中的 DETA 数量也会随之增加，但是从数据上并未出现明显的大幅度增加，甚至在 80%交联度的体系中还出现了下降的现象，此趋势可明显地在图 5 中呈现出来。曲线(a)斜率逐渐减少，(b)中的曲线间的距离也越来越小，这是由于交联度的增加使得体系中分子片段的分子量越来越大，分子与分子之间相互制约限制了分子之间的运动，从而限制了占据体积随交联度的增加，甚至导致 80%交联度体系占据体积小于 60%体系的占据体积。

表 2 不同交联度体系在不同温度下的占据体积和自由体积

交联度	温度(K)	占据体积(10^2 nm^3)	自由体积 (10^3 nm^3)
0%	273.15	6.901	7.309
	283.15	6.905	7.309
	293.15	6.912	7.308
	303.15	6.910	7.308
20%	273.15	7.283	7.272
	283.15	7.286	7.271
	293.15	7.285	7.271
	303.15	7.289	7.271
40%	273.15	7.516	7.248
	283.15	7.519	7.248
	293.15	7.521	7.248
	303.15	7.522	7.248
60%	273.15	7.585	7.241
	283.15	7.593	7.240
	293.15	7.591	7.241
	303.15	7.594	7.241
80%	273.15	7.571	7.243
	283.15	7.573	7.243
	293.15	7.576	7.243
	303.15	7.577	7.242

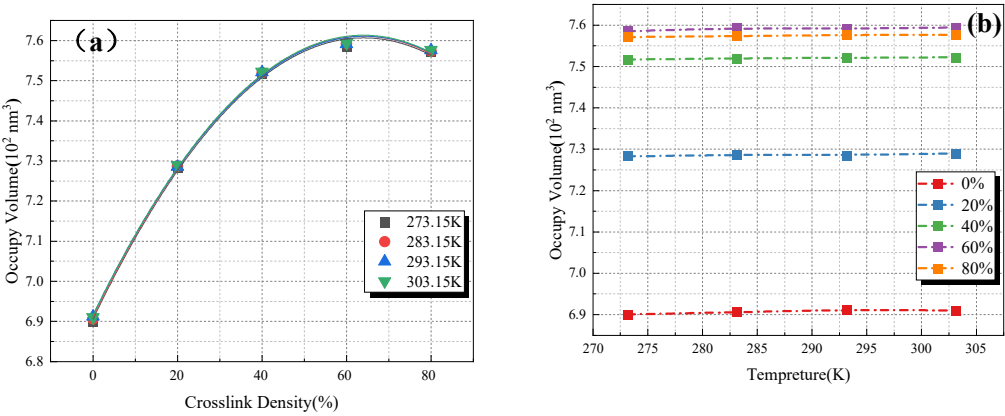


图 5 (a) 占据体积随交联度变化散点图; (b) 占据体积随温度变化曲线

2.2 能量分析

将势能分解为不同的能量组分有助于了解在交联度以及温度变化过程中各势能组分的变化规律，从而进一步推测整个过程中体系的结构变化以及其热扩散性的变化。图 6 以及图 7(a)-(f)为总势能以及其势能组分随温度和交联度的变化，依次为键角弯曲能、

键伸缩能、离平面振动能、二面角扭转能以及静电相互作用能。在不同交联度的体系中，随着温度的升高总势能及其各组分均随着温度的升高而增加，其中以键伸缩能和离平面振动能增加趋势较为明显，但随着交联度的增加，该种趋势受到一定程度的抑制。随着交联度的增加总势能随之减少，主要体现在键角弯曲能以及二面角扭转能的减小，其主要原因是随着交联度的增加体系中逐渐形成较大的分子片段使得键角之间以及分子平面之间更加难以发生弯曲以及扭曲，造成能量的降低。键伸缩能的增加主要是由于随着交联度的增加，主要是交联键的数量随之增加，而且相较于之前的成键交联键更加稳定。而静电相互作用力等长程相互作用力，由于交联键的存在使得整个体系结构更加紧凑致密，减小了原子与原子之间的距离使得静电相互作用力增加，但是由于原子与原子之间存在斥力，导致静电相互作用力的增加幅度随之减少。

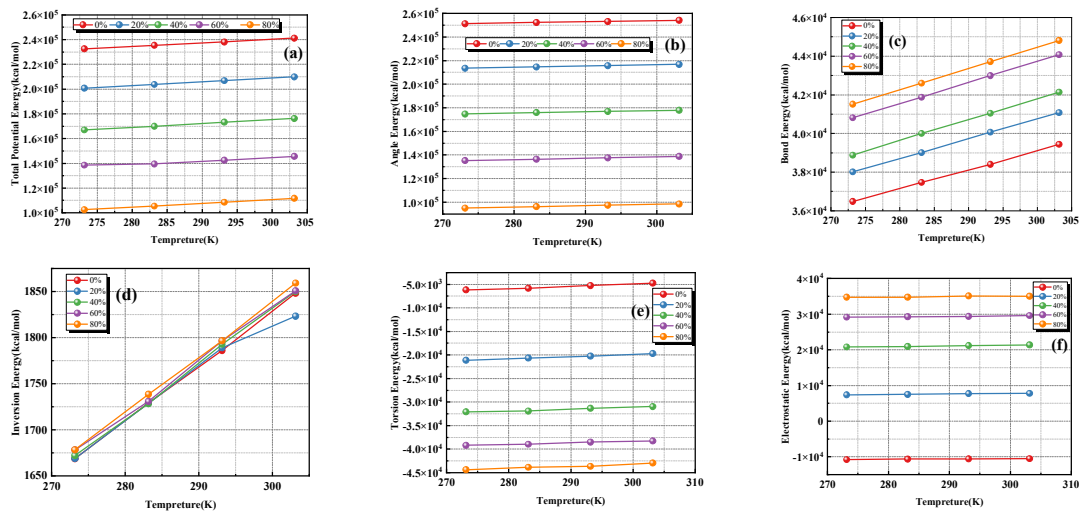


图 6 总势能(a)及其组分随温度变化曲线:(b) 键角弯曲能; (c) 键伸缩能; (d) 离平面振动能; (e) 二面角扭转能; (f) 静电相互作用能

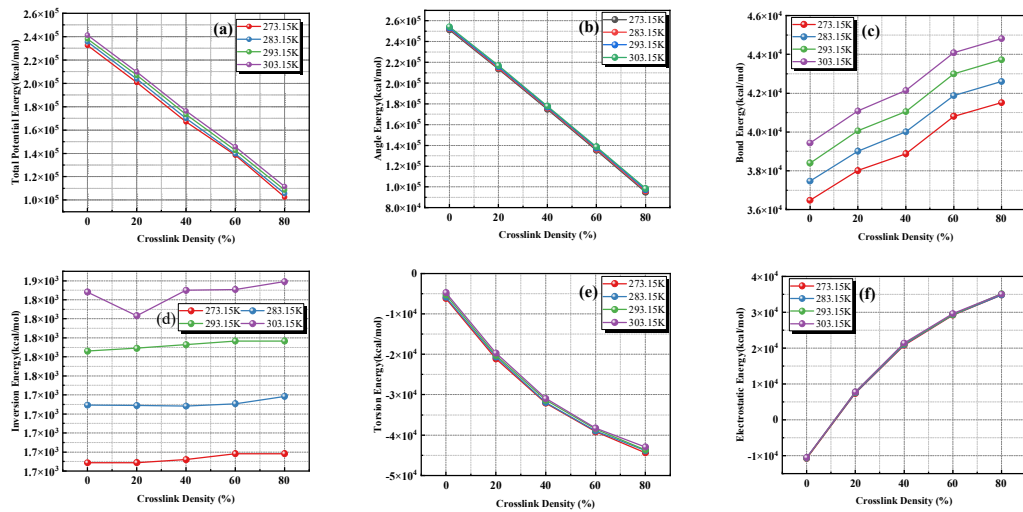


图 7 总势能(a)及其组分随交联度变化曲线:(b) 键角弯曲能; (c) 键伸缩能; (d) 离平面振动能; (e) 二面角扭转能; (f) 静电相互作用能

2.3 热稳定性分析

表 3 不同交联体系承受的温度阈值

交联度	承受最高温度区间(K)
0%	523.15-530.15
20%	530.15-533.15
40%	540.15-543.15
60%	593.15-603.15
80%	620.15-623.15

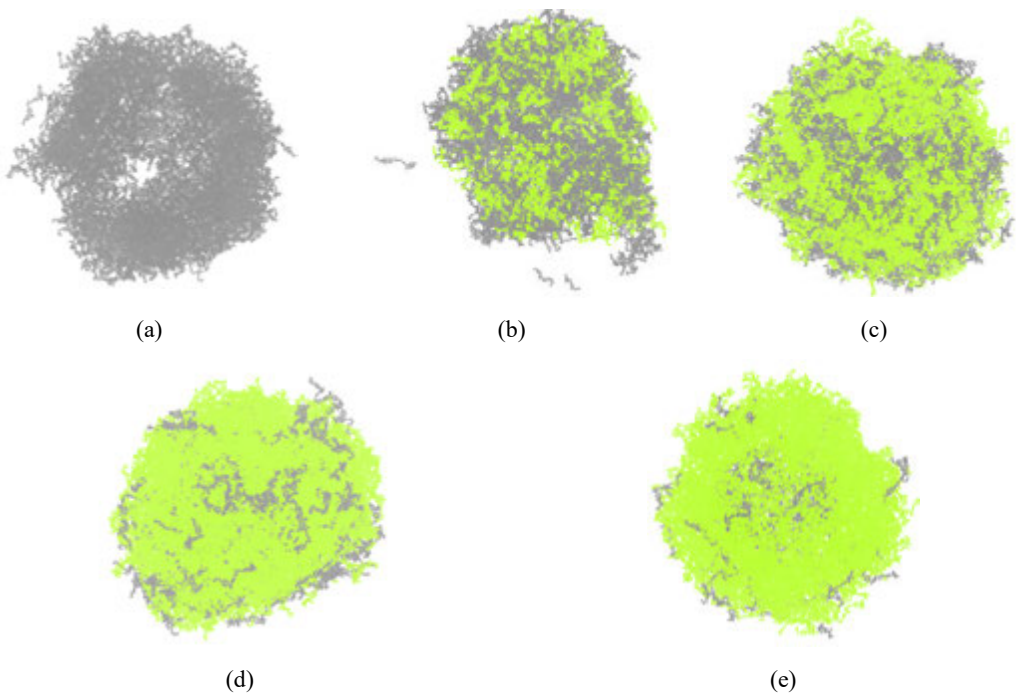


图 8 温度为 623.15 K 下不同交联度胶囊形态(a) 交联度为 0%; (b) 交联度为 20%; (c) 交联度为 40%; (d) 交联度为 60%; (e) 交联度为 80%

整个胶囊的热稳定性是通过对胶囊施加远高于其正常工作的温度来测试的，测试时间为 200ps。随着温度的升高，分子运动会加剧，分子间的间距会达到一个无法计算的 距离，这将导致整个模拟过程自动停止。若整个体系可以完成 200 ps 的测试则定义该温 度区间为体系可以承受的最高温度阈值。不同的交联系统所能承受的温度阈值如表 3 所 示。随着交联度的增加，体系所能承受的温度阈值也在增加，这是由于交联键的存在使 分子间的相互拉伸加强，减少了其在体系外移动的机会。当交联度较低时(0%-40%)，体 系能承受的高温变化不大，增量约为 5-10 K,主要是因为此时的体系中未交联的分子占主 体，但当体系交联度达到 60%时与 40%的体系相比，温度阈值发生了较大的飞跃，增量 增加了 5 倍，达到 50K，在交联度最高的体系（80%）能承受的温度阈值为 623.15K， 与未交联的体系相比增加了约 20%。此外，我们还在 623.15K 高温下对各体系进行了测

试。图像显示，在未交联以及交联度较低的体系中，整个胶囊体系呈现出较大程度的形变甚至胶囊破裂芯材分子运动到壁材之外的现象，但是这种现象会随着交联度的增加而减少，而在高交联的体系中，虽然没有分子脱离体系，但分子间的距离增大已经不足以继续模拟，这是由于网状的交联结构存在使得体系中分子向体系外运动需要克服更大的阻力。图 8 显示了 623.15 K 温度下不同交联度纳米胶囊的形状。

2.4 力学特性

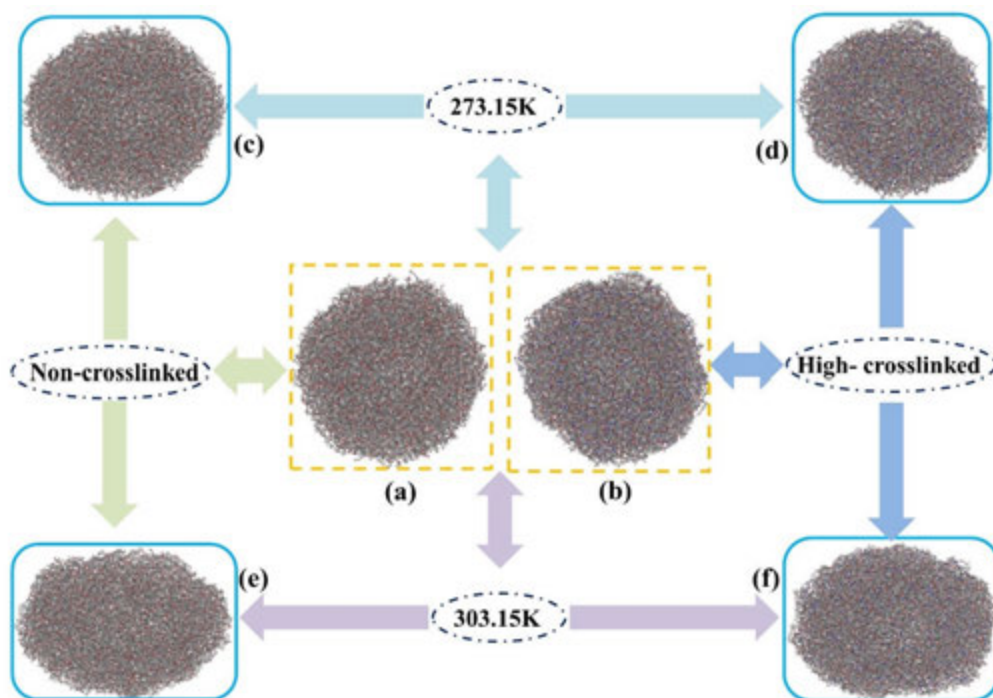


图 9 (a) 未施加应力未交联体系构型；(b) 未施加应力高交联体系构型；(c) 273.15K 下施加应力未交联体系构型；(d) 273.15K 下施加应力高交联体系构型；(e) 303.15K 下施加应力未交联体系构型；(f) 303.15K 下施加应力高交联体系构型

不同交联情况下以及不同温度下的胶囊形貌如图 9 所示，图中可以看出相较于未交联的体系高交联的体系会产生更小的形变，这是由于交联结构形成的网状结构限制了分子之间的运动；高温体系相较于低温体系会产生更大的形变量，这也从另一个角度印证了随着温度的升高胶囊体系的稳定性随之下降更容易发生形变。不同温度下各体系应力应变曲线如图 10 所示，(a)为 273.15 K 下各交联体系应力应变曲线，(b)为 303.15 K 下各交联体系应力应变曲线，随着交联度的增加体系体系所能承受的应力也随之增加，与图 10 的结论相互印证，但是增加的幅度逐渐减小，甚至交联度为 60%的体系和 80%的体系抗拉能力几乎相同。当应力较小时应力应变曲线维持线性增加，但应力足够大时各体系会产生塑性形变，273.15 K 下当未交联体系应力应变曲线不发生线性增长时交联度 20%-80%的四个体系应变分别为 13.1%、13.2%、12.9%、12.7%。303.15 K 下当未交联体系应力应变曲线不发生线性增长时交联度 20%-80%的四个体系应变分别为 12.5%、11.8%、11.7%、11.3%。

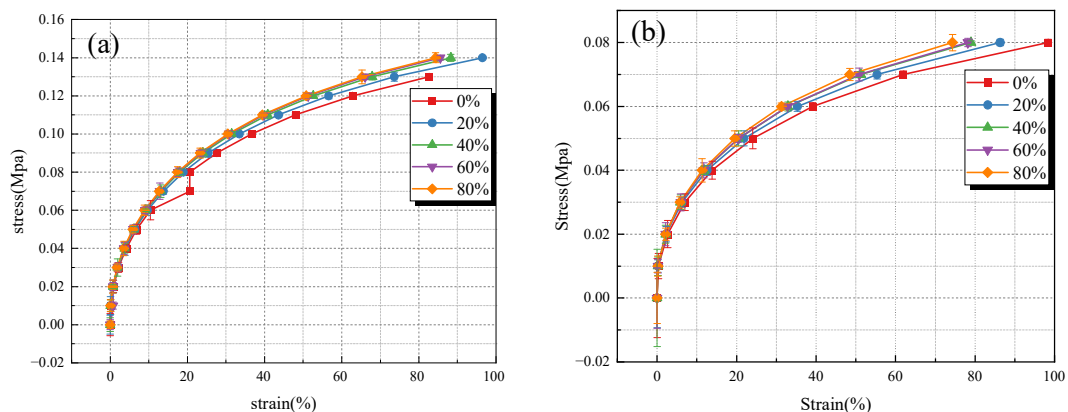


图 10 不同温度下各交联体系应力应变曲线(a) 273.15K 下应力应变曲线; (b)303.15K 下应力应变曲线

3 结论

本文通过动态交联法构建了 5 种不同交联度的完整核壳结构纳米胶囊模型，并对其进行了分子动力学模拟，研究了其不同温度下的形貌特征、热学特性以及力学性。结果显示，随着温度的升高，芯材以及的热扩散强度显著增加，能量也随之增加；随着壁材交联度的增加，会在一定程度上限制壁材占据体积的增加，同时整体势能会随之减小，对温度的承受能力也会随之增强，相比于未交联体系，高交联度的承温能力提高了约 20%，抗拉能力也随着交联度的增加而增加，但增加幅度逐渐减小。

参考文献

- [1] Behzadi S, Farid M M. Experimental and numerical investigations on the effect of using phase change materials for energy conservation in residential buildings[J]. *Hvac&R Research*, 2011, 17(3): 366-376.
- [2] Farid M M, Khudhair A M, Razack S a K, et al. A review on phase change energy storage: materials and applications[J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 45(9).
- [3] 宋志昊, 张昆华, 闻明, 等. 相变存储材料的研究现状及未来发展趋势[J]. *材料导报*, 2020, 34(21): 21099-21104.
- [4] Rao Z, Wang S, Peng F. Self diffusion of the nano-encapsulated phase change materials: A molecular dynamics study[J]. *Applied Energy*, 2012, 100: 303-308.
- [5] Rao Z, Wang S, Peng F. Molecular dynamics simulations of nano-encapsulated and nanoparticle-enhanced thermal energy storage phase change materials[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, 66: 575-584.
- [6] Liu X, Rao Z. Molecular dynamics simulations on the heat and mass transfer of hypercrosslinked shell structure of phase change nanocapsules as thermal energy storage materials[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 132: 362-374.
- [7] Huang J, Wang T Y, Wang C H, et al. Molecular Dynamics Simulations of Melting Behaviour of n-Hexacosane as Phase Change Material for Thermal Energy Storage[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, 25(4): 1839-1841.
- [8] Wu S, Ma X, Peng D, et al. The phase change property of lauric acid confined in carbon nanotubes as nano-encapsulated phase change materials[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 136(6): 1839-1841.

2353-2361.

[9] Hamerton I, Heald C R, Howlin B J. Molecular modelling of the physical and mechanical properties of two polycyanurate network polymers[J]. Journal of Materials Chemistry, 1996, 6(3): 311-314.

[10] Fan H B, Yuen M M F. Material properties of the cross-linked epoxy resin compound predicted by molecular dynamics simulation[J]. Polymer, 2007, 48(7): 2174-2178.

[11] Yang S, Qu J. Computing thermomechanical properties of crosslinked epoxy by molecular dynamic simulations[J]. Polymer, 2012, 53(21): 4806-4817.

[12] Nouri N, Ziaei-Rad S. A Molecular Dynamics Investigation on Mechanical Properties of Cross-Linked Polymer Networks[J]. Macromolecules, 2011, 44(13): 5481-5489.

3D 打印歧管换热器换热特性研究

高然¹, 李海旺¹, 黄毅^{1*}

(北京航空航天大学航空发动机研究院, 北京 100191)

(Tel: +86 188 1103 5560, Email: huangyi_buaa@buaa.edu.cn)

摘要: 针对高热流密度的发热器件, 需要一种紧凑高效的换热器保障其稳定可靠地运行。歧管式微通道换热器可以在较低的压降下获得较高的换热性能, 可以被视为一种极具潜力的换热形式。本文测试了一种 3D 打印歧管微通道换热器。微通道具有 1mm 宽和 3mm 深的特征尺寸, 换热器底面尺寸为 45.2mm×36.2mm。通过针对不同的换热器构型开展流动换热性能测试, 验证了优化后的构型在强化对流换热性能的增益作用。在实验测试的流量范围 15mL/min-720mL/min 内, 多歧管设计使得换热器的整体压降优于相当于同样特征尺寸的平行直通道, 且在 120mL/min 以上的流量下实现更高的换热能力, 因此综合换热性能明显优于传统平行直通道。所提出的设计亦可应用于阵列化布置, 其中每个换热器的流速可以独立调节。因此得以将冷却工质的分布进行进一步优化, 提高整个系统的冷却性能, 这在系统集成中显示出巨大的潜力。

关键词: 歧管换热器, 3D 打印, 高热流密度, 微通道

前言

微型换热器具有体积小、重量轻、传热能力高等特点, 是航空发动机传热技术的发展趋势之一。在微观尺度上, 工质的流动和传热现象与在宏观尺度上的明显不同。具有微通道和微纳复杂结构的换热器利用液体工作流体的高热容量来去除加热装置的废热。微纳复合结构实现了较大的液-固体积接触面积、较低的热阻以及泵功率的容易调节。因此, 可以用较小的换热器体积实现较高的冷却能力。

Tuckerman 和 Pease[1]于 1981 年引入了具有 11.1W/cm²K 的高传热系数的微通道散热器。尽管实现的较高的换热性能, 但实验测得的压降高达 214kPa, 因此后续的研究人员致力于减少压降, 以进一步提高综合换热性能。Harpole 和 Eninger[2]开发了一种热模型, 该模型可以在 1000W/cm² 的热流密度下实现不超过 30°C 的温升和 101kPa 的压降。同时也在具有歧管结构的微通道换热器的两相流上进行了进一步的研究。Baummer 等人[3]通过具有两相工作流体 HFE-700 的 42μm 宽和 482μm 深的微通道, 在热流密度 300 W/cm² 的条件下实现了小于 50 °C 的芯片温升。Sarangi 等人[4]通过仿真方法, 探索了歧管式微通道换热器内, 微通道单元内部的流动与压强分布情况, 并借助仿真结果提出了

优化微通道设计的方法。Ditri 等人[5]通过在 GaN 芯片原位键合的方式,大幅降低了接触热阻,使得芯片的系统效率实现了 3-5%的提升。Drummond 等人[6]通过对 3×3 阵列化的微通道布置在 5mm×5mm 面积的芯片表面,实现了在 910 W/cm² 的热流密度下芯片温升为 47°C,且压降不超过 162kPa。Back 等人[7]对比了 3×3 与 9×9 阵列结构在换热性能和流动阻力方面的差异,在 1247.8 W/cm² 的热流密度下实现了 27kPa 的压降,此时芯片温度为 112°C。Kharangate 等人[8]设计了特征尺度 7.3-15.3 的空气冷却器,通过对比歧管式设计与传统设计,发现歧管式设计可以将热流密度提升三倍。Erp 等人[9]通过 MEMS 工艺刻蚀加工了硅基歧管式微通道换热器,以 0.57W 的泵功实现了 1.7kW/cm² 的高热流密度下的换热能力,此时努塞尔数高达 16。Gilmore 等人[10]通过仿真方法,探索了微通道内进出口侧以及滞止区的扰流结构对流动换热性能的影响,发现了前者可降低 79.2% 的压降且后者可降低 17% 的压降,实现了热阻降低 22.4% 的结果。Silva 等人[11]通过增材制造的方法加工了歧管式换热器,并对其换热性能进行了测试。Kong 等人[12]通过整体式设计方法,综合考量了底面温升、换热能力以及压降等参数,实现了相比于传统设计 139% 的综合换热性能提升。本工作的重点是设计、制造和测试一种歧管微通道换热器,该换热器可以进行阵列布局,亦可适用于多相流换热的相关研究。针对初次设计出现的压降过大问题,重新设计了进出口结构,并拓展了歧管数量,并对实验结果进行了对比。

1 实验方法

1.1 设计和装配

歧管微通道换热器能够通过设计多个入口和出口来分配流量。因此,流体可以以较低的温度和较低的速度进入通道,因此得以实现较低的热阻、较低的压降和更好的冷却性能。由于进出口的布置,对于工质的流动产生较为明显的扰动,这将进一步提升歧管换热器的换热能力。整个换热器结构由 3D 打印方式进行加工,由三层不同功能的构型所组成,其装配效果如图 1 所示。

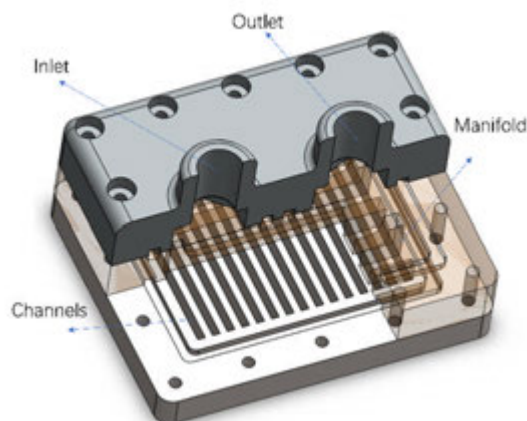


图 1 Manifold 换热器装配示意图

顶层为铝合金材料,是工质的进口和出口层,其正面由内螺纹与实验管路的鲁尔接

头相连接，背面为流道用以向下一层输送工质。旧有的设计背面为整体腔体，改进后的设计背面为分散的流道以更好地实现流量分配并降低阻力；

中间层为铝合金材料歧管层，其正面由方孔承接顶层来流的工质，背面作为歧管向微通道层输送工质。通过歧管层的流量分配能力，降低了微通道进口工质温度，并对底层的微通道进行分段；

底层为铜合金层，其正面为 1mm 宽、3mm 深的平行直通通道。通过中间层的歧管进行流量分配，在总体流速不变的条件下，降低了分段后微通道的段内的雷诺数，因而实现了更低的流动阻力。底层背面为 1.5mm 厚平底，粘接三个微型热电偶，再与加热版通过导热硅脂粘连。

换热器配合面通过机械加工进行表面精加工，并设置有安置密封圈的沟槽，以实现层与层之间的妥善密封，三层结构由十四个螺栓组装成为整体。由于此设计的四周形状规整，因此可以实现多个换热器的阵列化排布，通过对各个换热器流量的独立调节，得以实现对集成化系统的高效冷却。

图 2 所示的初次设计中，优于进出口存在突扩突缩，因而出现了流阻过大的问题。通过优化进出口的结构，去除了突扩突缩的腔体，如图 3 所示。因而大幅度降低了换热器的整体流阻，并实现了综合换热性能的大幅度提升。

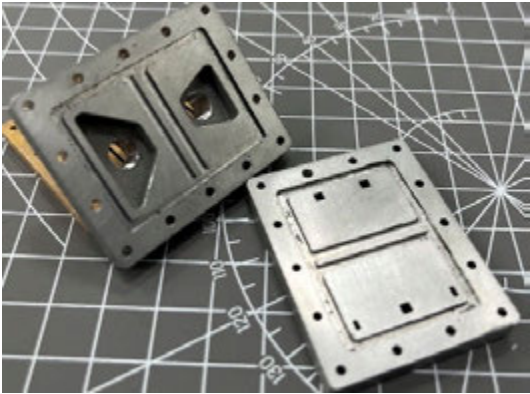


图 2 初次设计的进出口结构

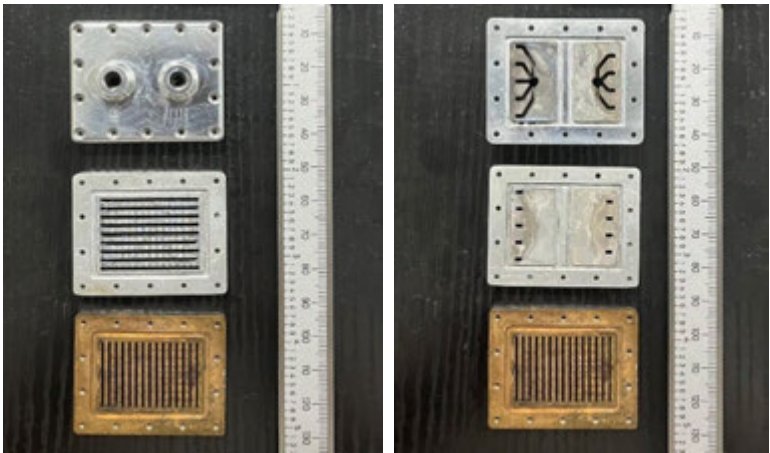


图 3 优化后的加工成品图

1.2 实验回路

本次试验搭建了由恒温水浴、柱塞泵、压差计、科氏流量计以及温差热电偶构成的回路，用以测试底部温升、换热器压降和工质温升。优莱博 CS12 恒温水浴具有 0.2℃ 的控温精度，用以向换热器进口提供恒定温度的去离子水；Sanotac 柱塞泵型号 SP6015 用以提供恒定体积流量的工质，并通过一个 Bronkhorst 流量计实时监控流量；Honeywell 压差计型号 ST800，用以测量换热器进出口两端压降；在进出口位置正下方及两点中间，布置三个超微 K 型热电偶，用于测量工质换热器底面温度。进出口温度由相同型号热电偶测量；换热器底面使用一个贴片式电阻丝加热，其输出功率由一个恒惠 HCP-1022 直流电源控制。加热后的工质流回恒温水浴中重新进行循环。实验装置的测量误差如表 1 所示。

表 1 测量误差

变量	测量误差
ΔP	$\pm 0.075\%$
ΔT	$\pm 0.3^\circ\text{C} (< 100^\circ\text{C})$
$\dot{V}$	$\pm 0.5\%$

1.3 实验内容与数据处理

针对旧有的设计以及改进优化后的设计，开展了针对流动换热性能差异的实验研究。在 15mL/min 至 720mL/min 的五种不同流速下，以流速的 2 倍为间隔，在四到五种不同的热流密度下，记录不同加热功率下的底面温升、进出口温差和进出口压降。利用精度 0.1% 的 NI 数据采集系统，收集上述数据以进一步处理。

由于换热器外壳包覆厚度充足的保温材料，通过进出口的温差热电偶采集的进出口流体温度数据，计算出输入热源的加热功率 Q 。具体计算公式为：

$$Q = C_p * \rho * \dot{V} (T_{out} - T_{in}) \quad (1)$$

对流换热系数 h 由加热功率 Q ，底面面积 A 以及底面平均温度和工质进口温度求出，具体计算公式为：

$$h = \frac{Q/A}{\frac{T_{bottom 1} + T_{bottom 2} + T_{bottom 3}}{3} - T_{in}} \quad (2)$$

努塞尔数 Nu 由对流换热系数 h ，特征尺度 L 和导热系数 k 求出，具体计算公式为：

$$Nu = \frac{h * L}{k} \quad (3)$$

综合换热性能 COP 在相同的流量和底面温升条件下，由热源功率 Q ，体积流量 $\dot{V}$ 和压差 ΔP 计算得出，具体计算公式如下：

$$COP = \frac{Q}{\dot{V} * \Delta P / 60000} \quad (4)$$

数据处理的计算误差如表 2 所示。

表 2 计算误差	
变量	计算误差
Q	$\pm 2.5\text{-}7.7\%$
h	$\pm 2.8\text{-}8.6\%$
Nu	$\pm 2.8\text{-}8.6\%$

2 结果与讨论

通过针对新旧两种不同进出口构型的歧管式换热器开展流动换热实验，得出了以下结果并与直通道流动换热的理论值进行对比和讨论。

2.1 流动压降

图 4 显示了不同流量下，旧的构型设计以及新的 4 组、8 组歧管下，与直通道理论压降的对比。从结果中可以看出，旧的结构在流量较低时，可以体现出歧管式换热器减阻的结构优势，但是由于进出口结构设计的缺陷，但流量较高时，突扩突缩结构会产生较大的流动阻力，导致其减阻方面出现负面的效应。

通过对进出口结构的进一步优化，相比于直通道的流动阻力，新的设计在降低流动阻力方面产生了显著的效果。直通道的理论压降随着流量的增大线性提高，而优化后的歧管式结构在低流量下，压降的增长趋势明显趋缓。在 480mL/min 条件下，改进后的构型减阻效果相比直通道压降降低约 60%，反观旧的构型压降要高于平行直通道 80%。随着流量的进一步提高，压降增长的趋势有所加快，但是在 720mL/min 流量下，改进后的构型相比直通道仍具有约 33%的减阻效果。

针对改进进出口结构的情况下，在低流量下 8 组歧管的结构产生的压降略低于 4 组歧管结构的压降。在高流量下，8 组歧管的压降相比于 4 组歧管的压降略高。原理上更多组歧管结构应当进一步降低压降，分析可能的原因是歧管的宽度与微通道特征尺度的匹配存在一定的关系。下一步将继续对歧管结构进行优化以实现更好的流量分配，并通过仿真等方法探索歧管和通道的匹配关系。

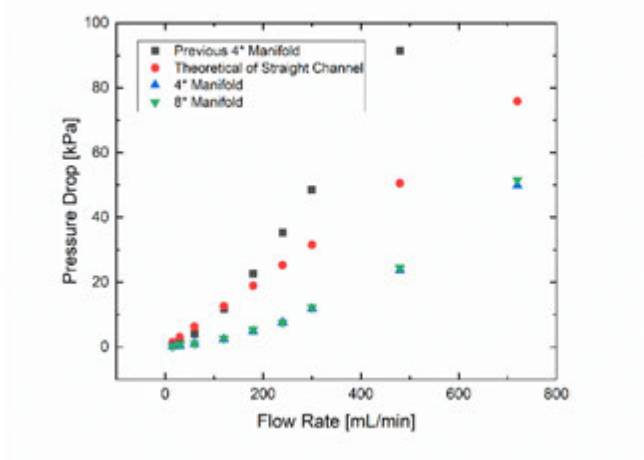


图 4 不同流量下压降对比

2.2 底面温升

图 5 展示了在两个热源功率下，针对旧的构型设计以及优化后的 4 组和 8 组歧管构型在不同流量下的底面温升情况。总体来看旧的设计在抑制底面温升方面具有一定优势。在两种不同流量下，旧的设计的底面温升都低于新的设计。

当流量为 60mL/min 时，从图上可以看出旧的设计与新设计的 4 组以及 8 组歧管的底面温升几乎没有差异。但当流量为 240mL/min 时，三种结构的结果存在着较为明显的差异，旧的设计的底面温升明显低于新的设计。在电源功率为 140W 时，改进 8 歧管结构的底面温升高于改进 4 歧管结构底面温升约 10℃。改进 4 歧管结构的底面温升高于旧的 4 歧管底面温升约 4℃。当热源功率进一步提高至 200W 时，旧的设计在底面温升方面存在着 15℃以上的优势。

针对于这种结果，分析可能的原因是旧的设计虽然在流阻方面没有优势，但是旧的结构对于流动有较大的扰动，于此提升了通道的换热能力。新的设计在流动阻力方面进行了优化，但由于流动的雷诺数较小属于层流，因此更依赖对流动的扰动来提高换热能力。

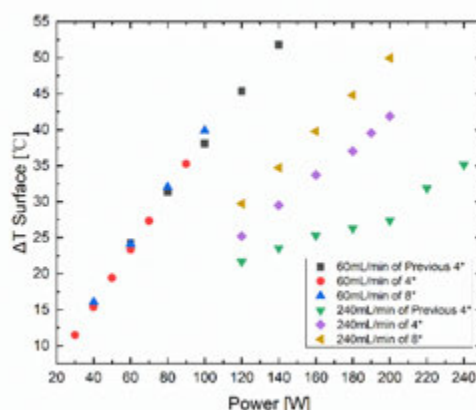


图 5 底面温升与热源功率关系

2.3 对流换热系数

图 6 显示了对流换热系数随流量的变化趋势。从结果可以看出，在低于 120mL/min 的流量下三种构型的对流换热系数差距较小；在高于 120mL/min 的流量下，旧的设计在换热性能上具有较为明显的优势。旧的设计在 240mL/min 可达到 4700W/cm²K 的对流换热系数，但改进后的设计在 720mL/min 下方可达到 3000W/cm²K 且增长趋势明显趋于平缓。对比优化后的两种设计，8 组歧管结构在低流量下的对流换热系数略高于 4 组歧管结构；在高流量下的结果则与之相反。

分析可能的原因在于旧的设计产生的扰动更为强烈，因而其对流换热系数强于改进后的设计。而优化后的设计虽然流阻有明显的降低，但其内部的流动特性则与层流更为接近。由于 8 组歧管的数量相比 4 组歧管提高了一倍，歧管的宽度更多地占用了通道的流动区域，使得内部的流动状态产生了一定的变化，因此未能体现出歧管数量与换热性能共同提高这一规律。

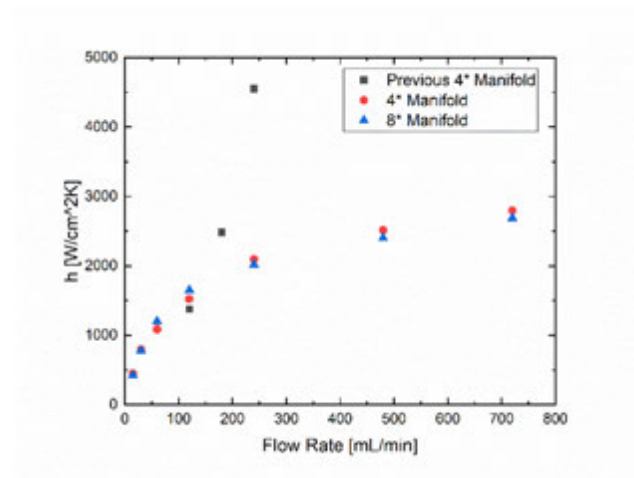


图 6 对流换热系数与流量关系

2.4 努塞尔数

图 7 显示了通过对流换热系数以及通道的特征尺度换算出的努塞尔数，并与方管层流换热的理论值进行了对比。从途中可以看出在 120mL/min 流量时，歧管式换热器的换热性能开始优于方管直通道层流的换热能力。当流量低于 120mL/min 时，歧管式换热器的努塞尔数低于方管层流的理论值 4.36；当流量高于 120mL/min 时，此时的歧管式换热器的努塞尔数有着增长的趋势，而此时直通道的流动仍然保持为层流，因此其努塞尔数仍然保持在 4.36 这一理论值。由此可见，歧管式换热器通过进出口结构的紧密排布，使得其对微通道内的层流流动产生了较为显著的扰动，有效提高了其换热性能。

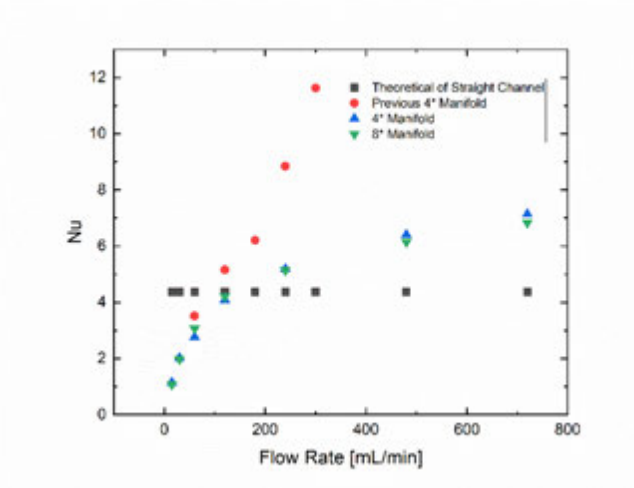


图 7 努塞尔数与流量关系

2.5 综合换热性能

图 8 显示了旧的设计与改进设计的综合换热性能 COP 的对比结果。将柱塞泵流量统一设定为 240mL/min，并通过控制热源功率，使三组实验的底面温升保持为一个定值 45°C，代入换热能力与压降进行换算，以衡量其综合换热能力。

从结果来看改进后的设计在综合换热性能指标 6 倍优于旧的设计。尽管旧的设计在换热性能上具备一定的优势，但是新的设计通过优化进出口结构大幅降低了流阻，因此综合的换热性能远远优于旧的设计。

在改进后的两种结构的对比中，8 组歧管的设计在综合换热性能上具有一定的优势。在计算 COP 的条件中，240mL/min 的流量下，8 组歧管的设计在流阻方面具备一定的优势，且换热性能落后 4 组设计不大。经过换算后 8 组歧管的综合换热性能略优于 4 组歧管设计。

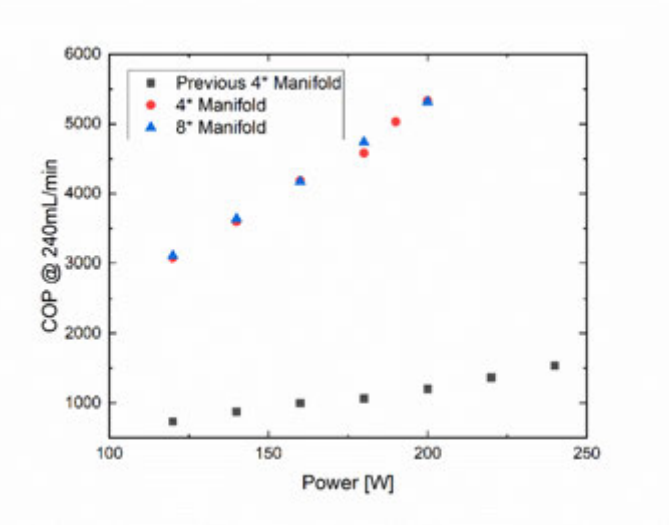


图 8 综合换热性能与热源功率关系

4 结 论

该工作展示了歧管微通道换热器的设计、制造和测试结果。三层布局实现了在将多个换热器组合为阵列布置时独立控制每个换热器的可能性，以提高冷却效率。通过对进出口的优化设计，实现了对流阻的有效改善。通过对底面温升和进出口温度的测量，得到了本次设计的歧管式换热器的换热性能等相关数据。通过对不同结构的测试和对比，探索了结果差异的来源，并为进一步的优化与改善提供了方向。

在流阻方面，通过优化进出口的结构实现了流阻的大幅度降低，体现出了多歧管构型在减阻方面的优势。优化后的流阻，在同流量下约为直通道理论值的 50%左右。在换热性能方面，亦实现了相比于直通道理论换热性能的大幅提升。在流量大于 120mL/min 的情况下，换热性能都显著高于平行直通道的理论换热能力。在综合换热性能方面，通过优化结构实现了流阻的有效降低，因此大幅提升了同底面温升下的综合换热能力。

进一步的研究将继续致力于优化传热性能，通过降低特征尺度以及优化歧管的流阻匹配等方式，实现换热性能的进一步提升。并最终实现具有多个独立流量可切换热器单元的动态自适应冷却系统。

参考文献

- [1] D.B. Tuckerman, R.F.W. Pease, High-performance heat sinking for VLSI, *IEEE Electron Dev. Lett.* 1981, 2 (5): 126–129.
- [2] G.M. Harpole and J.E. Eninger, Micro-channel heat exchanger optimization, in: *Proceedings of the Seventh Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium (SEMI-THERM VII)*, Phoenix, AZ, 1991, pp. 59–63.
- [3] T. Baummer, E. Cetegen, M. Ohadi, S. Dessiatoun, Force-fed evaporation and condensation utilizing advanced micro-structured surfaces and micro- channels, *Microelectron. J.* 2008, 39: 975–980.
- [4] S. Sarangi, K.K. Bodla, S.V. Garimella, J.Y. Murthy, Manifold microchannel heat sink design using optimization under uncertainty, *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 2014, 69: 92–105.
- [5] J. Ditri, R.R. Pearson, R. Cadotte, J.W. Hahn, D. Fetterolf, M. McNulty, D. Lupp, GaN Unleashed: The Benefits of Microfluidic Cooling, *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing.* 2016, 29: 376–383.
- [6] K.P. Drummond, D. Back, M.D. Sinanis, D.B. Janes, D. Peroulis, J.A. Weibel, S.V. Garimella, A hierarchical manifold microchannel heat sink array for high-heat-flux two-phase cooling of electronics, *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 2018, 319–330.
- [7] D. Back, K.P. Drummond, M.D. Sinanis, J.A. Weibel, S.V. Garimella, D. Peroulis, D.B. Janes, Design, Fabrication, and Characterization of a Compact Hierarchical Manifold Microchannel Heat Sink Array for Two-Phase Cooling, *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology.* 2019, 9: 1291–1300.
- [8] C.R. Kharangate, W. Libeer, J. Palko, H. Lee, J. Shi, M. Asheghi, K.E. Goodson, Investigation of 3D manifold architecture heat sinks in air-cooled condensers, *Applied Thermal Engineering.* 2020, 167: 114700.
- [9] R. van Erp, R. Soleimanzadeh, L. Nela, G. Kampitsis, E. Matioli, Co-designing electronics with microfluidics for more sustainable cooling, *Nature.* 2020, 211–216.
- [10] N. Gilmore, V. Timchenko, C. Menictas, Manifold microchannel heat sink topology optimisation, *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 2021, 170: 121025.
- [11] R.P.P. da Silva, M.V.V. Morteau, K.V. de Paiva, L.E. Beckedorff, J.L.G. Oliveira, F.G. Brandão, A.S. Monteiro, C.S. Carvalho, H.R. Oliveira, D.G. Borges, V.L. Chastinet, Thermal and hydrodynamic analysis of a compact heat exchanger produced by additive manufacturing, *Applied Thermal Engineering.* 2021, 193: 116973.
- [12] D. Kong, Y. Kim, M. Kang, E. Song, Y. Hong, H.S. Kim, K.J. Rah, H.G. Choi, D. Agonafer, H. Lee, A holistic approach to thermal-hydraulic design of 3D manifold microchannel heat sinks for energy-efficient cooling, *Case Studies in Thermal Engineering.* 2021, 28: 101583.

氮化镓基 HEMT 热点及声子非平衡热输运

胡宝义, 陈国富, 王照亮*

(中国石油大学(华东)能源与动力工程系, 新能源学院, 山东, 青岛, 266000)

(Tel: 17860826622, Email: wzhaoliang@upc.edu.cn)

摘要: 场效应管在运行过程中自热效应使其产生高温热点, 随电子器件集成度提高基底上场效应管密度逐渐增大, 密集纳米级热点在基底上的散热规律至关重要。本文采用电子和声子蒙特卡洛方法, 模拟了氮化镓基场效应管内的热点分布及其基底上不同热点间距下的热输运。考虑界面效应、热点峰值温度、平衡偏移率和有效热导率等分析了基底上的热输运特征。结果表明, 热点间的耦合增强了声子模式间的非平衡, 阻碍了基底散热, 导致场效应管温度升高。

关键词: 芯片热输运; 场效应管; 电声子耦合; 热点; 非平衡

0 前言

器件集成度的提高导致功率密度迅速增长, 单位产热量极大考验器件设备的寿命和可靠性。温度在 70°C 到 80°C 左右的设备, 每当温度增加 1°C, 其可靠性将下降 5% [1]。热点是电子在电场中获得的能量不能被晶格充分转移造成的[4]。虽然多核技术缓解了散热压力[2], 芯片内部的局部热点产生和热输运机制仍不清晰[3]。2004 年, Pop 等人首次提出 e-MC 方法来研究热点问题[5]。Rowlette 等人提出一种耦合电子蒙特卡罗和声子分流模型研究了热点对热输运的影响[6]。在此基础上, 将 e-MC 方法与声子玻尔兹曼方程结合, 研究了双栅 MOSFET 的自热效应[7]。Kajiwarra 等人将 e-MC 方法与非平衡格林函数方法相结合, 研究了一维半导体纳米结构的界面热输运[8]。e-MC 方法已成为模拟场效应管(FET)热点的有效方法。

基底上密集排列的 FET 相互耦合从而会影响传热。Honarvar 等人使用分子动力学方法对基底上的周期性纳米热源进行了模拟, 发现面内散射导致了热传递的定向通道[9]。Zeng 等人使用声子玻尔兹曼方程模拟了基底上周期性排列的纳米线的热输运, 发现紧密相连的周期性热源可以抵消孤立热源时存在的弹道输运效应[10]。Zhang 等人同样采用玻尔兹曼方程模拟了二维和三维情况下密集排列的纳米热源的瞬态热耗散, 发现热源间距与声子平均自由程相当时散热效果最佳[11]。对于基底上密集排列热点, 模拟中往往选择定温热源, 不具备真实器件热点选择性激发的特点, 热点描述不准确[12, 13]。此外, FET 与基底之间的界面一般被忽略, 导致界面的选择性透过没有被考虑在内。已经有研究表明, 界面和热点存在耦合作用从而会影响热输运[14]。本文同时考虑了热点的选择性激发和界面的选择性透过, 模拟了 FET 在热点和界面影响下的热输运情况, 并对因此导致的非平衡现象进行了分析。

本文基于电子蒙特卡洛方法和声子蒙特卡洛方法对位于 Si 基底上的 GaN 基高电子

迁移率晶体管(HEMT)的非平衡热输运进行了研究。通过平衡偏移率、热点分布、透射系数、有效热导率等参数对 HEMT 内部以及基底上的非平衡热输运进行了讨论,分析了热点与界面、热点与热点之间非平衡的耦合作用。

1 结构模型与模拟方法

本项工作中热输运模拟部分由声子蒙特卡洛方法完成,热点的模拟由电子蒙特卡洛方法完成,半导体工艺和器件仿真软件(Technology Computer Aided Design, TCAD)为电子蒙特卡罗方法提供了电场信息,第一性原理计算(ab-initio)为电子和声子蒙特卡洛方法的计算提供必要的声子信息。其基本流程如图 1 所示。

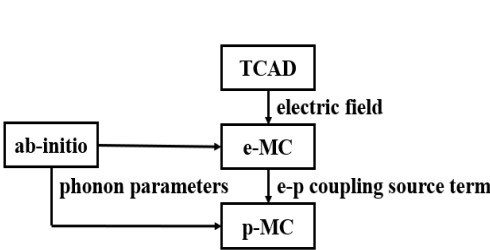


图 1 电声子耦合模拟

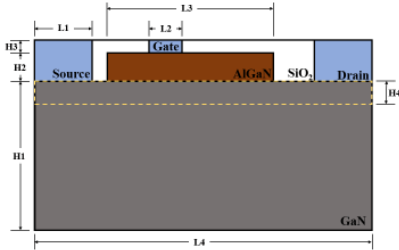


图 2 GaN 基 HEMT 示意图

Fig.1 Electron-phonon coupling simulation

Fig.2 GaN-based HEMT

随着技术进步,芯片集成度提高,FET 已经达到纳米量级^[15, 16]。由于使用 TCAD 模拟纳米尺度的 FET 存在难度,并且制程对温度分布没有明显影响^[17],本项工作采用 TCAD 模拟微米尺度 FET,并将计算结果缩小至纳米量级来模拟纳米级热点。鉴于本工作的主要目的是讨论热输运中的非平衡现象和规律,只需获得热点分布情况,因此认为这种简化方法是合理的。得益于 GaN 较大的电子迁移率、饱和电子速度和击穿电场,GaN 基器件具有更优秀的传导和开关性能,这使得 GaN 基 HEMT 备受关注^[18-20]。因此本项工作中选择如图 2 所示的 GaN 基 HEMT 作为模拟对象,相关的长度数据由表 1 给出。在 GaN 与 AlGaAs 异质结中形成的二维电子气位置通常在异质结界面附近,其厚度通常在几纳米到十几纳米之间。并且根据 TCAD 预测,热点焦耳发热主要集中于 GaN 靠近界面的位置,因此本工作只取黄色虚线框出的部分进行电子蒙特卡洛模拟来减小计算量。

表 1 GaN 基 HEMT 参数表

Table 1 Parameters of GaN-based HEMT

符号	长度(nm)
H1	1900
H2	23
H3	10
H4	27
L1	1300
L2	250
L3	4000
L4	7000

为了证明所模拟的 HEMT 器件的合理性,绘制了器件的 IV 曲线图,如图 3 所示。图 3(a)给出了不同栅极电压下漏极电流随源漏偏置电压的变化情况。从图中可以看出,漏极电流首先随源漏偏置电压的增大而增加,随后趋于饱和,该饱和值即为此工况下的驱动电流。随着栅极电压由-2 V 增加到 0 V,驱动电流逐渐增大,使电流达到饱和需要

的源漏偏置电压也逐渐增大。图 3(b)给出了源漏偏置电压为 5 V 时漏极电流随栅极电压的变化情况。从图中可以看出，本文所使用的 GaN 基 HEMT 为常开型器件，当栅极不施加电压时，器件处于导通状态。当栅极电压大于 -7 V 时，器件开始导通，当栅极电压达到 1V 时，漏极电流达到饱和状态。根据 HEMT 器件的 IV 曲线，本工作采用源漏偏置电压 $V_d=5$ V，栅极电压 $V_g=-1$ V 工况下的电场作为电子蒙特卡洛方法的输入电场。

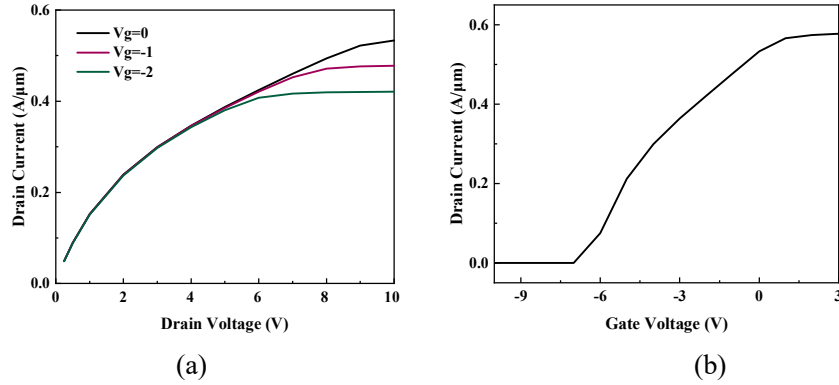


图 3 GaN 基 HEMT 的 I_d - V_d 曲线图(a)和 I_d - V_g 曲线图(b)

Fig.3 I_d - V_d curves (a) and I_d - V_g curve (b) of GaN-based HEMT

根据 TCAD 提供的电场，可以凭借电子蒙特卡洛方法描述电子的自由飞行和散射过程。自由飞行过程中，电子从电场中获得能量，这一过程满足动量定理，如式(1)所示。

$$\hbar \frac{dq}{dt} = -eE \quad (1)$$

式中， $\hbar$ 为约化普朗克常数， 1.05×10^{-34} J·s； q 为电子波矢， m^{-1} ； t 为飞行时间，s； e 为电子携带的电荷量， 1.60×10^{-19} C； E 为电场强度，V/m。

在飞行过程中，电子不可避免地发生各种散射，其中电子与声子之间的散射会使电子的能量发生较大变化，高能电子将大量能量传递给声子是热点产生的主要原因之一。电子蒙特卡洛方法通过模拟电子运动过程，并统计电子释放和吸收声子的信息，从而获得热点的焦耳产热数据，计算结果如图 4 所示。

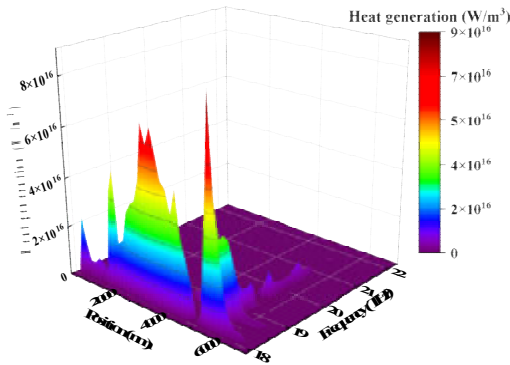


图 4 热点焦耳产热分布

Fig.4 Joule heat generation distribution of hotspot

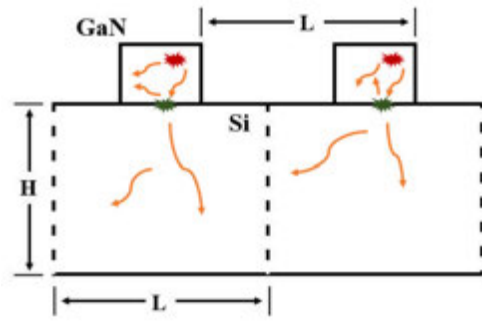


图 5 GaN 基 HEMT 热输运模型

Fig.5 GaN-based HEMT heat transport model

从图 4 中可以明显看出，热点的产热主要集中于 18~19 THz 的频率范围内。这说明在电声散射过程中，高能电子更倾向于将能量传递给频率较高的光学声子，这类声子群

速度较慢，很难将能量传递出去，并且电子的弛豫时间要远快于光学声子的弛豫时间，这导致了热量的累积，从而形成热点。在 18 THz 附近，热点产热量主要分布在器件的中部，但实际上在 5500 nm 处产热量广泛分布在 18 THz 到 21 THz 之间，5000~6000 nm 范围内的产热量占总产热量的 1/3，这一范围对应了栅极 AlGaIn 层与漏极之间的位置，这也是热点的主要产生位置。

获得 HEMT 中的产热分布之后，将其长度和高度方向各缩小 100 倍，作为源项输入给声子蒙特卡洛方法。现有的 GaN 基器件的基底以蓝宝石(Al_2O_3)和 Si 为主^[21, 22]，为了讨论 FET 放置于基底上的热输运，本项目选择 Si 作为基底并构建了如图 5 所示的模型。在该模型中，GaN 基器件放置于 Si 基底上，该器件长度为 70 nm，高度为 19 nm，GaN 基器件中存在局部热点。Si 基底顶部除与 GaN 接触的部分以外施加绝热边界条件，底部施加 300 K 定温边界条件，图中虚线处施加周期性边界条件，用以描述周期性热点的影响，其中基底厚度 H 设置为 500 nm，基底长度 L 表示两个相邻 HEMT 之间的距离。由于模型的周期性，热点间距、相邻 HEMT 间距与基底长度相等，可以通过修改基底长度 L 以调整热点间距的大小。

在声子蒙特卡洛方法中，声子根据电子蒙特卡洛方法提供的源项发射，随后根据自身的声子模式发生自由飞行和散射过程，假设遇到边界发生纯扩散散射，遇到界面按照扩散失配模型(Diffuse Mismatch Model, DMM)发生透射或反射。其中电子和声子蒙特卡洛方法中所用到的声子性质由第一性原理计算获得。

2 结果与讨论

2.1 HEMT 内非平衡热输运

由于声子蒙特卡洛方法的散射遵循单模弛豫时间近似，因此本项目以模式温度偏离晶格温度的程度作为判断非平衡程度的标准，定义平衡偏移率为：

$$\alpha = \sum_{\omega, p} \frac{|T_{\omega, p} - T_L|}{T_L} \quad (2)$$

式中， $T_{\omega, p}$ 为频率为 ω ，声子支为 p 的声子所对应的模式温度，为 T_L 晶格温度。

据此可以获得 HEMT 内部的平衡偏移率分布图，如图 6 所示。从平衡分布图中可以看出，器件内部非平衡程度较弱，靠近边界和界面处非平衡程度较强。其中器件顶部的非平衡分布主要由热点的选择性激发造成，器件底部的非平衡分布主要由界面选择性透过造成，左右边界的非平衡分布则主要由边界散射导致。角落处热点和边界散射共同作用，平衡偏移率可以达到 0.68，比内部最低值 0.57 高 20%。另外，由于本工作中模拟的 HEMT 本身尺寸较小，即使在内部，平衡偏移率仍然较高，器件处于强烈的非平衡状态。

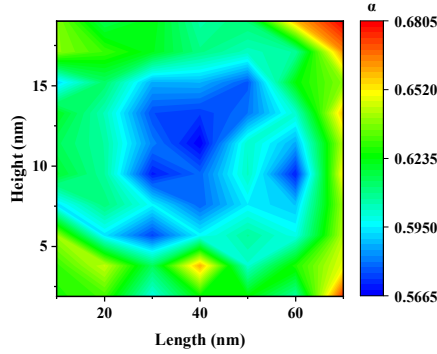


图 6 平衡偏移率分布

Fig.6 Distribution of deviation rate

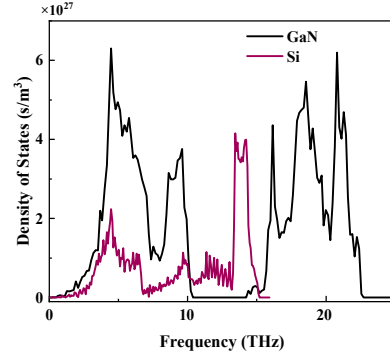


图 7 GaN 和 Si 的态密度

Fig.7 DOS of GaN and Si

界面选择性透过的主要原因是两种材料的声子模式不匹配，图 7 给出了 GaN 和 Si 的态密度分布。DMM 模型的弹性散射假设认为界面两侧只有同频率的声子存在相互作用，根据这一假设，GaN 中的高频光学声子几乎无法通过界面，Si 中的高频光学声子同样如此。这意味着在界面的选择性透过下只有较低频率的声子可以通过界面。

由于模拟的 HEMT 器件小于声子的平均自由程，热点与界面存在耦合作用。图 8(a) 给出了热点分布与界面透射系数分布图，从图中可以看出热点产热主要集中在 18~19 THz 的范围内，这与图 4 相对应。但是界面透射系数较高的部分广泛分布在 0~10 THz 之间的较低频率范围内，这与热点产热不匹配。为了详细探究热点选择性激发和界面选择性透过相互耦合对界面热运输的影响，本工作统计了模拟中入射到界面处的声子与实际透过界面的声子数，如图 8(b)所示。从图中可以看出，界面处的入射声子有 40%超过了 15 THz，这一部分声子几乎完全被反射，没有透过界面。计算界面热导时发现，当界面两侧处于平衡状态时，界面热导为 $3.22 \times 10^8 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$ ，在热点下界面热导下降至 $2.67 \times 10^8 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$ ，界面热导下降了 17%，这证明热点的选择性激发阻碍了界面热运输。

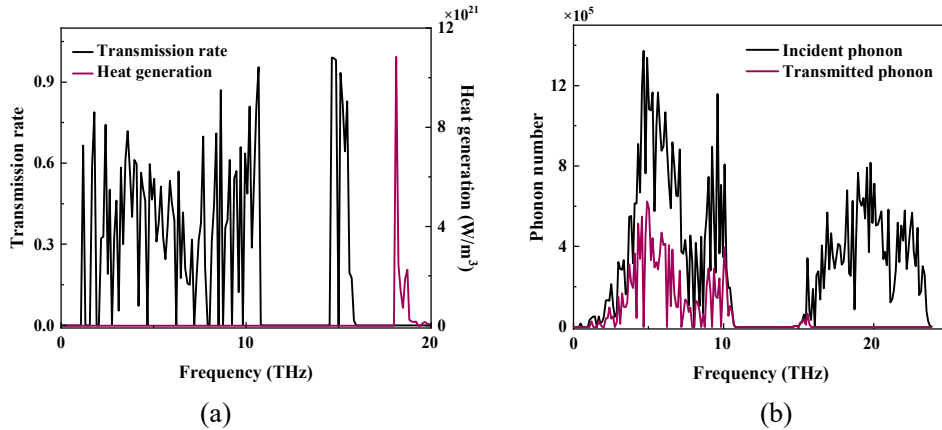


图 8 界面透射系数与热点产热频率分布图(a)和入射声子数与透过声子数对比(b)

Fig.8 Frequency distribution diagram of interfacial transmission rate and hotspot heat generation (a) and the contrast between incident phonons and transmitted phonons

2.2 基底中非平衡热运输

设备向小型化、微型化发展的趋势势必会导致芯片中 FET 间距下降，本小节通过模拟不同 FET 间距 L 下的热输运来分析 FET 热点间相互耦合对基底中热输运的影响。不同热点间距下的模拟结果如图 9 所示。从图 9(a)中可以看出，热点间距的缩小会导致峰值温度的上升，热点间距由 270 nm 缩小至 90 nm，峰值温度上升了 72.5 K。造成峰值温度上升的原因在于单位面积基底上产热量的增加，以及基底有效热导率的下降。图 9(b)给出了 Si 基底有效热导率随热点间距的变化规律，从图中可以看出热点间距由 270 nm 缩小至 90 nm，有效热导率由 50 W/(m·K)下降至 42 W/(m·K)，下降幅度达到 16%。

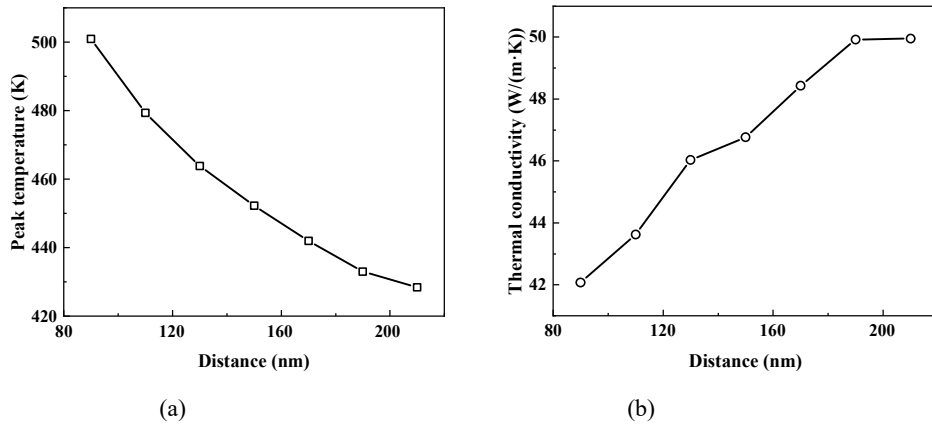
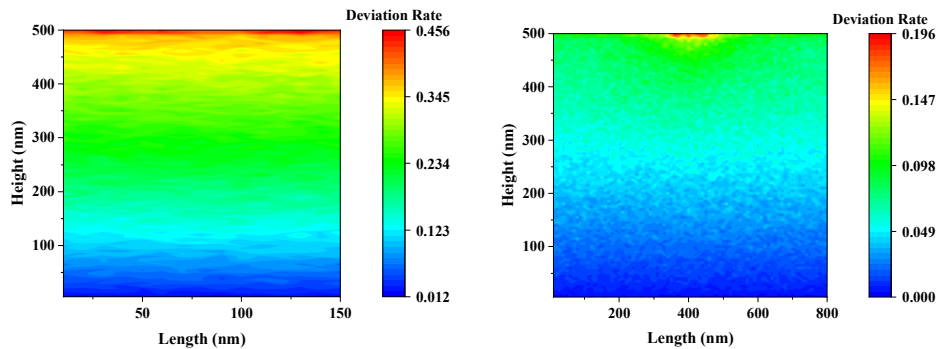


图 9 不同热点间距下的峰值温度(a)和基底有效热导率(b)

Fig.9 Peak temperature and substrate effective thermal conductivity at different hotspot spacing

有研究认为热导率的下降是由于间距减小加剧了热点间散射^[9]，为了讨论非平衡对基底中热输运的影响，需要排除热点间散射对结果的影响。在本工作中，声子蒙特卡洛方法采用不依赖热点间距的声子弛豫时间以排除热点间声子散射的影响。为了讨论热点间距与非平衡程度之间的关系，计算了 150 nm 和 800 nm 下基底的平衡偏离率如图 10 所示。对比图 10(a)和图 10(b)可以发现，热点间距的变化对非平衡有两方面的影响：改变非平衡的分布情况和改变非平衡程度的大小。结果表明，当热点距离足够近时，两个热点之间的耦合作用会导致基底中非平衡程度的增加。当热点间距由 800 nm 减小至 150 nm 时，平衡偏移率的峰值由 0.196 上升至 0.456，并且在小距离下，非平衡的范围有所扩大，即使在两热点之间的部分仍然有较高的平衡偏移率。Li 等人的研究表明，声子模式之间的非平衡会产生非平衡热阻^[23]。因此热点间距减小后，基底中声子模式间的非平衡程度增强也是基底有效热导率下降的原因之一。



(a) (b)

图 10 热点间距分别为 150 nm(a)和 800 nm(b)下的基底平衡偏移率

Fig.10 Deviation rate of substrate with hotspot spacing of 150 nm (a) and 800 nm (b)

3 结 论

本文结合第一性原理、TCAD、电子蒙特卡洛方法和声子蒙特卡洛方法,模拟了 FET 位于基底上的热输运,通过平衡偏移率分别分析了 FET 内部和基底上的非平衡热输运情况。结果表明,热点的选择性激发和界面的选择性透过都会导致声子模式之间的非平衡现象,热点激发 18~19 THz 高频声子与界面透过<10 THz 低频声子的特性相互矛盾,因此热点和界面耦合阻碍了热输运,降低了界面热导,下降幅度达到了 17%。随着热点间距的减小,基底的有效热导率随之下降,降幅可达 16%。相邻热点相互耦合导致非平衡热阻增大是有效热导率下降的原因之一。一方面,热点间距减小扩大了非平衡的范围。另一方面,热点间的耦合增强了非平衡的程度,平衡偏移率的峰值由 0.196 上升至 0.456。本文讨论了 GaN 基 HEMT 内部以及基底上的非平衡热输运现象,对热点与界面耦合以及热点之间的耦合机理进行了研究,本工作为 FET 间距的选择提供了理论指导,为芯片层面的热输运模拟打下了基础。

参考文献

- [1] 过增元. 国际传热研究前沿--微细尺度传热[J]. 力学进展, 2000, 30(1): 1-6.
- [2] Selberherr, Siegfried. Analysis and simulation of semiconductor devices[M]. Springer-Verlag Wien, 1984.
- [3] Fruehe J. Planning Considerations for Multicore Processor Technology[J]. White Paper, 2005.
- [4] Liu C. C., Jifeng Z., Datta A. K., et al. Heating effects of clock drivers in bulk, SOI, and 3-D CMOS[J]. IEEE Electron Device Letters, 2002, 23(12): 716-718.
- [5] Pop E., Dutton R. W., Goodson K. E. Analytic band Monte Carlo model for electron transport in Si including acoustic and optical phonon dispersion[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(9): 4998-5005.
- [6] Rowlette J. A., Goodson K. E. Fully Coupled Nonequilibrium Electron-Phonon Transport in Nanometer-Scale Silicon FETs[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2008, 55(1): 220-232.
- [7] Nghiê m T. T. T., Saint-Martin J., Dollfus P. Electro-thermal simulation based on coupled Boltzmann transport equations for electrons and phonons[J]. Journal of Computational Electronics, 2016, 15(1): 3-15.
- [8] Kajiwara Y., Mori N. Nonequilibrium Green function simulation of coupled electron-phonon transport in one-dimensional nanostructures[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2019, 58(SD): SDDE05.
- [9] Honarvar H., Knobloch J. L., Frazer T. D., et al. Directional thermal channeling: A phenomenon triggered by tight packing of heat sources[J]. Proceedings of the National

- Academy of Sciences, 2021, 118(40): e2109056118.
- [10] Zeng L., Chen G. Disparate quasiballistic heat conduction regimes from periodic heat sources on a substrate[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(6).
 - [11] Zhang C., Wu L. Nonmonotonic heat dissipation phenomenon in close-packed hotspot systems[J]. *Physical Review E*, 2022, 106(1): 014111.
 - [12] Sinha S., Pop E., Goodson K. E. A Split-Flux Model for Phonon Transport Near Hotspots[C]. *ASME 2004 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. 2004: 75-85.
 - [13] Xu J., Hu Y., Bao H. Quantitative Analysis of Nonequilibrium Phonon Transport Near a Nanoscale Hotspot[J]. *Physical Review Applied*, 2023, 19(1): 014007.
 - [14] Chen G., Hu B., Jiang Z., et al. Reconstruction of interfacial thermal transport mediated by hotspot in silicon-based nano-transistors[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2023, 202: 123676.
 - [15] 杨宝新, 刘溪. 一种高集成双向隧穿场效应晶体管[J]. *微处理机*, 2022, 43(04): 10-13.
 - [16] Hsu H. C., Xie H. G., Hsin Y. M. Recessed-gate AlGa_N/Ga_N MIS-FETs with dual 2DEG channels[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2023, 38(2): 025004.
 - [17] Sadi T., Thobel J.-L., Dessenne F. Self-consistent electrothermal Monte Carlo simulation of single InAs nanowire channel metal-insulator field-effect transistors[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(8).
 - [18] Li Q., Lou H., Zhu L. Strain effect on the performance of proton-irradiated GaN-based HEMT[J]. *Applied Physics A*, 2023, 129(5): 374.
 - [19] Zhong M., Niu Y. X., Cheng H. Y., et al. Advances for Enhanced GaN-Based HEMT Devices with p-GaN Gate[J]. *Materials Science Forum*, 2020, 1014: 75-85.
 - [20] Liang Y., Chen R., Han J., et al. The Study of the Single Event Effect in AlGa_N/Ga_N HEMT Based on a Cascode Structure[J/OL] 2021, 10(4):10.3390/electronics10040440
 - [21] Calabrese G., Gao G., Van Treeck D., et al. Interfacial reactions during the molecular beam epitaxy of GaN nanowires on Ti/Al₂O₃[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(11): 114001.
 - [22] Zhang Y., Liu C., Zhu M., et al. A review on GaN-based two-terminal devices grown on Si substrates[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 869: 159214.
 - [23] Li X., Han J., Lee S. Thermal resistance from non-equilibrium phonons at Si–Ge interface[J]. *Materials Today Physics*, 2023, 34: 101063.

周期性槽道表面润湿分子动力学模拟

徐金柱, 贾力, 党超, 丁艺, 刘鑫源

(北京交通大学机械与电子控制工程学院北京市微细尺度流动与相变传热重点实验室, 北京
100044)

(Tel:85844545; Email: ljia@bjtu.edu.cn)

摘要: 润湿性在表面科学中起着至关重要的作用, 构建表面结构是调节润湿性的常用方法。本文采用分子动力学方法模拟了 50%摩尔分数的乙醇-水纳米溶液在周期性纳米槽道表面上的润湿行为。提出了判断纳米尺度润湿状态的新方法, 探究了纳米槽道内乙醇溶液的密度变化, 分析了 35 种不同间距和高度的纳米槽道在 3 种不同本征接触角下对润湿性的影响。结果表明, 新方法更有利于确定纳米尺度的润湿状态, 纳米槽道内乙醇溶液的密度小于体相的密度, 并与纳米槽道的宽度呈正比, 与高度呈反比。随着纳米槽道高度增加, 润湿性更倾向疏水, 而随着纳米槽道长度增加, 润湿性更倾向亲水。本征接触角越大, 越容易疏水。

关键词: 润湿性, 润湿状态, 表面结构, 分子动力学模拟

0 前言

润湿性是界面现象中表征材料表面性质的重要参数, 也是基础研究和工程应用领域研究热点^[1-3]。根据液滴在表面的接触角, 可分为亲水性表面和疏水性表面, 不同的润湿性表面满足不同的工程需求^[4,5]。例如, 在诸如印刷^[6]、喷涂^[7,8]等需要液滴与表面之间充分接触的应用中, 亲水性表面是更合适的。相比之下, 疏水表面在液滴定向运动^[9], 油水分离^[10], 自清洁^[11]等领域具有重要的应用价值。

然而, 表面润湿性受多种因素包括尺度^[12, 13]、类型^[14]、结构尺寸^[15]等影响, 增加了理解润湿机制的复杂程度。尤其当尺度逐渐减小到纳米尺度, 表面润湿性将由分子间相互作用力控制而不再是重力, 这导致宏观理论受到极大限制^[2]。近年来, 随着计算机内存和 CPU 计算速度的发展, 分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟在探索纳米液滴的润湿机制和润湿转变方面取得了长足的进步, 为深入研究纳米尺度的润湿行为提供了很大的帮助。目前, 研究者们已经对液滴在纳米结构表面^[16-20]上的润湿行为进行了许多研究。

Duan 等研究了纳米液滴在固定尺寸的方型纳米基底上的润湿行为^[21]。随着纳米柱间距的增加, 表面的亲水性增强, 纳米液滴趋于 Wenzel 润湿状态。Yan 等^[22]研究了表面粗糙度对润湿状态的影响。调整纳米结构的高度和间距以改变表面粗糙度。增加粗糙度

可以有效地提高液滴的疏水性。纳米结构的间距显著影响液滴的润湿状态。然而，目前表面结构尺寸和本征接触角对润湿性的影响仍没有被全面对比，需要进一步探索，以更快地指导应用。

基于此，本文开展了 50% 摩尔分数的乙醇-水纳米溶液在周期性槽道表面上润湿的分子动力学模拟，对比了 35 种特征尺寸的纳米结构在 3 种本征接触角下对润湿性的影响。提出了判断纳米尺度润湿状态的新方法，探究了纳米槽道内乙醇溶液的密度变化，分析了液滴的润湿状态及润湿转变与结构尺寸和本征接触角的关系，并计算了槽道在不同润湿态的自由能变化。本文提出了判断纳米尺度润湿状态的新方法，解决了纳米尺度下部分润湿行为无法准确确定润湿状态的问题，为纳米尺度下的润湿机制研究提供了参考。

1 理论方法

1.1 分子动力学模型

图 1 (a) 为液膜润湿周期性槽道表面的示意图，槽道被液体部分浸润，图中红色虚线区域具有周期性特征。图 1 (b) 展示了该区域在 XZ 平面投影的放大示意图， S 、 H 和 ΔH 分别表示槽道长度，高度和槽道被浸润的深度。根据此特征区域建立了一个三维分子动力学模型，XYZ 方向上的尺寸分别为 86.64Å、86.64Å 和 100Å，边界条件为周期性边界。图 1 (c) 为该模型在 XZ 平面的投影，50% 摩尔分数的乙醇-水溶液被选为工质。液膜的初始厚度为 3nm，具有大约 3000 个分子。基底由晶格常数为 3.61Å 的面心立方 (FCC) 铜原子组成。液膜与基底的初始间距小于 10 Å，以保证液膜能够被基底吸引。

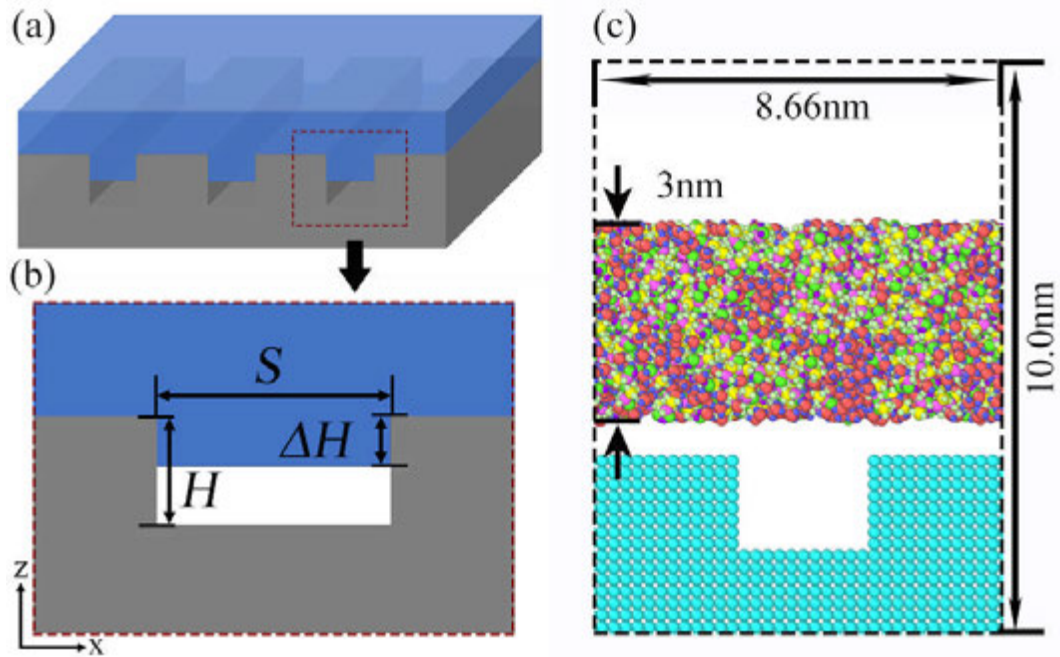


图 1 表面润湿模型 (a) 周期性槽道表面润湿示意图，(b) 槽道的几何尺寸，(c) 分子动力学模型。

势场对分子动力学模拟结果具有重要影响，对于相同分子之间的相互作用，本研究采用了扩展单电荷 (SPC/E) 水模型^[23]和 OPLS-AA 势场^[24]模拟水和乙醇的动力学行为。对于不同分子（例如：水和乙醇、基底分子和乙醇等）之间的相互作用，势函数按方程

(1)计算，势场参数如表 1 所示。

$$U_{ij} = \sum_i \sum_{j \neq i} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} \quad (1)$$

其中 σ_{ij} 和 ϵ_{ij} 分别是原子 i 和 j 之间的平衡长度和势能参数； r_{ij} 是原子之间的距离； q_i 和 q_j 分别表示原子 i 和 j 的电荷； ϵ_0 是介电参数。

表 1 水和乙醇的势场参数

	Mass (g/mol)	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	q (e)
O, H ₂ O	15.9994	3.166	0.155	-0.8476
H, H ₂ O	1.0080	0.000	0.000	0.4238
C, RCH ₃	12.0111	3.500	0.066	-0.180
C, RCH ₂ OH	12.0111	3.500	0.066	0.145
O, ROH	15.9994	3.120	0.170	-0.683
H, RH	1.0080	2.500	0.030	0.060
H, ROH	1.0080	0.000	0.000	0.418
Cu	63.546	2.338	9.438* α	0.000

ϵ_{ij} 也被称为势阱的深度，它反映了两个原子 i 和 j 之间相互作用的强度。通过调整基底材料的 ϵ 值(通常将 ϵ 乘以一个因子 α)可以改变基底表面的润湿性^[25]。因此， α 的相对值表示基底材料的表面能。 α 值越大，基底的表面能就越高，表面的亲水性就越强。通过之前的尝试^[26]，在本研究中选择了三个均匀分布的值 ($\alpha=0.005$ 、 0.010 、 0.015) 来表征不同的基底表面，表 2 给出了不同的基底表面对应的本征接触角 (θ_0) 和表面结构参数的取值。

表 2 不同基底对应的本征接触角和表面参数

α	0.005	0.010	0.015
θ_0	113.1°	87.6°	74.8°
S	7.22 Å - 21.66 Å (步长 3.61 Å)		
H	7.22 Å - 28.88 Å (步长 3.61 Å)		

LAMMPS 软件包用于模拟所有工况。LAMMPS 中的 SHAKE 算法被应用来保持水和乙醇分子中氢键的刚性，以降低求解成本。使用粒子-粒子网格方法计算长程库仑力，并将截止距离设置为 15Å。时间步长为 1.0fs 的 Nose-Hooper 正则系综 (NVT) 运行 2.0ns 以获得平衡状态。

1.2 模型验证

为了验证模型的准确性，建立了一个 50%摩尔分数的乙醇水溶液表面模型，如图 2(a) 所示。图 2(b) 为沿着 Z 轴方向的无量纲密度分布，可以发现在液体内部密度分布均匀，而在气液界面处，高密度液体到低密度气体的转变发生在非常窄的区域内。由于密度变化，在气液界面附近的原子受力不均匀从而产生应力差， $\Pi = p_N(z) - p_T(z)$ ，如图 2(c)。沿着 Z 轴方向对应应力差积分可得到表面张力^[27]：

$$\gamma_{LV} = \int_{-\infty}^{+\infty} [p_N(z) - p_T(z)] dz \quad (2)$$

根据公式(2)计算出 50%摩尔分数的乙醇溶液在 298.15K 时的表面张力为 29.35mN/m, 与实验测得的结果(27.96 mN/m)非常一致^[28], 证明了该模型是可以接受的。

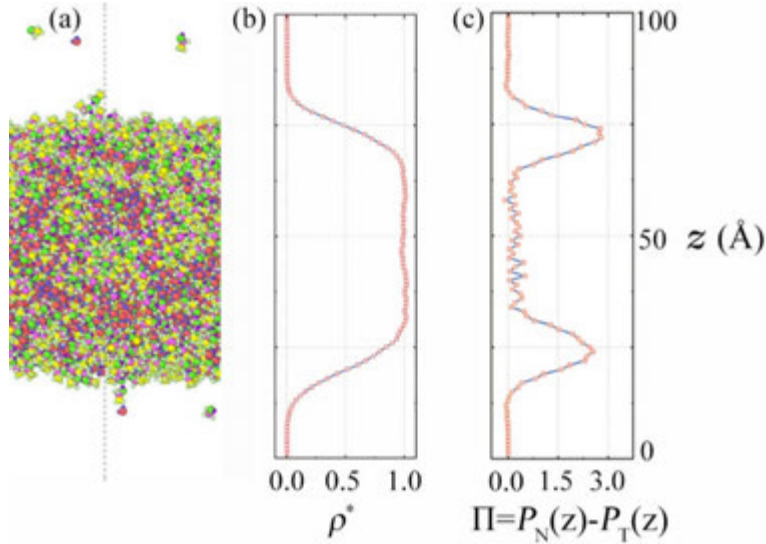


图2 模型验证 (a)50%摩尔分数的乙醇溶液 MD 模型 (b)无量纲密度分布 (c)应力差分布

2 数据处理

2.1 润湿状态判断

通常, 可以根据 $\Delta H/H$ (图 1b)的大小确定润湿状态, Duan 等^[21]以 $\Delta H/H$ 是否大于 0.5 为标准, 将润湿态区分为 Cassie 态和 Wenzel 两种, 而 Yan 等^[22]认为 Cassie 态和 Wenzel 态之间还存在过渡态, 他们将过渡态定义为 $\Delta H/H$ 在 0.4-0.8 之间。在本研究中, 定义了 在 $\Delta H/H < 0.2$ 时, 润湿状态为 Cassie 态, $0.2 \leq \Delta H/H \leq 0.8$ 时, 润湿状态为复合态, $\Delta H/H > 0.8$ 时, 润湿状态为 Wenzel 态。

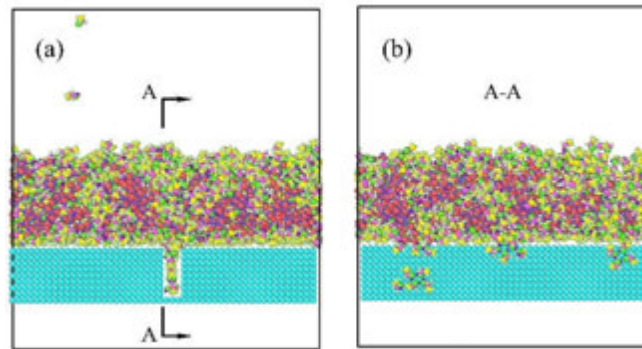


图3 ΔH 无法准确匹配对应的润湿状态 (a) 主视图中乙醇溶液“浸润”了整个槽道 (b) 剖视图中部分乙醇溶液分散在槽道内

在已知纳米槽道高度 H 的情况下, 直接测量液滴进入纳米结构的润湿深度 ΔH 的方法被广泛采用, 然而在纳米尺度这种方法会受观测视角的影响, 在一些工况下会导致 ΔH

的测量值无法准确匹配对应的润湿状态，如图 3 所示。主视角中乙醇溶液“浸润”了整个槽道，但在剖视图中只有部分乙醇分子分散在槽道内。因此，有必要提出一个新的方法，来确定纳米尺度下 ΔH 的大小，使其具有微观意义。于是，在本研究中提出通过统计纳米槽道内的粒子数量来计算 ΔH 。

$$\Delta H = \frac{N}{\rho_N * S * \Delta y} \quad (3)$$

其中， N 为纳米槽道内的粒子数量， ρ_N 为纳米槽道内液体的数密度， S 为纳米槽道的长度， Δy 为纳米槽道沿 Y 轴方向的纵深。

2.2 自由能的计算

系统的自由能会由于气-液界面，固-液界面和固-气界面的面积的变化发生改变。对于如图 1(b)所示的系统，自由能可表示为：

$$F = \gamma_{LV}A_{LV} + \gamma_{SL}A_{SL} + \gamma_{SV}A_{SV} + K \quad (4)$$

其中 A_{LV} ， A_{SL} ， A_{SV} 分别表示气-液界面，固-液界面和固-气界面的面积， K 为系统中自由能保持不变的部分，例如，在研究中假设液膜上表面的气液界面自由能是保持不变的。因此，对于该槽道模型，润湿状态变化所对应的自由能变化可表示为：

Cassie 态(复合态)-Cassie 态(复合态)：

$$\frac{\Delta F_{1-2}}{\gamma_{LV}} = 2 * (\Delta H_2 - \Delta H_1) \cos \theta_0 + (S_2 - S_1)(1 - \cos \theta_0) + 2 * (H_2 - H_1)(\cos \theta_0 + \frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}) \quad (5)$$

复合态-Wenzel 态：

$$\frac{\Delta F_{1-2}}{\gamma_{LV}} = S_1(\cos \theta_0 - 1) + 2 * (H_2 - \Delta H_1) * \cos \theta_0 + 2 * (H_2 - H_1) * \frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}} \quad (6)$$

Wenzel 态-Wenzel 态：

$$\frac{\Delta F_{1-2}}{\gamma_{LV}} = 2 * (H_2 - H_1)(\cos \theta_0 + \frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}) \quad (7)$$

其中， $\cos \theta_0 = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})/\gamma_{LV}$ ， $\gamma_{SV} \approx \gamma_S$ ， γ_S 为表面的界面能。

3 结果与讨论

3.1 纳米槽道内混合物的密度分布

本文提出利用公式(3)来判断纳米尺度下的润湿状态，其中纳米槽道内混合物的密度对公式(3)的计算结果有重要影响，因此，槽道内沿着 Z 轴方向的混合物密度分布被深入分析。图 4 给出了在本征接触角为 74.8°时，槽道内 50%摩尔分数的乙醇溶液的密度分布。

图 4(a)和图 4(b)分别描绘了密度分布随槽道的长度和高度的变化曲线，可以发现，在固定槽道长度的情况下，不同槽道高度的乙醇溶液的密度会随着 Z 轴坐标高度的增加而产生波动，这是因为基底表面分子对乙醇分子比体相内部的乙醇分子之间具有更高的吸引力，导致固液界面附近的分子发生密度分层现象。不同槽道高度所对应的密度峰值不同。当坐标高度较小时，分子间作用力较大，曲线的振幅较大，随着坐标高度增加，分子间作用力减弱，振幅减小，并最终收敛到同一密度值(0.68g/cm³)附近。该值明显小于乙醇溶液体相的密度值(0.84g/cm³)，这是因为槽道两侧的纳米结构改变了槽道内部的势

场，乙醇溶液在外部作用力下，产生了强度更高的分子碰撞，增加了分子间距，从而减小了分子密度。在固定槽道高度时，密度分布会随着槽道长度的增加发生部分改变。类似地，乙醇溶液的密度同样会随着坐标高度的增加而波动，密度曲线与固定槽道长度时具有同样的变化趋势，但密度最终没有收敛到同一密度值附近，而是与纳米槽道长度有关，随着纳米槽道长度的增加，密度收敛值增加。

图 4(c) 计算了平均密度随纳米槽道高度和长度的变化，平均密度通过对密度分布沿着坐标高度 Z 进行积分平均计算。由于纳米槽道高度也会变化，影响了计算区间，因此，在固定纳米长度时，即使最终密度值收敛到同一密度，但由于坐标高度较低时的乙醇密度波动较大，在槽道高度较低时，密度会增加，导致平均密度存在差异。从图 4(c) 中可以发现，在固定槽道长度的情况下，随着槽道高度的增加，平均密度线性降低，而在固定槽道高度的情况下，随着槽道长度的增加，平均密度线性增加。图中蓝色虚线比黑色虚线具有更大的斜率，这说明槽道长度比高度对密度分布的影响更剧烈。图 4(d) 展示了通过插值法得到的乙醇溶液在槽道内随长度和高度变化的数密度分布云图。可以更明显地观察到，数密度在槽道高度最小，长度最大时达到最大值，而在槽道高度最大，长度最小时，达到最小值。

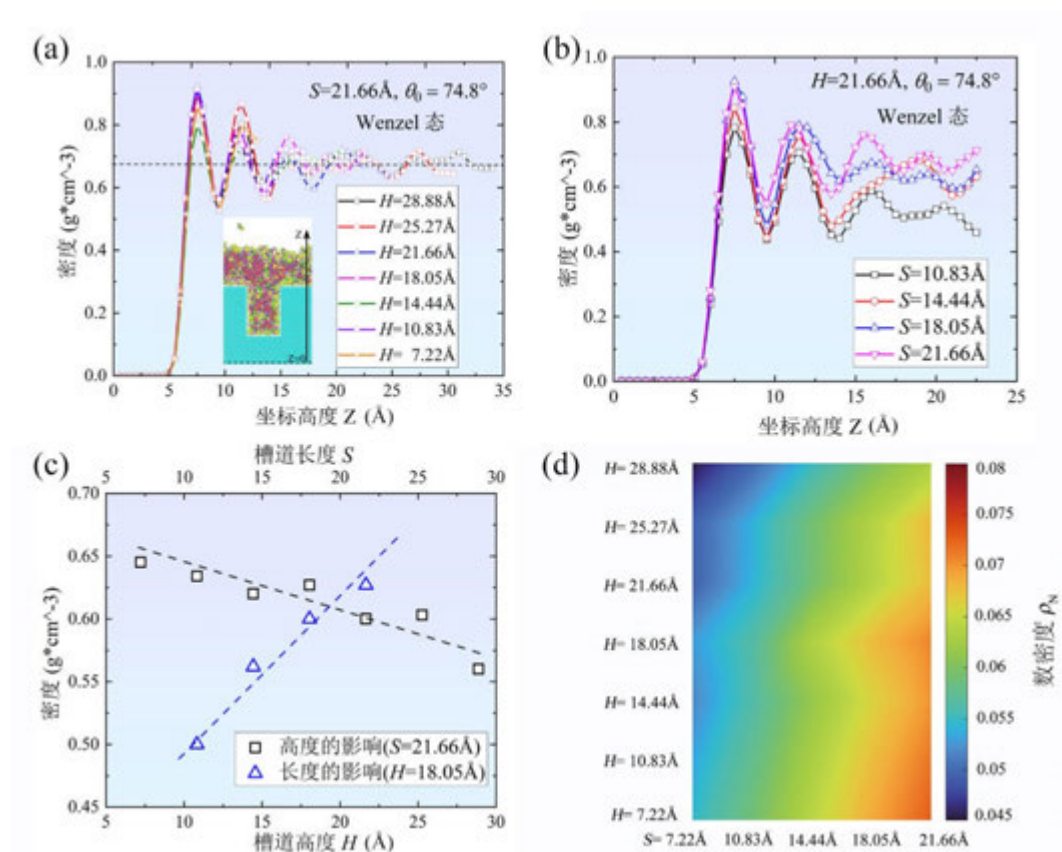


图 4 槽道内乙醇溶液的密度分布 (a) 不同槽道高度的密度变化 (b) 不同槽道宽度的密度变化 (c) 平均密度随槽道高度和长度的变化 (d) 不同槽道高度和长度的数密度分布云图

3.2 纳米槽道内混合物的润湿状态

3.2.1 纳米槽道长度 S 对润湿状态的影响

根据公式(3)计算了无量纲润湿深度($\Delta H/H$), 如图 5 所示, 由此确定了 50%摩尔分数的乙醇溶液在纳米槽道表面上的润湿状态。3 种不同本征接触角的乙醇溶液在固定槽道高度下随着槽道长度变化的润湿状态被分析。在本征接触角为 74.8° 时(图 5 a), 随着槽道长度增加, 不同槽道高度的 $\Delta H/H$ 表现为相同的变化趋势, $\Delta H/H$ 先增大后趋于不变。在纳米槽道长度为 $7.22 \text{ \AA}$ 时, 润湿状态为复合态, 随后, $\Delta H/H$ 随着槽道长度的增加而增加, 当纳米槽道长度为 $10.83 \text{ \AA}$ 时, 润湿状态为 Wenzel 态, 继续增加槽道长度, $\Delta H/H$ 出现微小下降, 但始终大于 0.8 , 润湿状态为 Wenzel 态, 没有发生转变。

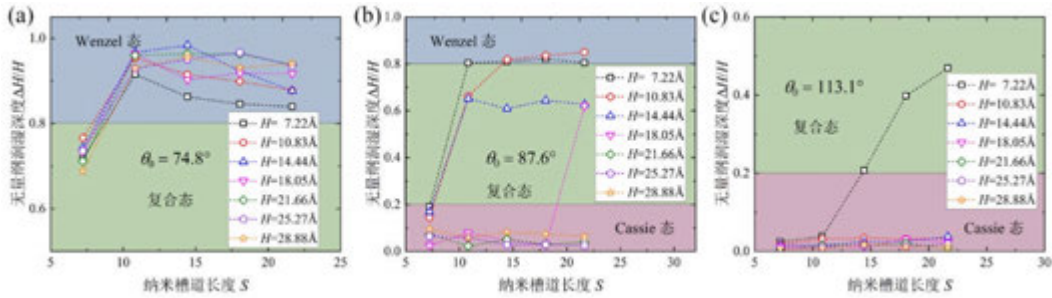


图 5 槽道长度的影响 (a) $\theta_0=74.8^\circ$ (b) $\theta_0=87.6^\circ$ (c) $\theta_0=113.1^\circ$

当本征接触角为 87.6° 时(图 5 b), 随着槽道长度的增加, 不同槽道高度下 $\Delta H/H$ 的变化趋势不同。在槽道高度为 $7.22 \text{ \AA}$ 时, 当槽道长度增加到 $10.83 \text{ \AA}$ 时, $\Delta H/H$ 从 0.18 增加到 0.8 , 润湿状态直接从 Cassie 态转变为 Wenzel 态, 继续增加槽道长度, 润湿状态不变。在纳米槽道高度为 $7.22 \text{ \AA}$ 时, 随着槽道长度增加, 润湿状态在槽道长度为 $10.83 \text{ \AA}$ 时从 Cassie 态转变为复合态, 然后在槽道长度为 $14.44 \text{ \AA}$ 时转变为 Wenzel 态。而当纳米槽道高度为 $14.44 \text{ \AA}$ 和 $18.03 \text{ \AA}$ 时, 随着槽道长度增加, 润湿状态从 Cassie 态转变为复合态没有转变为 Wenzel 态。当纳米槽道高度大于 $18.03 \text{ \AA}$ 时, 润湿状态始终为 Cassie 态, 没有发生润湿转变。由此可见, 随着纳米槽道长度的增加, 更高的纳米槽道更倾向于 Cassie 态。纳米槽道的高度越低, 发生润湿转变对应的槽道长度越低, $\Delta H/H$ 的变化越大。

当本征接触角为 113.1° 时(图 5 c), 随着纳米槽道长度增加, 只有槽道高度为 $7.22 \text{ \AA}$ 时, 润湿状态发生改变。 $\Delta H/H$ 随着纳米槽道长度的增加而增加, 但 $\Delta H/H$ 小于 0.8 , 润湿状态从 Cassie 态转变为复合态。在纳米槽道高度超过 $7.22 \text{ \AA}$ 时, $\Delta H/H$ 的值远小于 0.2 , 并随槽道长度的增加几乎不变, 润湿状态始终为 Cassie 态。

随着本征接触角的增加, 润湿状态逐渐从 Wenzel 态主导过渡到复合态主导, 并最终转变为 Cassie 态主导。与其他本征接触角相比, 在本征接触角接近 90° 时, 表面既不疏水又不亲水, 接近中性表面时, 此时增加纳米结构的高度, 减小纳米结构的长度可以有效调节润湿状态。

3.2.2 纳米槽道高度 H 对润湿状态的影响

图 6 为 3 种不同本征接触角的乙醇溶液在固定槽道长度下无量纲润湿深度($\Delta H/H$)和润湿状态随着槽道高度变化的示意图。在本征接触角为 74.8° 时(图 6 a), 不同槽道长度下 $\Delta H/H$ 随纳米槽道高度的增加变化很小, 对的润湿状态没有发生转变。当本征接触角为

87.6°时(图 6b), $\Delta H/H$ 随槽道高度的变化变得复杂: 在纳米槽道长度为 7.22 Å 时, $\Delta H/H$ 随槽道高度逐渐减小, 但 $\Delta H/H$ 始终小于 0.2, 意味着润湿状态始终为 Cassie 态。在纳米槽道长度大于 7.22 Å 时, $\Delta H/H$ 随槽道高度发生了较大变化, 从大于 0.8 逐渐降低到小于 0.2, 润湿状态逐渐从 Wenzel 态转变为复合态, 再转变为 Cassie 态。并且槽道的长度越长, 发生润湿转变所对应的槽道高度越高。当本征接触角为 113.1°时(图 6c), $\Delta H/H$ 在槽道高度为 10.83 Å 时, 全部降低到非常小的值(远小于 0.2), 润湿状态从复合态转变为 Cassie 态。之后随着纳米槽道高度继续增加, $\Delta H/H$ 几乎不变, 润湿状态处于 Cassie 态。增加高度对本征接触角较低的润湿状态几乎没有效果, 对本征接触角接近 90°的表面润湿转变有关键影响, 而对于本征接触角较高的表面润湿转变只有在槽道高度较低时存在一定影响。

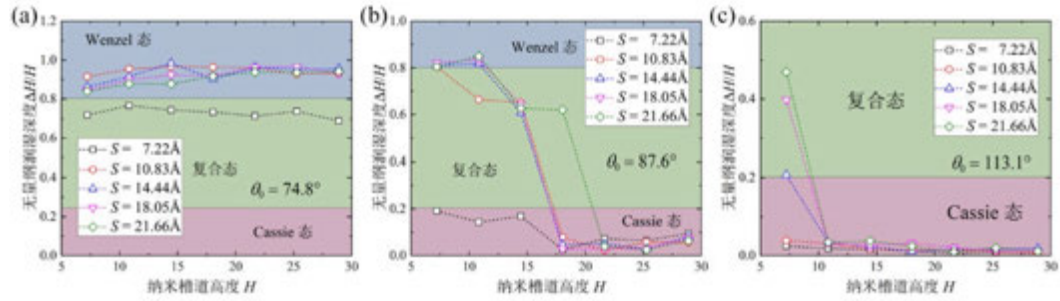


图 6 槽道高度的影响 (a) $\theta_0=74.8^\circ$ (b) $\theta_0=87.6^\circ$ (c) $\theta_0=113.1^\circ$

3.2.3 自由能变化

自由能对润湿状态分析具有非常重要的意义。图 7 为本征接触角为 87.6°时系统的自由能变化。将槽道长度为 21.06 Å, 高度为 7.22 Å 时的润湿状态作为参考状态, 自由能的大小设置为 0。

图 7(a)为自由能随纳米槽道长度的变化, 在不同的槽道高度下, 自由能可根据润湿状态表现为两种变化规律: 当润湿状态为 Wenzel 态时, 自由能几乎不变, 而当润湿状态为 Cassie 态和复合态时, 不同槽道高度的自由能随着槽道长度的增加先减小后增大。并且槽道高度越高, 自由能越大。图 7(b)为自由能随纳米槽道高度的变化, 当润湿状态为 Wenzel 态时, 自由能几乎不变, 而当润湿状态为 Cassie 态和复合态时, 自由能与槽道高度成正比。

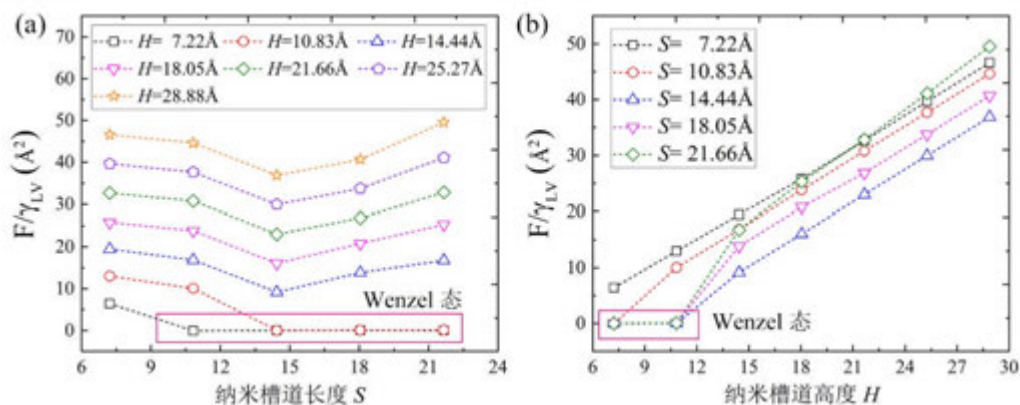


图7 系统的自由能 ($\theta_0=87.6^\circ$) (a) 随纳米槽道长度的变化 (b) 随纳米槽道高度的变化

4 结 论

本文采用分子动力学方法模拟了 50%摩尔分数的乙醇-水纳米溶液在周期性纳米槽道表面上的润湿行为。主要得到了以下结论：

(1) 提出了判断纳米尺度润湿状态的新方法，解决了纳米尺度下部分润湿行为无法准确确定润湿状态的问题。

(2) 探究了纳米槽道内乙醇溶液的密度分布。纳米槽道内乙醇溶液的密度小于体相的密度，并且平均密度与纳米槽道的宽度呈正比，与高度呈反比。

(3) 分析了槽道长度和高度在不同本征接触角下对润湿状态的影响。纳米槽道长度越小，高度越高，润湿状态越倾向于 Cassie 态。纳米槽道的高度越低，发生润湿转变对应的槽道长度越低。槽道的长度越长，发生润湿转变所对应的槽道高度越高。在本征接触角接近 90° 时，增加纳米结构的高度，减小纳米结构的长度可以有效调节润湿状态。

参考文献

- [1] 马学虎, 兰忠, 王凯, 等. 舞动的液滴: 界面现象与过程调控. 化工学报, 2018, 69(1): 9--43
- [2] Melanie N., MacGregor-Ramiasa, Krasimir V. Questions and Answers on the Wettability of Nano-Engineered Surfaces. Adv. Mater. Interfaces, 2017, 4: 1700381.
- [3] Ge P., Wang S. L., Zhang J. H., Yang B. Micro-/nanostructures Meet Anisotropic Wetting: from Preparation Methods to Applications. Mater. Horiz. 2020, 7, 2566-2595.
- [4] Nepomnyashchy A. Droplet on a liquid substrate: Wetting, Dewetting, Dynamics, Instabilities. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2021, 51, 101398.
- [5] 潘瑞, 钟敏霖. 超快激光制备超疏水超亲水表面及超疏水表面机械耐久性. 科学通报, 2019, 64(12): 1268-1289.

- [6] Maroofi A., Navab Safa N., Ghomi H. Atmospheric Air Plasma Jet for Improvement of Paint Adhesion to Aluminium Surface in Industrial Applications. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2020, 98: 102554.
- [7] Luo Z. K., Cai H. H., Ren X. Z., Liu J. H., Hong W. L. Zhang, P. X. Hydrophilicity of Titanium Oxide Coatings with the Addition of Silica. *Mater. Sci. Eng., B.* 2007, 138: 151-156.
- [8] Zhang X., Guo Y., G. Zhang P. Y., Wu, Z. S., Zhang, Z. J. Superhydrophobic and Superoleophilic Nanoparticle Film: Synthesis and Reversible Wettability Switching Behavior. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012, 4: 1742–1746.
- [9] Ji J. W., Jiao Y. L., Song Q. R., Zhang Y., Liu X. J., Liu K. Bioinspired Geometry-Gradient Metal Slippery Surface by One-Step Laser Ablation for Continuous Liquid Directional Self-Transport. *Langmuir.* 2021, 37: 5436-5444.
- [10] 李耀华, 宋岩, 徐兴友等. 鄂尔多斯盆地延长组 7 段凝灰质页岩油层的润湿性及自发渗吸特征. *石油学报*, 2020, 41(10): 1229-1237.
- [11] Pachchigar V., Ranjan M., Sooraj K.P., Augustine S., Kumawat D., Tahiliani K., Mukherjee, S. Self-cleaning and Bouncing Behaviour of Ion Irradiation Produced Nanostructured Superhydrophobic PTFE Surfaces. *Surf. Coat. Technol.* 2021, 420: 127331.
- [12] 朱毅, 吴晓敏, 褚福强. 微观结构尺度对液滴润湿状态的影响. *工程热物理学报*, 2019, 40(11): 2632-2636.
- [13] Wang Y., Wang X. D., Du Z. J., Zhang C., Tian M., Mi J. G. Evaluation of Macroscale Wetting Equations on a Microrough Surface. *Langmuir.* 2015, 31: 2342-2350.
- [14] He Y., Jiang C. Y., Wang S. K., Yin H. X., Yuan W. Z. Control Wetting State Transition by Micro-rod Geometry. *Appl. Surf. Sci.* 2013, 285: 682-687.
- [15] Kim H., Ha M. Y., Jang J. Wetting Transition of a Cylindrical Cavity Engraved on a Hydrophobic Surface. *J. Phys. Chem. C.* 2018, 122: 2122–2126.
- [16] Wang P. Y., He L., Wang Z. Q. The Effect of Surface Structure and Arrangement on Wettability of Substrate Surface. *Colloids Surf., A.* 2021, 614: 126165.

- [17] 许波, 陈振乾. 液滴在润湿梯度表面运动的分子动力学模拟. 工程热物理学报, 2020, 41(02): 430-435.
- [18] Ding W. Y., Han D., Zhang J. Z., Ma Q. M., Li X. Y., Zhang J. C., Wang X. Y. Molecular Dynamics Study of Anisotropic Behaviours of Water Droplet on Textured Surfaces with Various Energies. Mol. Phys. 2021, 119: e1785028.
- [19] Zhao J. Y., Chen S., Liu Y. Spontaneous Wetting Transition of Droplet Coalescence on Immersed Micropillared Surfaces. Appl. Math. Model. 2018, 63: 390-404.
- [20] 高山, 刘伟, 刘志春. 结构表面水蒸气凝结分子动力学模拟. 工程热物理学报, 2017, 38(08): 1772-1776.
- [21] Wu X. H., Yang Z., Duan Y. Y. Molecular Dynamics Analysis on the Wetting Properties of R32, R1234yf, and Their Mixture on Pillar-Type Nanostructured Substrates. Langmuir. 2020, 36: 55-63.
- [22] Yan M., Li T., Zheng P., Wei R. B., Jiang Y. Y., Li H. Wetting State Transition of a Liquid Gallium Drop at the Nanoscale. Phys. Chem. Chem. Phys., 2020, 22: 11809-11816.
- [23] Akaishi A., Yonemaru T., Nakamura J. Formation of Water Layers on Graphene Surfaces, ACS Omega. 2017, 2: 2184.
- [24] Jorgensen W. L., Maxwell D. S., TiradoRives J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118: 11225.
- [25] Imaizumi Y., Omori, T. Kusudo H., Bistafa C., Yamaguchi Y. Wilhelmy Equation Revisited: A Lightweight Method to Measure Liquid–vapor, Solid–liquid, and Solid–vapor Interfacial Tensions from a Single Molecular Dynamics Simulation. J. Chem. Phys. 2020, 153: 034701.
- [26] Xu J. Z., Jia L., Dang C., Liu X. Y., Ding, Y. Effects of Solid–liquid Interaction and Mixture Concentration on Wettability of Nanodroplets: Molecular Dynamics Simulations. AIP Adv. 2022, 12: 105313.
- [27] Kirkwood John G., Buff Frank P. The Statistical Mechanical Theory of Surface Tension. J. Chem. Phys. 1949, 17: 338.

- [28] Vhquez G., Alvarez E., Navaza Jose M. Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50 °C. J. Chem. Eng. Data. 1995, 40: 611-614.

BNNS/EP 复合材料导热性能粗粒化模拟方法研究及比较

陈家宁^{1,2}, 张效重^{1,2}, 于天夫^{1,2}, 杨薛明^{1,2*}

(1.华北电力大学动力工程系 2.河北省低碳高效发电技术重点实验室, 保定 071000)

(Tel: 0312-7522861, Email: xuemingyang@ncepu.edu.cn)

摘要: 相比于分子动力学模拟, 粗粒化模拟技术可以在较大的体系规模和时间尺度上对材料的物性进行研究和预测。目前还缺乏针对氮化硼及其复合材料体系的粗粒化模拟研究。本文通过耗散粒子动力学(DPD)建立了高分子聚合物复合材料粗粒化模型, 耦合光滑粒子动力学(SPH)研究了氮化硼纳米片(BNNS)体积分数、顺列排布对氮化硼纳米片/环氧树脂(BNNS/EP)复合材料热导率的影响。此外, 本研究采用反转玻尔兹曼迭代法(IBI)计算得到了 EP 与 BNNS 的粗粒化势参数, 利用粗粒化分子动力学(CGMD)研究了 BNNS 体积分数对复合材料热导率的影响。通过对比, 两种粗粒化方法的模拟结果具有一致性, 结果表明介观模拟方法可为高分子聚合物复合材料的研究提供有力支持。

关键词: 氮化硼; 聚合物; 光滑粒子动力学; 粗粒化分子动力学; 热导率

0 前言

环氧树脂(EP)在电气、航空航天、涂料、胶粘剂和生物技术等领域有着广泛的应用^[1-3]。EP 的热导率较低, 极大地限制了其应用, 因此提高 EP 的热导率近年来引起了人们的广泛关注。而提高 EP 导热性能最常用的方法是添加高导热填料^[4-7]。六方氮化硼(hBN)被认为是增强聚合物复合材料导热性能的理想填料^[8-10]。与石墨烯相比, hBN 具有在提高 EP 导热性能的同时保证良好绝缘性能的优势, 因此 hBN/EP 更适用于电气应用, 如高压电气绝缘设备^[11-13]。

Donnay 等^[14]将 hBN 添加到环氧树脂基体中, 发现使用硅烷偶联剂和球磨技术可以提高复合材料的导热性能, 当 hBN 添加量为 20 wt%时, 导热性能比纯 EP 提高了 4 倍。Lin 等^[7]研究了 hBN 质量分数为 20%时, 取向 BN/EP 复合材料的热导率比错位 BN/EP 复合材料高 104%。Zhu 等^[15]利用一维(1D)纳米纤化纤维素(NFC)连接氮化硼纳米片(BNNS)片层形成介电纳米复合纸。研究发现, 当 BN 质量分数为 50%时, 复合材料的热导率高达 $145.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 这主要归因于 BNNS 纸的结构排列。

全原子分子动力学虽然能够精确地再现材料的物理、化学和热力学性质, 但它对较大的软材料系统(如凝胶、胶体、聚合物及其体系结构)和诸如团聚、相变、自组装等过程的模拟研究往往受到其特征长度和时间尺度的限制^[16]。粗粒化技术的发展为模拟计算聚合物及其复合材料的特性提供了新的途径。粗粒化模型由相互作用的质量点组成, 每个质量点对应同一系统下全原子模型中的一组原子或原子簇, 与更详细的全原子模型^[17]相当一致。这些模型减少了待计算粒子的数量和自由度, 同时在模拟计算中成功地再现了全原子模型的属性。粗粒化模拟还可以简化相互作用势, 为粒子运动提供平滑的势能面, 从而允许使用更大的积分时间步长^[18], 加速计算过程。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.52076080)

通讯作者: 杨薛明, 教授, 主要研究方向: 微纳尺度传热传质

近年来, 粗粒化技术逐渐应用于聚合物复合材料的模拟研究。Maximilian Ries 等^[19]提出了一种高效的粗粒化分子模型, 基于此模型研究填料尺寸、填料含量和填料基质粘附力对纳米复合材料刚度和强度的影响, 其模拟结果与文献中的实验结果非常吻合。Yang 等^[20]采用能量守恒耗散粒子动力学(e-DPD)模拟方法, 研究了填料的形态、尺寸和排列方式对聚合物基复合材料热稳定性的影响, 从理论上探讨了理想导热路径与“伪”导热路径对复合材料相变温度的影响。Prasitnok 等^[21]利用反转玻尔兹曼迭代与水粗粒化势函数相结合的方法, 建立了聚乙二醇水溶液的粗粒模型。研究表明, 组合粗粒模型能有效地模拟水中单链的性质。Buchler 等^[22]报道了一种单壁碳纳米管粗粒化模型的发展, 粗粒化模型中的参数可准确地再现碳纳米管的弹性、断裂和粘合性能。与传统的分子动力学模拟相比, 粗粒化模拟技术可以在更大的长度和时间尺度上进行计算, 同时将模拟速度提高一个数量级以上^[23]。因此, 粗粒化模拟技术在聚合物研究中不断得以应用和开发。

尽管近年来发展了一些基于 DPD 和 SPH 的介观模拟技术, 但由于 CG 模型和势函数参数的缺乏, 它们在研究聚合物和聚合物基纳米复合材料热导率方面的应用相当有限^[24]。此外, 由于相应的 CG 模型和势函数的存在, 基于 DPD 和 SPH 进行介观模拟的研究大多集中于碳基纳米结构, 如碳纳米管和石墨烯。据我们所知, 还没有发展出研究 BN/聚合物复合材料热特性的介观模拟方法。受此启发, 本研究首先建立了氮化硼纳米片(BNNS)的 CG 模型。然后, 采用 DPD 和 SPH 方法对 BNNS/EP 复合材料进行介观模拟, 研究其导热性能。在此背景下, 研究了影响复合材料导热性能的参数, 如填料的体积百分比、尺寸和取向。

1 模拟和计算方法

1.1 基于 DPD 和 SPH 的粗粒化模拟方法

1.1.1 耗散粒子动力学

耗散粒子动力学(DPD)是 20 世纪末介观模拟技术的产物之一。它最初主要用于解决天体物理学问题^[25], 因算法的简单性和巨大通用性使其在流体和复杂系统(如聚合物、胶体、表面活性剂和相分离流体等)的模拟研究中被广泛应用。耗散粒子动力学结合了分子模拟和格子气体模拟仿真的优点^[26], 由该方法建立的粗粒化模型, 其中的粒子或珠子代表真实体系中的原子团簇或多个原子。该方法减少了待计算粒子数, 增加了动力学计算速度。因此, 基于耗散粒子动力学构建的粗粒化模型用于研究数量庞大的高分子聚合物特性是一个非常有效的方法。

耗散粒子动力学建立模型中的粒子在三对相互作用力(保守力、耗散力和随机力)下按牛顿运动定律进行演化。

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i \quad (1)$$

$$m \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{f}_i \quad (2)$$

$$\vec{f}_i = \sum_{j \neq i} (\vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R) \quad (3)$$

式中: $\vec{r}_i$ 和 $\vec{v}_i$ 代表着粒子 i 在时间 t 时的位置矢量和速度矢量; $\vec{f}_i$ 表示粒子受到的总相互作用力, 包括保守力 $\vec{F}_{ij}^C$ 、耗散力 $\vec{F}_{ij}^D$ 和随机力 $\vec{F}_{ij}^R$; m 表示粒子的质量。

$$\vec{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}(1 - r_{ij}/r_c)\hat{r}_{ij} & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} r_{ij} = |\vec{r}_{ij}| \\ \vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j \\ \hat{r}_{ij} = \vec{r}_{ij} / r_{ij} \end{cases} \quad (5)$$

式中：保守力 $\vec{F}_{ij}^C$ 表示两粒子沿中心线作用的软排斥力； a_{ij} 为粒子 i 和粒子 j 之间的最大排斥力； r_c 为截断半径；在进行耗散粒子动力学模拟时， r_c 使用归一化单位，其值设置为单位 1。

$$\vec{F}_{ij}^D = -\gamma \omega^D(r_{ij})(\vec{v}_{ij} \hat{r}_{ij}) \hat{r}_{ij} \quad (6)$$

$$\vec{F}_{ij}^R = \sigma \omega^R(r_{ij}) \theta_{ij} \hat{r}_{ij} \quad (7)$$

$$\omega^D(r_{ij}) = [\omega^C(r_{ij})]^2 \quad (8)$$

$$\omega^R(r_{ij}) = [\omega^D(r_{ij})]^{1/2} \quad (9)$$

$$\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j \quad (10)$$

$$\sigma = \sqrt{2K_B T \gamma} \quad (11)$$

式中：耗散力 $\vec{F}_{ij}^D$ 表示阻碍粒子间相对运动的粘性力； γ 表示粒子之间的耗散力系数；随机力 $\vec{F}_{ij}^R$ 表示粒子的随机运动； σ 为随机系数； $\omega^D(r_{ij})$ 和 $\omega^R(r_{ij})$ 是与 r 相关的权函数； K_B 为玻尔兹曼常数； T 为模拟时体系的温度； θ_{ij} 是具有高斯统计的随机变量。耗散力 $\vec{F}_{ij}^D$ 消耗了体系能量，随机力 $\vec{F}_{ij}^R$ 为体系补充了能量，两者耦合起到了热浴作用，维持体系的温度在一定范围内涨落。

1.1.2 光滑粒子动力学

基于耗散粒子动力学方法建立的粗粒化模型有效减小了计算量，但仍需一种基于粗粒化模型分析聚合物复合材料热物性的模拟方法，光滑粒子动力学(SPH)是一种不错的选择。光滑粒子动力学是一种连续介质方法，它不需要预定义网格来求解连续介质力学的偏微分方程。相反，根据牛顿运动方程，该方法将质量分布场离散为随粒子移动的质量点。质量点的位置作为连续介质力场方程组的积分节点。通过显示积分法得到粗粒化模型中所有粒子的场变量随时间的变化值。

光滑粒子动力学基于拉日朗格力学，将连续的流体或固体划分为相互之间有关联的粒子，通过偏微分 Navier-Stocks 方程建立密度 ρ ，速度 u ，单位质量的内能 e ，外力 f ，压力 p ，热流 q 之间的方程：

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \text{div } u = 0 \quad (12)$$

$$\rho \frac{Du}{Dt} = \rho f - \nabla p + (\lambda + \mu) \nabla(\text{div } u) + \mu \Delta u \quad (13)$$

$$\rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{|u|^2}{2} + e \right) = \rho f u - \text{div}(q - \tau u) \quad (14)$$

式中： λ 是第二粘度； μ 是剪切粘度； τ 是表面应力； div 是发散算子； q 是局部热通量密度。不考虑外在力，这三个方程分别表示不可压缩流体的质量守恒、动量守恒和能量守恒表达式。可利用能量守恒来仿真导热过程。利用光滑粒子动力学方法仿真计算复合材料热导率时，为简化仿真流程，本文假设粒子是静态的，不考虑外在力。因此， $u=0$ ， $f=0$ 。公式(14)可以简化为公式(15)。考虑到 $e=c_v T$ ， $q=-k \nabla T$ ，可以进一步简化为公式(16)。

$$\rho \frac{D}{Dt} (e) = -\text{div } q \quad (15)$$

$$c_v \frac{dT}{dt} = \frac{\text{div}(k \nabla T)}{\rho} \quad (16)$$

式中： e 为单位质量内能； T 为模拟温度； c_v 为体积热容； q 为热流； k 为热导率。结合光滑粒子动力学的平滑函数和解析方程，加上耗散粒子动力学的 Verlet 更新算法，可实现粗粒化模型中粒子在各个位置的温度更新。

1.2 粗粒化分子动力学模拟

分子动力学模拟是一种微观模拟技术，此技术通过牛顿运动定律原理计算可得体系中每个原子的位置、温度和速度等物理量，通过统计分析得到材料在宏观体系下的一些性质。

$$m \ddot{\vec{r}}_i = m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i \quad (17)$$

式中： m 为原子的质量； $\vec{r}_i$ 为原子 i 的位移； $\ddot{\vec{r}}_i$ 为原子 i 的加速度； $\vec{F}_i$ 为原子 i 的受力，可由势函数 U 的梯度给出：

$$\vec{F}_i = -\nabla U = -(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y_i} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z_i}) U \quad (18)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i = \frac{d}{dt} \vec{v}_i = \ddot{\vec{r}}_i \quad (19)$$

$$\vec{v}_i = \vec{v}_i^o + \ddot{\vec{r}}_i t \quad (20)$$

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i^o + \vec{v}_i^o t + \frac{1}{2} \ddot{\vec{r}}_i t^2 \quad (21)$$

式中： $\vec{r}_i$ 为原子 i 的位移矢量； $\vec{v}_i$ 为原子 i 的速度矢量； t 为时间间隔； $\vec{r}_i^o$ 和 $\vec{v}_i^o$ 表示原子 i 的初始位移和初始速度。根据牛顿运动定律，对时间 t 进行积分，可得到 t 时原子 i 的运动速度和位置，如公式(19)-(21)，进而可求得系统的势能变化和原子运动轨迹。

粗粒化技术的发展为模拟计算聚合物及其复合材料的特性提供了新的途径。粗粒化模型由相互作用的质量点组成，每个质量点对应同一系统下全原子模型中的一组原子或原子簇，与更详细的全原子模型^[27]相当一致。这些模型减少了待计算粒子的数量和自由度，同时在模拟计算中成功地再现了全原子模型的属性。粗粒化模拟还可以简化相互作用势，为粒子运动提供平滑的势能面，从而允许使用更大的积分时间步长^[28]，加速计算过程。

2 粗粒化建模

2.1 基于 DPD 和 SPH 的粗粒化建模

粗粒化模型是在分子结构下将若干个原子视为一个珠子建立的。在基于 DPD 和 SPH 的粗粒化模拟计算中，环氧树脂链的粗粒化结构如图 1 所示，每条环氧树脂链上有十个珠子，每个珠子的质量为 312.4 g/mol，珠子和珠子之间通过弹簧力连接^[29]。

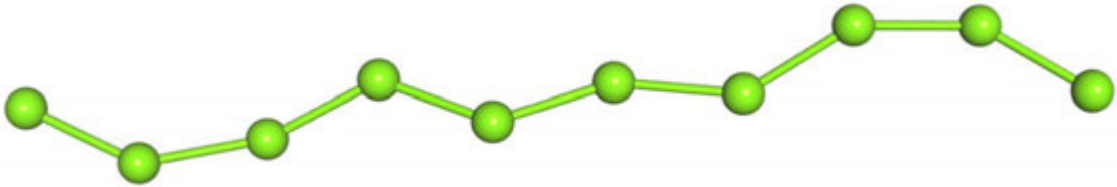


图 1 环氧树脂粗粒化结构

氮化硼纳米片的粗粒化结构如图 2 所示。图中蓝色的原子表示氮原子，粉色的原子表示硼原子，将相邻的 24 个原子粗粒化为一个珠子（右图），相邻的三个珠子成 60°分布，相邻两珠子之间的距离为 8.64 Å。

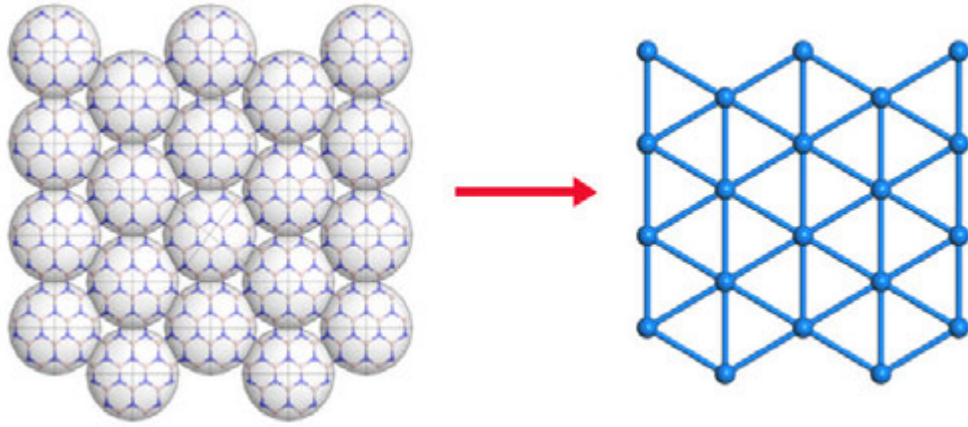


图2 氮化硼纳米片粗粒化结构

在 DPD 势函数下优化 BNNS 粗粒化结构会发生团聚现象，使其失去原有的刚性性质，本文对 BNNS 添加额外的化学键（胡克弹性力和余弦角相力）来保证其原有的刚度和管状结构，它们的表达式如下：

$$U_{ij}^H = K_H (r_{ij} - r_0) \quad (22)$$

$$U^A = K_A (\cos \theta - \cos \theta_0) \quad (23)$$

式中： K_H 为弹簧常数； r_0 为平衡距离； r_{ij} 为相邻粒子 i 和粒子 j 之间的距离； K_A 为角势常数； θ_0 为平衡角； θ 为任意角度。相应的参数通过 IBI 方法确定。此方法基于原子结构再现以获得粒子之间的有效势。键角势统计结果如图 3 所示，通过对键角势参数的拟合可得 $K_A=942.6 \text{ kJ/mol/rad}^2$ ， $\theta_0=180^\circ$ ；同理，通过对键长势参数的拟合可得 $K_H=82.5 \text{ kJ/mol/\AA}^2$ ， $r_0=0.864 \text{ nm}$ 。在进行热力学计算式，我们使用归一化单位，相应参数的归一化单位与物理单位之间的关系如表 1 所示：

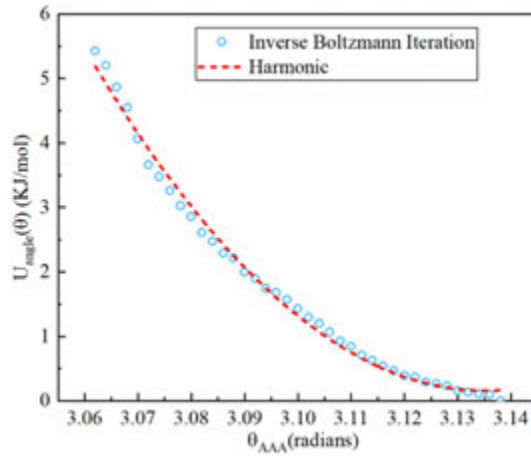


图3 迭代得到的键角势及拟合曲线

表 1 DPD 和 SPH 归一化单位与物理单位的换算

名称	单位	值 (归一化单位)	值 (物理单位)
质量	M	1	4.94×10^{-25} kg
长度	L	1	1.14×10^{-9} m
能量	E	1	4.11×10^{-21} J
温度	T	1	298 K
dt	$L(M/E)^{1/2}$	0.08	1.0×10^{-15} s
r_c	L	1	1.14×10^{-9} m
a_{ii}	E/L	25	9.01×10^{-11} J/m
a_{ij}	E/L	25.56	9.22×10^{-11} J/m
dt (SPH)	$L(M/E)^{1/2}$	0.0065	8.13×10^{-14} s
c_v	E/(MT)	1	27.9 J/(kgK)

3.2 基于 CGMD 的粗粒化建模

3.2.1 环氧树脂粗粒化

利用 Packmol 建立一个包含 500 个(双酚 A 型环氧树脂)DGEBA 分子的原子模型, 其大小为 $65.6 \times 65.6 \times 65.6 \text{ \AA}^3$ 。为得到 300 K 下 DGEBA 分子的稳定构型, 将建立的初始模型在 Materials Studio 中进行优化。首先, 采用共轭梯度法对建立的初始模型进行能量最小化, 系统能量差设置为 $1 \times 10^{-4} \text{ kcal/mol}$; 然后将模型置于 NVT 系综下弛豫 300 ps, 温度 T 设置为 300 K, 随后将系综温度升高到 600 K, 并在此温度下弛豫 300 ps 以降低体系内部的应力; 接着在给定 1 个标准大气压的 NPT 系综下继续弛豫 300 ps, 温度设置为 600 K, 在 NPT 系综弛豫过程中通过改变模型尺寸使体系达到合理的密度, 最后将系综温度从 600 K 降到 300 K, 并在 300 K 下充分弛豫, 得到体系密度为 1.08 g/cm^3 的稳定模型。整个优化过程采用 Nose-Hoover 温度耦合算法和压力耦合算法来控制体系的温度和压强。全程时间步长为 1 fs, 采用 cvff 力场, 体系的 xyz 三个方向均采用周期性边界条件。

为使粗粒化后的结构与分子构型尽可能相似, 将一个 DGEBA 单体映射成七个珠子, 分别定义为 A1、A2、B1、B2、C1、C2、D, 共有四种珠子类型 (A 型珠子, B 型珠子, C 型珠子, D 型珠子), 三种键长类型 (键 A-B, 键 B-C, 键 C-D), 三种键角类型 (键角 ABC, 键角 BCD, 键角 CDC)。将原子的质心映射为珠子的质量中心, 其中 A 型珠子包含两个碳原子, 一个氧原子, 三个氢原子; B 型珠子包含一个碳原子, 一个氧原子, 两个氢原子; C 型珠子包含六个碳原子, 四个氢原子; D 型珠子包含三个碳原子, 六个氢原子。相应原子与珠子的映射方案如图 4 所示。

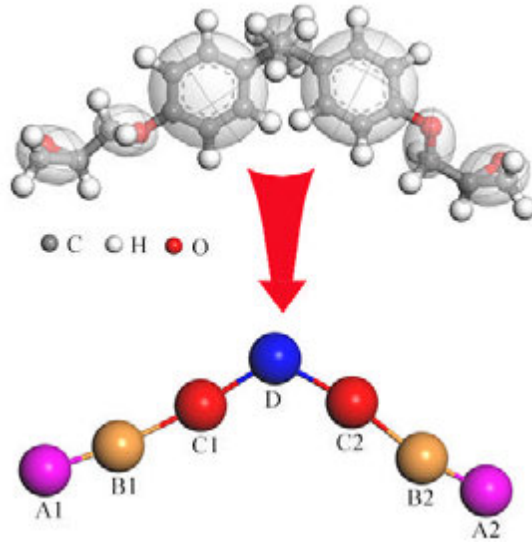


图 4 环氧树脂映射方案

从粗粒化模型珠子的坐标信息中可以获取相应的键长分布函数、键角分布函数和 RDF，并以此作为初始迭代目标分布函数，通过软件包 VOTCA^[30]对其进行 IBI 迭代计算。一次迭代计算很难获取准确的粗粒化势函数，因此需要将当前迭代得到的势函数添加到下一次迭代中进行优化。并设置误差函数如公式(24)所示，当迭代得到的分布函数与目标分布函数的拟合误差在一定范围时，迭代结束。每次迭代在积分步长为 0.001 ps 下运行 10 万步。

$$f = \frac{\int_0^r [g_i(r) - g^{target}(r)]^2 dr}{\int_0^r [g^{target}(r)]^2 dr} \quad (24)$$

式中： $g_i(r)$ 表示第 i 次迭代得到的分布函数， $g^{target}(r)$ 表示目标分布函数， r 代表分布范围。键长 AB 分布函数迭代计算结果如图 5(a)所示，图中黑色实线表示键长目标分布函数，红色圆圈表示迭代计算所得的分布函数，从图中可以看到经过迭代计算所得的键长分布函数与目标分布函数拟合较好，迭代结束后，得到相应的键长势表文件，相应的势表是对一定范围内的离散点进行定义。在动力学计算过程中，体系中的珠子是随机运动的，当珠子的键长距离超过势表文件定义的范围，就会导致模拟失败。虽然势表的统计范围可以适当扩大，但无法准确预测体系中珠子的具体运动状态。为使体系中所有的珠子都有相应的势函数描述，对势表进行了统计分析，将键长势表拟合成 Harmonic 势，并将拟合参数用于 DGEBA 的动力学计算，拟合结果如图 5(b)中红色虚线所示。相应的，键角 ABC 分布函数迭代计算结果如图 6 所示。键长势和键角势拟合参数如表 2 所示

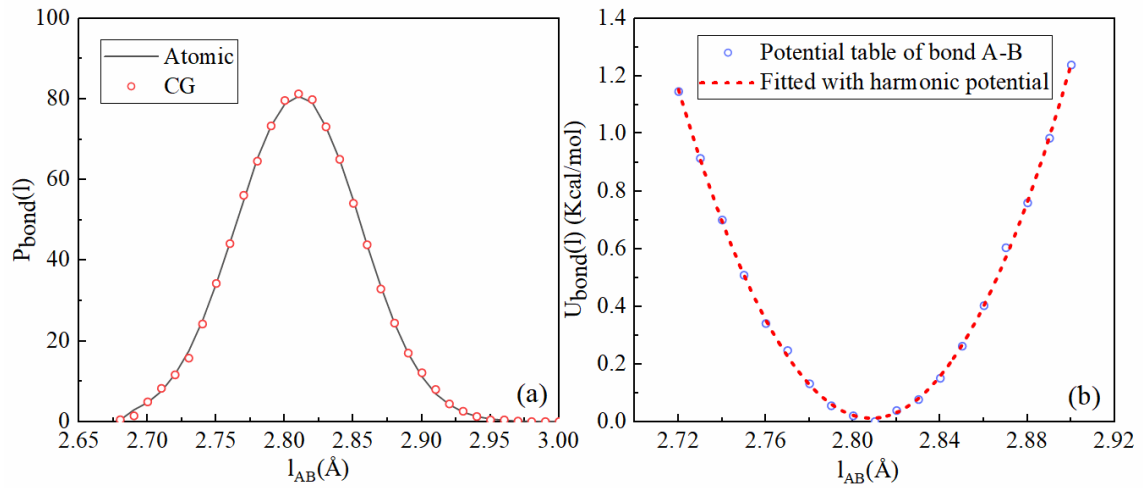


图 5 (a)全原子键长分布及 IBI 迭代结果; (b)迭代得到的键长势及拟合曲线

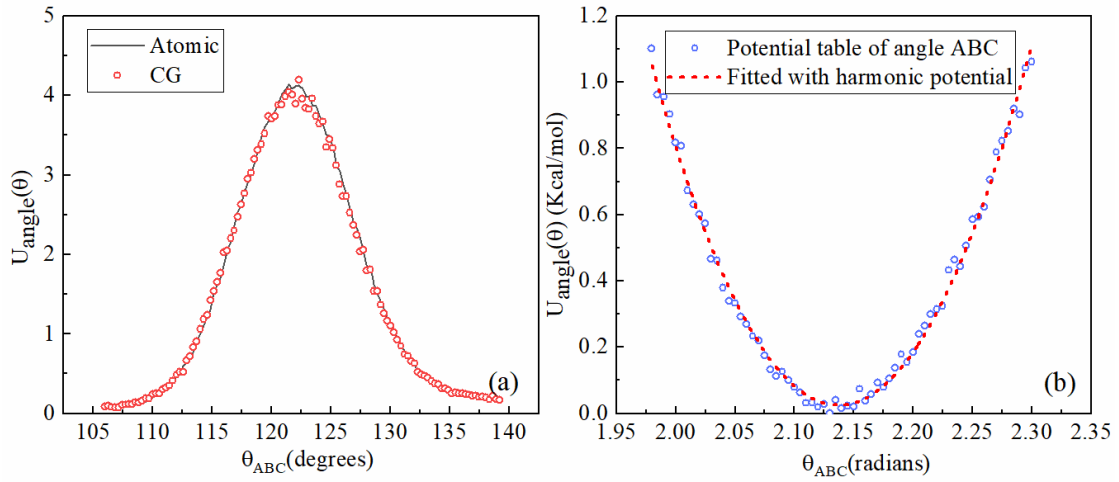


图 6(a)全原子键角分布及 IBI 迭代结果; (b)迭代得到的键角势及拟合曲线

表 2 粗粒化环氧树脂成键作用势参数

Bond	K_{bond} (kcal/mol/Å ²)	r_0 (Å)
A-B	149.81	2.81
B-C	57.42	3.15
C-D	86.12	2.99
Angle	K_{angle} (kcal/mol/rad ²)	θ_0 (°)
ABC	33.97	122
BCD	27.03	175
CDC	50.48	121

接着对 RDF 的迭代计算结果进行统计分析。由于每条 DGEBA 单体上有四种珠子类型, 故粗粒化模型中包含珠子 AA、AB、AC、AD、BB、BC、BD、CC、CD、DD 十种非键相互作用。RDF 迭代计算部分迭代结果如图 7 所示, 可以看到迭代计算所得的 RDF 分布与目标分布拟合较好。

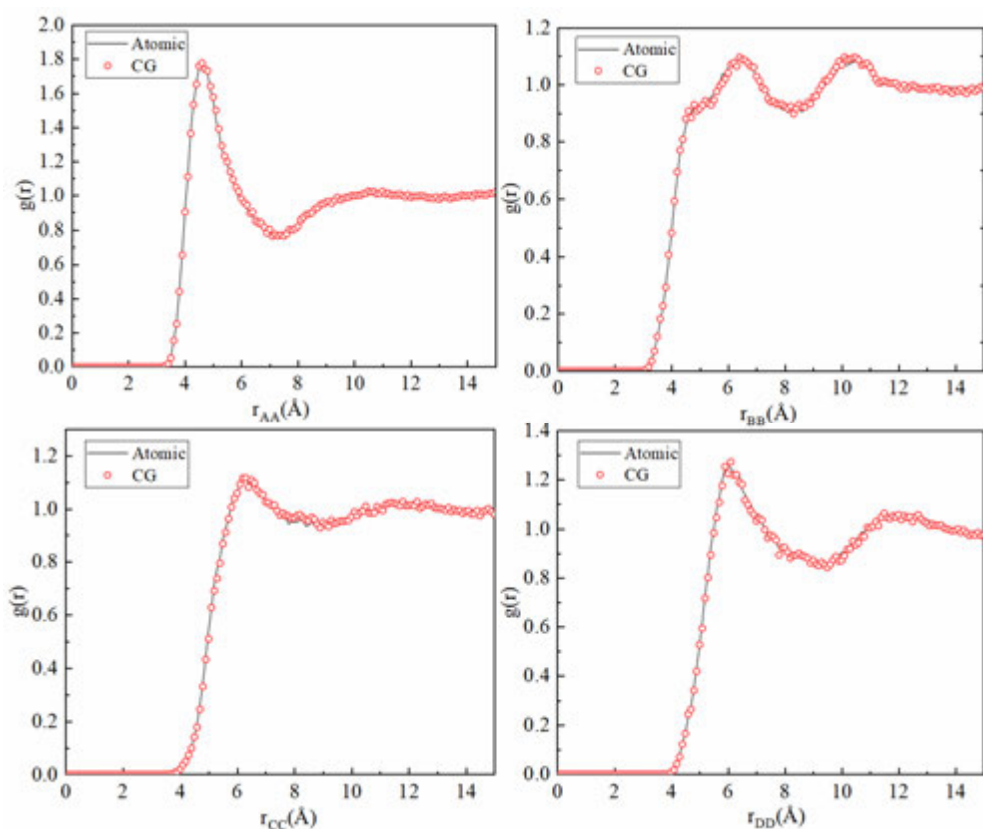


图 7 全原子 RDF 及 IBI 迭代结果

珠粒之间的非键相互作用通过 Lennard-Jones (LJ) 势来描述，其中 AA、AB、AC、AD 的拟合结果如图 8 所示，从图中曲线可以看出，迭代计算的势函数与 LJ 12-6 势函数并不能完全拟合上，但可以根据 LJ 12-6 势的特点从迭代势函数中提取相应参数，比如在平衡距离 σ 处，非键相互作用势能为 0，通过插值法可以从图 8 中提取势能为 0 的坐标，并从最低点提取势阱值。相应参数如表 3 所示。

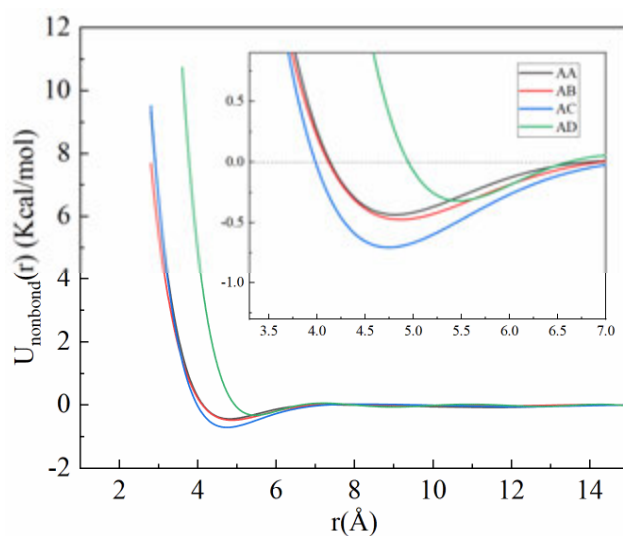


图 8 迭代得到的非键相互作用势函数

表 3 粗粒化环氧树脂非键作用势参数

Nonbond	ε (kcal/mol)	σ (Å)
AA	0.404	4.1
AB	0.485	3.9
AC	0.691	4.0
AD	0.288	5.0
BB	0.775	3.5
BC	0.269	4.3
BD	1.067	4.1
CC	0.926	4.5
CD	0.522	3.9
DD	0.868	4.3

2.2.1 氮化硼纳米片粗粒化

参照 Bao 等^[31]对石墨烯粗粒化结构的研究来类比 BNNS 的映射方案, 如图 9 所示, BNNS 被映射为两种类型的珠子 (P 型珠子和 Q 型珠子), 每个粗粒化珠子包含四个原子, 图中红色的珠子 (P 珠子) 包含一个硼原子和三个氮原子; 绿色的珠子 (Q 珠子) 包含一个氮原子和三个硼原子。这种映射方案得到的 BNNS 粗粒化结构与原子结构高度一致。通过 IBI 方法所得的 BNNS 粗粒化势参数如表 4 所示。

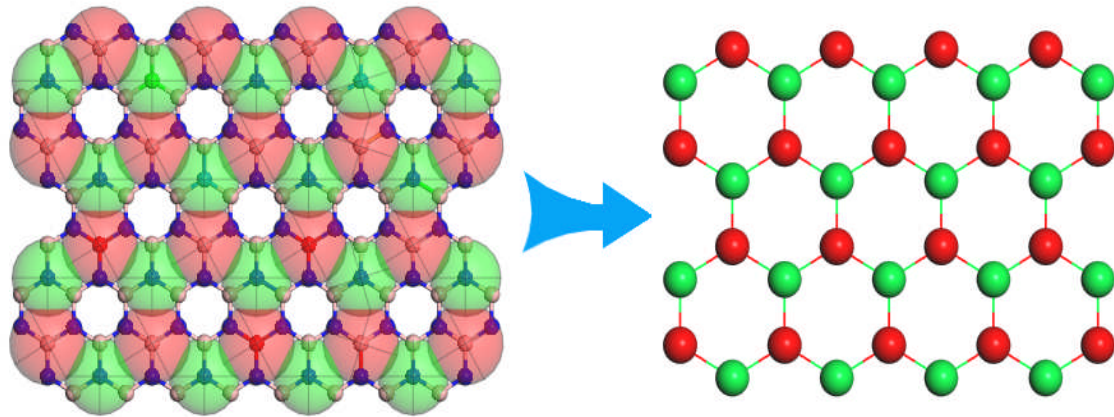


图 9 氮化硼纳米片映射方案

表 4 氮化硼纳米片粗粒化势参数

Bond	K_{bond} (kcal/mol/Å ²)	r_0 (Å)
P-Q	122.04	2.66
Angle	K_{angle} (kcal/mol/rad ²)	θ_0 (°)
PQP	62.01	120.2
QPQ	59.58	120.0

Nonbond	ε (kcal/mol)	σ (Å)
PP	13.98	5.2
PQ	12.67	5.2
QQ	13.37	5.3

基于 CGMD 方法研究 BNNS 填充量对 BNNS/DGEBA 复合材料热导率的影响。除了基于 IBI 计算所得的 BNNS 和 DGEBA 粗粒化势参数外，还需确定 BNNS 粗粒化珠子和 DGEBA 粗粒化珠子之间的相互作用，仍采用 LJ 12-6 描述该相互作用，通过 Lorentz-Berthelot 混合规则计算其势阱深度 ε 和平衡距离 σ ，如公式(25)和公式(26)所示，计算结果如表 5 所示。

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (25)$$

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) / 2 \quad (26)$$

表 5 氮化硼纳米片珠子和环氧树脂珠子相互作用势参数

Nonbond	ε (kcal/mol)	σ (Å)
AP	2.38	4.65
AQ	2.32	4.70
BP	3.29	4.35
BQ	3.22	4.40
CP	3.60	4.85
CQ	3.52	4.90
DP	3.48	4.75
DQ	3.41	4.80

3 结果与讨论

3.1 基于 DPD 和 SPH 的 BNNS/EP 体系粗粒化模拟结果

3.1.1 BNNS 体积分数对复合材料热导率的影响

复合材料热导率与填料含量有直接关系。本研究选择大小为 4 珠子×5 珠子(30.24 Å×29.93 Å) 的 BNNS 粗粒化结构来研究其体积分数对 BNNS/EP 复合材料热导率的影响。基于 DPD 方法建立大小为 22 r_c ×22 r_c ×22 r_c (250.8 Å×250.8 Å×250.8 Å) 的 BNNS/EP 复合材料粗粒化模型，如图 10 所示，从图中可以看到 BNNS 均匀分散在体系中。通过改变添加到模型中 BNNS 的数量来建立不同体积分数的 BNNS/EP 复合材料粗粒化模型。

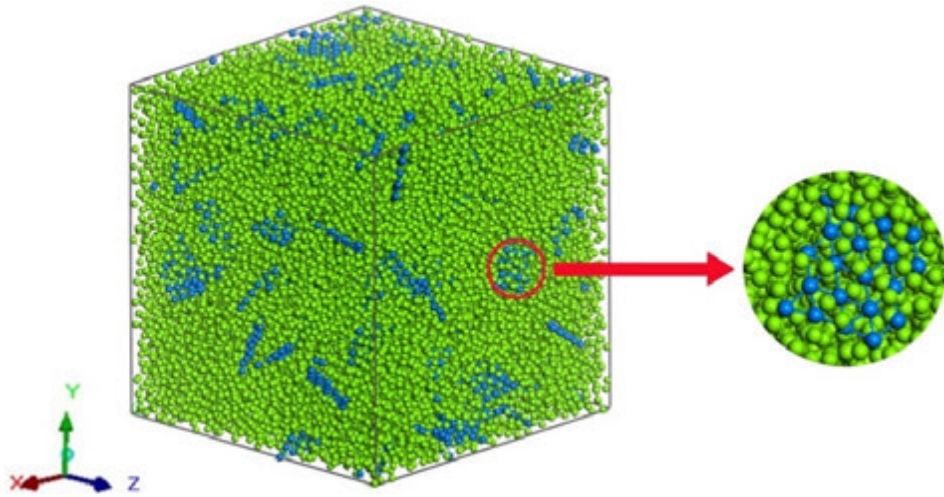


图 10 BNNS/EP 粗粒化模型

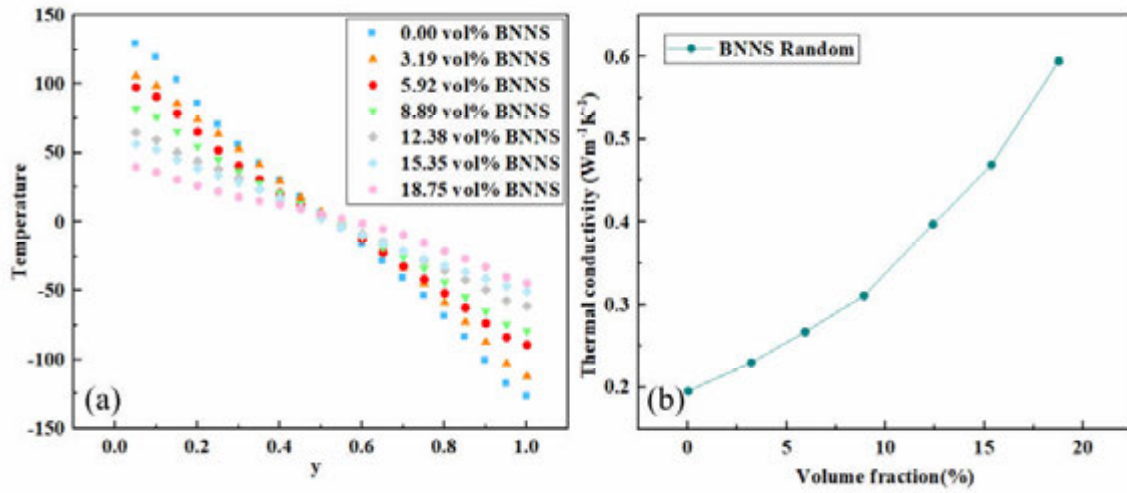


图 11 (a)随机分布时不同体积分数的 BNNS/EP 复合材料温度梯度；(b)不同体积分数的 BNNS/EP 和 BNNT/EP 复合材料热导率

耦合 SPH 方法的计算结果如图 11 所示。图 11(b)展示了在随机分布情况下 BNNS/EP 复合材料和 BNNT/EP 复合材料热导率随体积分数的变化规律。计算结果表明，随着 BNNS 体积分数的增加，BNNS/EP 复合材料热导率呈非线性增加，当 BNNS 体积分数为 18.75% 时，BNNS/EP 复合材料的热导率为 0.594 Wm⁻¹K⁻¹，是纯 EP 热导率的 2.97 倍。

3.1.2 BNNS 顺列分布对复合材料热导率的影响

填料的顺列分布对复合材料热导率具有重要影响。本研究继续讨论了 BNNS 顺列分布对 BNNS/EP 复合材料热导率的影响。通过对 BNNS/EP 复合材料粗粒化模型添加一个大小为 0.02 ps⁻¹ 的剪切流来获取顺列分布的 BNNS/EP 复合材料粗粒化模型，其流程如图 12 所示，从图中可以看到，BNNS 在剪切流作用下虽然基本成平行分布。

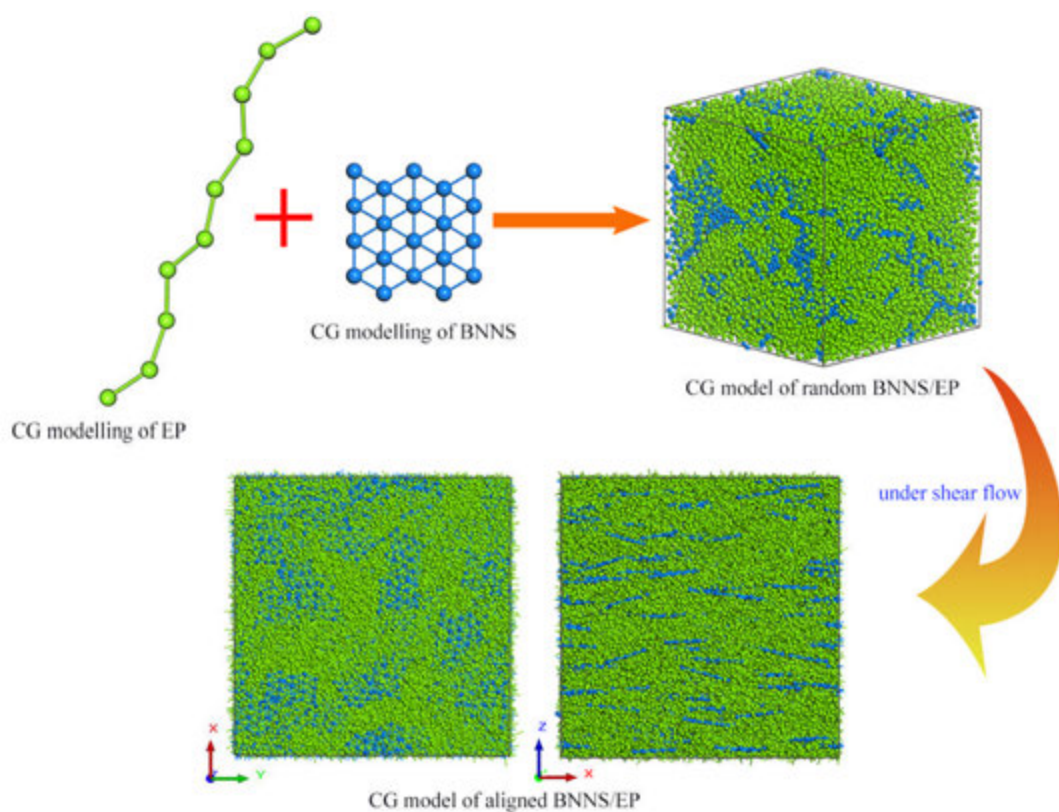


图 12 粗粒化 BNNS/EP 顺列模型流程图

耦合 SPH 方法的计算结果如图 13 所示，从图 13(a)中可以看到，在顺列分布的情况下，BNNS/EP 复合材料在热流方向的温度梯度随 BNNS 体积分数的增加而减小。得到与上文一致的结论：填料的添加量是影响聚合物复合材料热导率的一个关键因素。从图中可以看到：在相同体积分数下，顺列分布的 BNNS/EP 复合材料热导率要比随机分布的 BNNS/EP 复合材料热导率高，当 BNNS 的体积分数为 18.75% 时，顺列分布的 BNNS/EP 复合材料热导率为 $0.721 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，是随机分布的 BNNS/EP 复合材料热导率的 1.21 倍，是纯 EP 热导率的 3.69 倍。

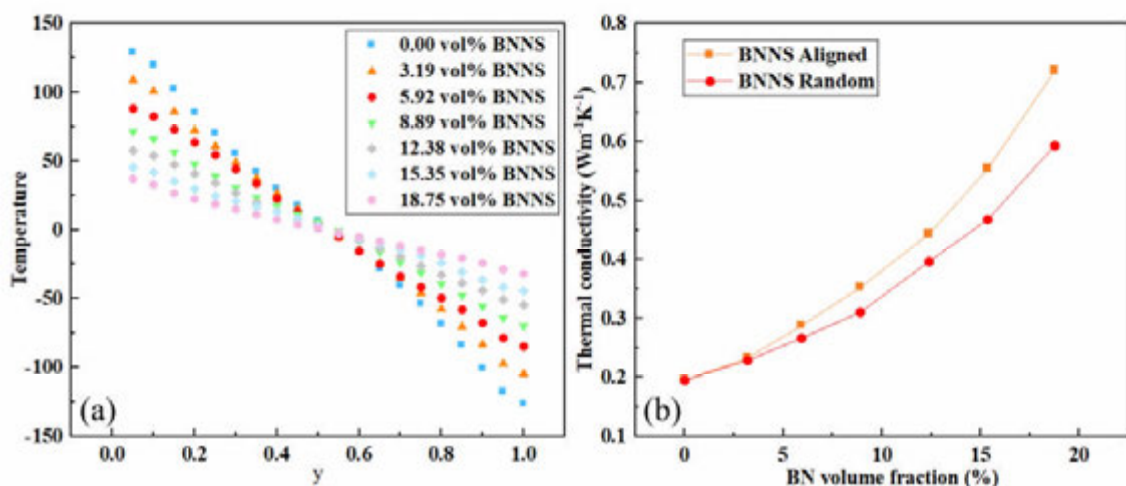


图 13 (a)顺列分布时不同体积分数的 BNNS/EP 复合材料温度梯度；(b)不同分布情况的 BNNS/EP 和 BNNT/EP 复合材料热导率

3.2 基于 CGMD 的 BNNS/EP 体系粗粒化模拟结果

首先,建立大小为 $100 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$ 的 BNNS/DGEBA 复合材料粗粒化模型如图 14(a)所示。DGEBA 粗粒化结构为每条链上七个映射珠子, BNNS 粗粒化结构的大小约为 $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$ 。保证建立模型的大小、单个 DGEBA 和 BNNS 粗粒化结构不变,通过增加模型中 BNNS 的数量来计算不同质量分数下 BNNS/DGEBA 复合材料热导率。

图 14(b)是分别利用 SPH 方法和 CGMD 方法计算所得的不同质量分数下 BNNS/DGEBA 复合材料热导率,该两种方法计算所得的规律一致:BNNS/DGEBA 复合材料热导率随 BNNS 质量分数的增加呈非线性增长。在质量分数为 20%时,基于 CGMD 方法计算所得的 BNNS/DGEBA 复合材料热导率为 $0.351 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$,是纯 DGEBA 热导率的 2.53 倍;基于 SPH 方法计算所得的 BNNS/DGEBA 复合材料热导率为 $0.341 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$,是纯 DGEBA 热导率的 2.44 倍。基于 CGMD 方法计算所得的 BNNS/DGEBA 复合材料热导率与 SPH 方法计算结果一致,该两种粗粒化技术都可以合理的预测填料参数对其复合材料热物性的影响。

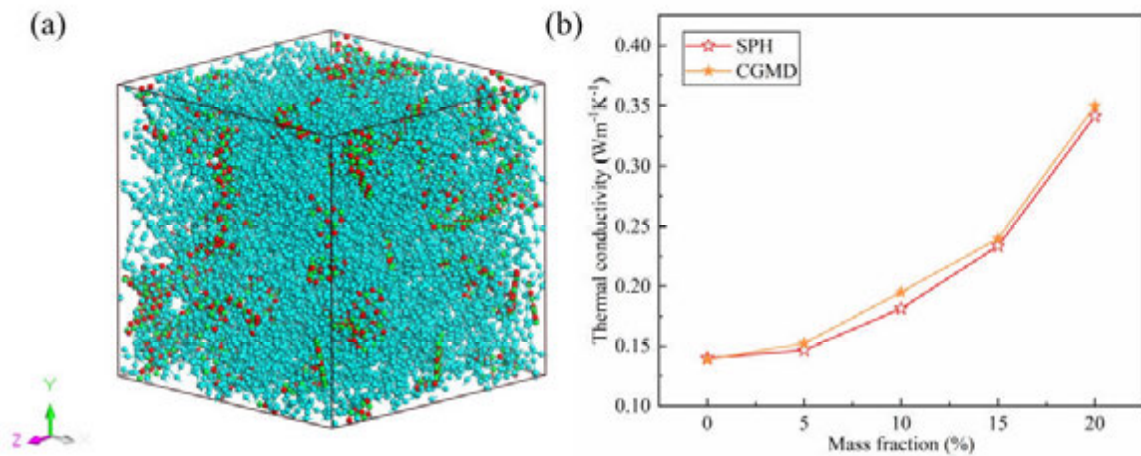


图 14 (a)质量分数为 15%的 BNNS/DGEBA 粗粒化模型图; (b)不同质量分数的 BNNS/DGEBA 复合材料热导率

4 结论

本文构建了 BNNS 的粗粒化结构,基于 DPD 方法建立一系列 BNNS/EP 复合材料粗粒化模型,耦合 SPH 模拟研究了 BNNS 的体积分数、顺列分布对 BNNS/EP 复合材料热导率的影响。此外,通过玻尔兹曼迭代法对 DGEBA 和 BNNS 进行了粗粒化分析,构建了与全原子结构一致的粗粒化模型。采用 Harmonic 势描述其键势, LJ 12-6 描述其非键相互作用。基于 Lorentz-Berthelot 混合规则计算 BNNS 与 DGEBA 之间的非键相互作用,利用 CGMD 方法研究了 BNNS 掺杂量对 BNNS/DGEBA 复合材料热导率的影响。研究表明:基于 CGMD 方法计算的 BNNS/DGEBA 复合材料热导率与 SPH 方法所得的结果具有一致性。该两种粗粒化技术都可以合理的预测填料的填充量对其复合材料热导率的影响。

目前基于 DPD 和 SPH 的粗粒化模拟方法以及基于 CGMD 的粗粒化模拟方法在分析纳米复合材料导热性能方面还很有限,其主要原因是缺乏相应材料的粗粒化模型及势函数参数。例如:目前还没有针对氮化硼及其复合材料的粗粒化模型及势函数参数。基于此,本文在此方面进行了探索。相比于全原子分子动力学模拟,基于 DPD 和 SPH 的粗粒化模拟方法以及基于 CGMD 的粗粒化模拟方法能够显著提高其模拟效率且所需模拟时间被大大缩短;特别是基于 DPD 和 SPH 的粗粒化模拟方法,其模拟效率提高更为显著,针对较大的介观模拟系统其所需模拟时间只有全原子模拟的 0.04%^[29]。值得说明的是,本文的重点是针对氮化硼/环氧树脂复合材料的粗粒化模型及粗粒化模拟方法进行研究,故基于简化体系考虑,环氧树脂体系中未考虑

到交联和固化剂。考虑交联的环氧树脂体系的粗粒化方法将会在以后的工作中继续加以深入研究。

参考文献:

- [1] C. Chen, Y. Xue, X. Li, Y. Wen, J. Liu, Z. Xue, D. Shi, X. Zhou, X. Xie, Y. Mai, High-performance epoxy/binary spherical alumina composite as underfill material for electronic packaging, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 118 (2019) 67-74.
- [2] X.M. Yang, Y. Wan, X. Wang, Y. Fu, Z.Y. Huang, Q. Xie, Molecular dynamics studies of the mechanical behaviors and thermal conductivity of the DGEBA/MTHPA/CNB composites *Composites Part B: Engineering* 164 (2019) 659-666.
- [3] Y. Sun, L.Chen, J. Lin, P. Cui, M. Li, & X. Du, Thermal conductivity of epoxy composites filled by thermally reduced graphite oxide with different reduction degree, *Journal of Composite Materials* 51(12) (2017) 1743-1752.
- [4] C. Yu, J. Zhang, Z Li, W. Tian, L. Wang, J. Luo, Q. Li, X. Fan, Y. Yao, Enhanced through-plane thermal conductivity of boron nitride/epoxy composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 98 (2017) 25-31.
- [5] L. Chen, H.F. Xu, Y.Y. Sun, X.Z. Du, S.J. He, J. Lin, & S. Nazarenko, Modeling of anisotropic thermal conductivity of polymer composites containing aligned boron nitride platelets: Effect of processing methods. *Polymer Composites*, 38(12) (2017) 2670-2678.
- [6] X. Zeng, Y. Yao, Z. Gong, F. Wang, R. Sun, J. Xu, C. Wong, Ice-Templated Assembly Strategy to Construct 3D Boron Nitride Nanosheet Networks in Polymer Composites for Thermal Conductivity Improvement, *Small* 11 (46) (2015) 6205-6213.
- [7] Z. Lin, Y. Liu, S. Raghavan, K.S. Moon, S.K. Sitaraman, C.P. Wong, Magnetic Alignment of Hexagonal Boron Nitride Platelets in Polymer Matrix: Toward High Performance Anisotropic Polymer Composites for Electronic Encapsulation, *ACS Applied Materials & Interfaces* 5 (15) (2013) 7633-7640.
- [8] M. Gresil, Z. Wang, Q. Poutrel, C. Soutis, Thermal Diffusivity Mapping of Graphene Based Polymer Nanocomposites, *Scientific Reports* 7 (1) (2017) 1-10.
- [9] M. Shtein, R. Nativ, M. Buzaglo, K. Kahil, O. Regev, Thermally Conductive Graphene-Polymer Composites: Size, Percolation, and Synergy Effects, *Chemistry of Materials* 27 (6) (2015) 2100-2106.
- [10] H.S. Kim, H.S. Bae, J. Yu, S.Y. Kim, Thermal conductivity of polymer composites with the geometrical characteristics of graphene nanoplatelets, *Scientific Reports* 6 (1) (2016) 26825.
- [11] Z. Lin, A. Mcnamara, Y. Liu, K. Moon, C. Wong, Exfoliated hexagonal boron nitride-based polymer nanocomposite with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation, *Composites Science and Technology* 90 (2014) 123-128.
- [12] X. Wang, A. Pakdel, J. Zhang, Q. Weng, T. Zhai, C. Zhi, D. Golberg, Y. Bando, Large-surface-area BN nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and dielectric properties, *Nanoscale Research Letters* 7 (1) (2012) 1-7.
- [13] S. Kemaloglu, G. Ozkoc, A. Aytac, Properties of thermally conductive micro and nano size boron nitride reinforced silicon rubber composites, *Thermochim Acta* 499 (1-2) (2010) 40-47.
- [14] M. Donnay, S. Tzavalas, E. Logakis, Boron nitride filled epoxy with improved thermal conductivity and dielectric breakdown strength, *Composites Science and Technology* 110 (2015) 152-158.
- [15] H. Zhu, Y. Li, Z. Fang, J. Xu, F. Cao, J. Wan, C. Preston, B. Yang, L. Hu, Highly Thermally Conductive Papers with Percolative Layered Boron Nitride Nanosheets, *ACS Nano* 8 (4) (2014) 3606-3613.
- [16] Sanbonmatsu K Y, Tung C. High performance computing in biology: multimillion atom simulations of nanoscale systems[J]. *Journal of structural biology*, 2007,157(3):470-480.
- [17] Voth G A. Coarse-graining of condensed phase and biomolecular systems. CRC press, 2008.
- [18] Ingólfsson H I, Lopez C A, Uusitalo J J, et al. The power of coarse graining in biomolecular simulations. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2014,4(3):225-248.
- [19] Ries M, Seibert J, Steinmann P, et al. Applying a generic and fast coarse-grained molecular dynamics model to extensively study the mechanical behavior of polymer nanocomposites.[J]. *Express Polymer Letters*, 2022,16(12): 1304-1321.
- [20] Yang Y, Shu J, Chen P, et al. Effect of microstructure on thermal conductivity of polymer composites. *Macromolecular Research*, 2017,25(4):344-351.
- [21] Prasitnok K, Wilson M R. A coarse-grained model for polyethylene glycol in bulk water and at a water/air interface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013,15(40):17093.
- [22] Buehler M J. Mesoscale modeling of mechanics of carbon nanotubes: Self-assembly, self-folding, and fracture. *Journal of Materials Research*, 2006, 21(11):2855-2869.
- [23] Yang S, Cui Z, Qu J. A Coarse-Grained Model for Epoxy Molding Compound. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014,118(6):1660-1669.
- [24] Bédorf J, Portegies Zwart S. Bonsai-SPH: a GPU accelerated astrophysical Smoothed Particle Hydrodynamics code. *SciPost Astronomy*. 1 (1) (2020) 001.
- [25] Gingold R A, Monaghan J J. Smoothed particle hydrodynamics: theory and application to non-spherical stars. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, (3):375-389.

- [26] Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A. Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics. *Europhysics letters*, 1992,19(3):155-160.
- [27] Xu Q, Li X, Chen Z, et al. Highly thermally conductive polymer-based composites with 3D exfoliated BNNS/functionalized SiC networks prepared by rapid solidification and hot pressing. *Reactive and Functional Polymers*, 2023,186:105539.
- [28] Ingólfsson H I, Lopez C A, Uusitalo J J, et al. The power of coarse graining in biomolecular simulations. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2014,4(3):225-248.
- [29] Yang X, Meng F, Zhang X, et al. Mesoscopic simulation of thermal conductivities of 3D carbon nanotubes, graphene and their epoxy resin based composites. *International Journal of Thermal Sciences*, 2022,172:107273.
- [30] Guerra V, Wan C, McNally T. Thermal conductivity of 2D nano-structured boron nitride (BN) and its composites with polymers. *Progress in Materials Science*, 2019,100:170-186.
- [31] Bao Q, Yang Z, Lu Z, et al. Effects of graphene thickness and length distribution on the mechanical properties of graphene networks: A coarse-grained molecular dynamics simulation. *Applied surface science*, 2021,570: 151023.

赤藓糖醇/纳米碳化硅复合材料局部 热导率-模量关系研究

曹宁¹, 邱琳^{1*}, 冯妍卉^{1*}, 张欣欣¹

(1. 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 10083)

(Tel: 010-62332711, Email: qiulin@ustb.edu.cn, yhfeng@me.ustb.edu.cn)

摘要: 赤藓糖醇作为中低温区常用的相变材料, 其较低的热导率降低了实际应用中的能量利用效率。本文以赤藓糖醇作为主要研究对象, 采用碳化硅纳米颗粒作为填料, 通过熔融共混法制备了赤藓糖醇/纳米碳化硅复合材料。通过校准后的扫描热显微镜同时测量了复合材料界面附近区域的局部热导率和折合杨氏模量, 探究了折合杨氏模量与热导率之间的关系, 分析了纳米碳化硅对赤藓糖醇本征热导率的影响机理。

关键词: 赤藓糖醇; 纳米碳化硅; 扫描热显微镜; 局部热导率; 折合杨氏模量

0 前言

随着化石燃料的消耗, 开发新的能源转换和储存方法具有重要意义。相变储能技术利用相变材料的物态转变进行储能, 是提高能源利用率的有效途径。相变材料具有储能密度高、化学稳定性好、可重复使用等优点。近年来, 相变储能技术已广泛应用于太阳能利用^[1]、余热回收^[2]、电子设备热管理^[3]等领域。

相变材料的热性能在储能技术中起着决定性的作用。赤藓糖醇 (Erythritol, $C_4H_{10}O_4$) 作为中低温区 (320–540 K) 常用的相变材料, 潜热高, 约为 340 kJ/kg^[4]。然而, 其热导率仅为 $0.73 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ^[5], 这阻碍了其储热/放热的过程。

最常用的提升相变材料热导率的方法是添加导热填料。已有研究表明, 金属纳米颗粒^[6]、碳纳米管^[7]、碳纤维^[8]、石墨烯^[9]和氧化石墨烯^[10]均能显著提升赤藓糖醇的热导率。然而, 在上述工作中, 激光闪光法^[6,8–10]、瞬态平面热源法^[7]等热导率测量方法只能给出复合材料的整体热导率, 无法从微观角度表征其导热特性。具有纳米级热分辨率的扫描热显微镜 (Scanning Thermal Microscopy, SThM) 是一种新颖的测量材料局部热物理性质的方法。SThM 是基于原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 开发的, 带有惠斯通电桥和其他辅助电路^[11], 已被应用于测量块体^[12]、纳米薄膜^[13]、纳米颗粒^[14]的局部热导率。SThM 的空间和热分辨率可低至 100 nm 以下, 可以为定量测量复合材料的局部热导率提供理想的平台。

本文采用熔融共混法制备了赤藓糖醇/纳米碳化硅复合材料。通过校准后的扫描热显微镜同时测量了复合材料界面附近区域的局部热导率和折合杨氏模量。探究了折合杨氏模量与热导率之间的关系, 分析了纳米碳化硅对赤藓糖醇本征热导率的影响机理。

1 实验方法

1.1 赤藓糖醇/纳米碳化硅复合材料的制备

赤藓糖醇由北京艾兰科技有限公司提供。选择粒径为 20 nm 的碳化硅纳米颗粒（北京伊诺凯科技有限公司）作为导热填料。采用熔融共混法制备了赤藓糖醇/纳米碳化硅复合材料。简而言之，赤藓糖醇在 160 °C 下加热 30 分钟，以确保完全融化。然后将质量分数为 2 wt% 的碳化硅纳米颗粒加入到熔融的赤藓糖醇中，采用磁力搅拌器以 800 rpm 的转速搅拌 1 小时，然后使悬浮液直接凝固在云母基底上，便于后续表征。

1.2 表征方法

1.2.1 微观形貌及物相表征

通过场发射扫描电子显微镜（ZEISS GeminiSEM 500）观察复合材料的表面形貌，并使用能量色散谱仪（EDS）对样品表面进行元素分析。通过 X 射线衍射仪（Bruker D8 FOCUS）对纯赤藓糖醇和赤藓糖醇/纳米碳化硅复合材料进行了 XRD 测试。采用波长为 0.15406 nm 的 Cu- $K\alpha_{1,2}$ 辐射源。扫描范围 10–90°，扫描速率 12°/min，每 0.02° 记录一次数据。从 XRD 结果分析了复合材料中赤藓糖醇和碳化硅的物相和晶体结构。

1.2.2 扫描热显微镜（SThM）表征

基于 Bruker Multi Mode 8 原子力显微镜进行了主动模式下的 SThM 表征，工作原理如图 1 所示^[15]。本工作中使用的热探针是在尖端具有金属钯（Pd）薄膜的 KNT（Kelvin nano-thermal）探针，型号为 VITA-HE-GLA-1。探针位于氮化硅（ Si_3N_4 ）悬臂的基底上，悬臂上附着金膜，由截面为矩形的 V 字型金属钯导线桥接，形成电流回路。探针作为电阻器插入惠斯通电桥的一个悬臂中，既可以用作加热器，也可以用作电阻温度计^[16]。当探针针尖和样品接触时，热量从针尖流到样品，探针温度降低，导致其电阻降低。探针电阻的降低由惠斯通电桥偏压，即输出电压反映出来。探针温度越高，输出电压越高，反之亦然。输出电压和样品的热导率之间存在定量关系。

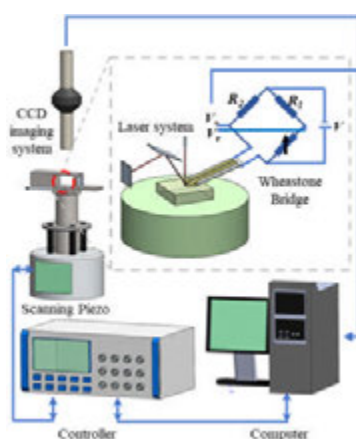


图 1 扫描热显微镜工作原理图^[15]

为了同时测量局部热导率和折合杨氏模量，用同一探针通过原始 AFM 平台进行了输出电压-距离（U-D）曲线和力-距离（F-D）曲线的测量。具体而言，探针针尖接近样品表面，接触样品表面并建立直接的热接触，然后缩回。在这样的过程中，可以同时获得 U-D 曲线和 F-D 曲线。在接近过程中，探针受力保持不变，而由于存在通过空

气的传热，输出电压略微降低。在针尖和样品表面接触后，随着针尖陷入样品中，探针受力线性增加。由于针尖-样品的接触热导，输出电压急剧下降。在缩回过程中，针尖受到样品表面上的粘附力，直到发生分离。由于接触消失，针尖-样品的接触热导消失，输出电压急剧增加。

使用以下关系式^[15]计算复合材料的热导率：

$$V_{nc} - V_c = \frac{\lambda}{K_a \lambda + K_b} \quad (1)$$

即：

$$\lambda = \frac{K_b(V_{nc} - V_c)}{1 - K_a(V_{nc} - V_c)} \quad (2)$$

式中， V_{nc} 是针尖离开样品时的输出电压， V_c 是当尖端和样品接触时的电压输出电压，缩回 U-D 曲线的阶跃值代表了 $V_{nc} - V_c$ 的值。 λ 是样品的热导率， K_a 和 K_b 是与热接触半径、探针几何参数和热物理性质以及针尖-样品热导相关的校准系数。图 2（a）展示了 U-D 曲线的示例以及热导率测量原理。

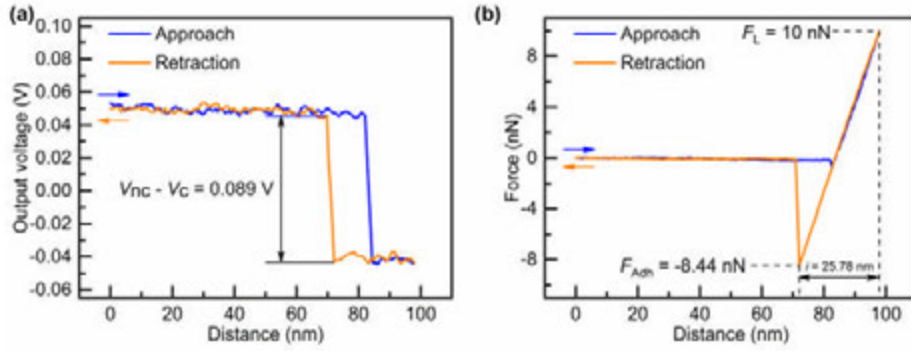


图 2（a）热导率和（b）折合杨氏模量测量原理图

折合杨氏模量可以从缩回 F-D 曲线中提取^[17]。使用 DMT 模型^[18]计算样品的折合杨氏模量 E^* ：

$$E^* = \frac{3 F_L - F_{Adh}}{4 \sqrt{R} i^{3/2}} \quad (3)$$

式中， F_L 是负载力，即缩回 F-D 曲线的最大值， F_{Adh} 是粘附力，即缩回 F-D 曲线的最小值， R 是针尖-样品接触半径， i 是压痕深度。本研究中， R 等于针尖的尖端曲率半径，即 100 nm， F_L 设置为 10 nN， F_{Adh} 和 i 可以从缩回 F-D 曲线中获得。图 2（b）展示了 F-D 曲线的示例以及折合杨氏模量测量原理。

2 结果和讨论

2.1 扫描热显微镜校准

为了获得校准系数 K_a 和 K_b ，校准了一系列热导率范围为 $0.21\text{--}148 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 的块体样品，其热导率参考值如表 1 所示。校准过程中探针温度控制在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上，避免了水膜的影响。通过多参数拟合得到了 K_a 、 K_b 以及热导率定量测量公式，拟合结果如图 3（a）所示。

表 1 校准所用的标准样品及其热导率参考值

样品	λ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
聚氯乙烯	0.21
玻璃	1.2
云母	5
铁	80
黄铜	109
硅	148

对于特定的探针，校准系数 K_a 和 K_b 分别为 1.2086 V⁻¹ 和 7.7879 Wm⁻¹K⁻¹V⁻¹。对该测量方法进行了灵敏度分析，如图 3（b）所示。该方法对于热导率低于 16.6 Wm⁻¹K⁻¹ 的样品具有很高的灵敏度，大于 10⁻² VmKW⁻¹；当样品热导率在 16.6 Wm⁻¹K⁻¹ 和 66.5 Wm⁻¹K⁻¹ 之间时，灵敏度较高，在 10⁻³ VmKW⁻¹ 到 10⁻² VmKW⁻¹ 之间；当样品导热率高于 66.5 Wm⁻¹K⁻¹ 时，灵敏度降至 10⁻³ VmKW⁻¹ 以下，此时很难准确测量样品的热导率。

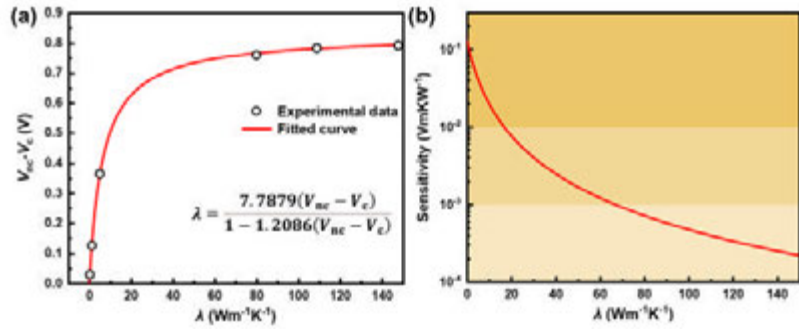


图 3（a）校准的实验数据和拟合曲线（b）灵敏度分析

2.2 表征结果

赤藓糖醇/纳米碳化硅复合材料的 SEM 图像和 EDS 元素能谱如图 4 所示，可以清晰地看到凸起的纳米颗粒。检测到纳米颗粒顶部同时存在硅元素和氧元素，由于碳化硅纳米颗粒中不含氧元素，氧元素来自覆盖在纳米颗粒顶部的赤藓糖醇。鉴于纳米颗粒具有非常高的表面能，在凝固过程中很可能会被包裹在赤藓糖醇中而不是裸露在空气中。可以判断复合材料的表面层是赤藓糖醇，纳米颗粒嵌入在赤藓糖醇中。

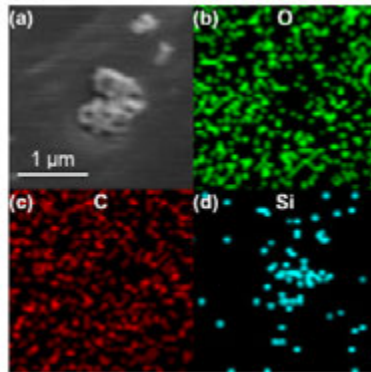


图 4（a）赤藓糖醇/纳米碳化硅复合材料的 SEM 图像（b）氧元素，（c）碳元素和（d）硅元素的 EDS 元素能谱

图 5 展示了纯赤藓糖醇和赤藓糖醇/纳米碳化硅复合材料的 XRD 测试结果。对于纯赤藓糖醇，主要衍射峰位于 14.6° 、 19.5° 、 20.1° 、 24.5° 、 29.5° 、 32.8° 和 42.6° ，与文献一致^[10]。相比纯赤藓糖醇，赤藓糖醇/纳米碳化硅复合材料在 35.6° 多出了一个衍射峰，反映了碳化硅的（111）晶面指数，复合材料中没有出现新的衍射峰，表明在制备过程中赤藓糖醇和纳米碳化硅之间只是进行了物理混合，而没有发生化学反应。

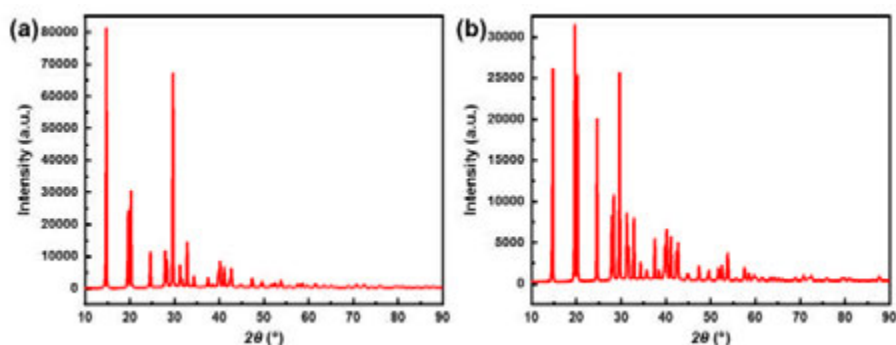


图 5 (a) 纯赤藓醇和 (b) 赤藓糖醇/纳米碳化硅复合材料的 XRD 图谱

在扫描热显微镜接触模式下扫描得到赤藓糖醇/纳米碳化硅复合材料的形貌图像如图 6 (a) 所示。形貌图像中凸起的部分是复合材料中团聚的纳米颗粒，而下方平坦的基质是赤藓糖醇，与 SEM 图像一致。

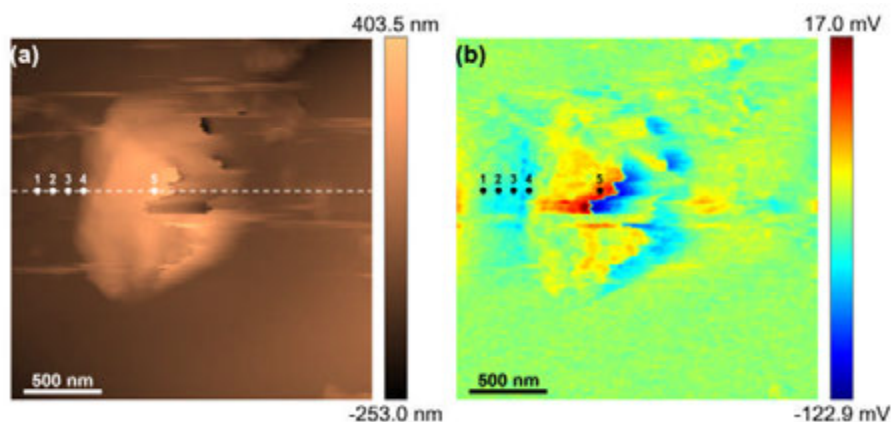


图 6 赤藓糖醇/纳米碳化硅复合材料 (a) 形貌图像和 (b) 热对比图像

2.3 局部热/力学性能测量

图 6 (b) 展示了赤藓糖醇/纳米碳化硅复合材料的热对比图像。纳米颗粒顶部具有最高的输出电压，表明当探针针尖位于纳米颗粒顶部时，探针温度最高，由此可知纳米颗粒顶部的热传导最差。

如图 6 (b) 所示，使用前文所述的方法在五个不同的点位进行了局部热导率的定量测量，分别是界面附近四个间距为 $0.1 \mu\text{m}$ 的点位以及团聚纳米颗粒顶部的点位，每个点位测量三次取平均值。所测点位的输出电压阶跃值，即 $V_{nc}-V_c$ 值如表 2 所示。 $V_{nc}-V_c$ 值反映了针尖接触样品表面时探针温度的下降值，与样品的热导率直接相关，将

$V_{nc}-V_c$ 值以及校准系数代入式（2），计算得到所测点位的热导率值如图 7（a）所示。

表 2 不同测量点位的输出电压阶跃值

Position	$V_{nc}-V_c$ (V)
1	0.089
2	0.094
3	0.108
4	0.121
5	0.068

测量结果表明，在界面附近区域，热导率随着与纳米颗粒距离的减小而增加，在界面处达到最大值 $1.11 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，而纳米颗粒的顶部表现出最低的热导率。值得一提的是，由于纳米颗粒顶部覆盖了一层赤藓糖醇，当探针位于纳米颗粒顶部时，输出电压的变化取决于覆盖的赤藓糖醇而不是纳米颗粒。

研究表明，材料的热导率和模量之间有很强的相关性^[19-21]。为了更好地理解热学性能和力学性能之间的关系，在相同的点位测量了折合杨氏模量，每个点位测量三次取平均值。表 3 展示了所测点位的 F-D 曲线参数，包括负载力 F_L 、粘附力 F_{Adh} 、针尖-样品接触半径 R 以及压痕深度 i 。

表 3 不同测量点位的 F-D 曲线参数

Position	F_L (nN)	F_{Adh} (nN)	R (nm)	i (nm)
1	10	-8.44	100	25.78
2	10	-8.21	100	24.61
3	10	-8.84	100	21.09
4	10	-8.49	100	15.82
5	10	-6.73	100	28.71

使用式（3）计算了相应的折合杨氏模量，结果如图 7（b）所示。赤藓糖醇基质的折合杨氏模量和热导率具有相同的变化趋势，即随着与纳米颗粒距离的减小而增加。根据上述测量结果，折合杨氏模量与热导率之间存在明显的正相关性。这种现象可归因于界面约束效应^[22,23]，即纳米颗粒周围的赤藓糖醇分子被吸引，在界面处形成固定层。由于界面约束效应，固定层中赤藓糖醇分子的运动受到约束，导致该部分赤藓糖醇分子具有更好的有序性，使其表现出更高的折合杨氏模量。这种约束随着与纳米颗粒距离的增加而减弱直至消失，因此越靠近纳米颗粒的点位具有越高的折合杨氏模量。从另一个角度来看，当赤藓糖醇分子定向排列时，分子之间的声子散射将减少，从而实现更有效的热传递。

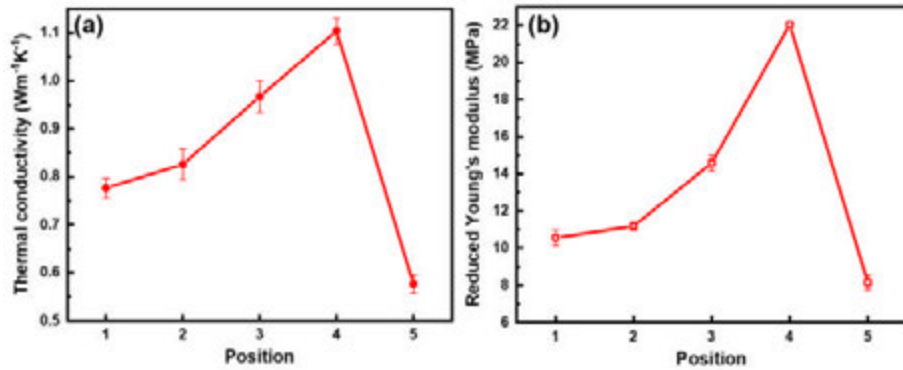


图 7 不同点位测得的（a）热导率和（b）折合杨氏模量

需要注意的是，纳米颗粒顶部具有最低的折合杨氏模量和热导率，这显然与界面约束效应相矛盾。导致这一结果的原因可能是测量过程中样品表面形貌突变引起的伪影。对于折合杨氏模量，在其它实验中也观察到非平面结构中较高的凸起表现出较低的模量^[18]。对于局部热传导，如果样品表面高度不规则，测量的输出电压可能会受到形貌的强烈影响^[24]。当探针针尖位于凸起部分时，由于针尖被更多的空气包围，以及较小的针尖-样品接触面积，局部热传导变差，测量得到的热导率将远低于实际值。已经有研究表明，当样品的表面粗糙度小于 13.51 nm，或峰值高度低于 30 nm 时，测量过程中不会受到伪影的影响^[25]。本研究中，界面附近区域的表面粗糙度为 5.81 nm，扫描热显微镜的测量结果是准确的；图 8 展示了沿图 6（a）中所示虚线的截面高度曲线，团聚的纳米颗粒顶部的峰值高度约为 0.4 μm ，远大于 30 nm，因此在纳米颗粒顶部扫描热显微镜获得的输出电压严重失真，不能反映出局部热导率。

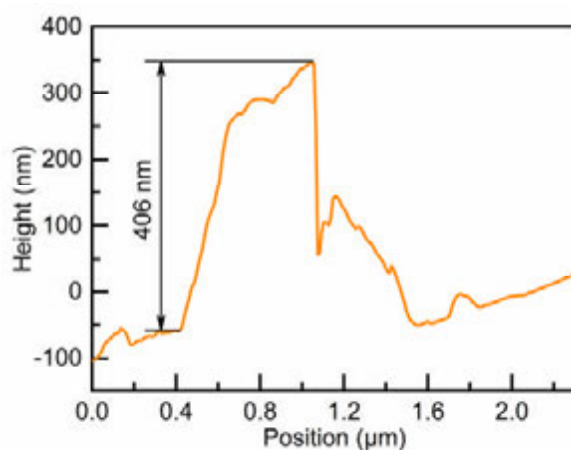


图 8 赤藓糖醇/纳米碳化硅复合材料截面高度曲线

3 结 论

本文通过熔融共混法制备了赤藓糖醇/纳米碳化硅复合材料，使用校准后的扫描热显微镜测量了复合材料界面附近区域的局部热导率和折合杨氏模量。结果表明，由于界面约束效应，纳米颗粒周围的赤藓糖醇受到约束，分子具有更好的有序性，在更靠近纳米颗粒的点位表现出更高的折合杨氏模量和热导率，界面处热导率最大值为 $1.11 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。本文证明，即使纳米碳化硅的负载量相对较小，界面也可以通过影响赤藓糖醇的力学性能来显著提高赤藓糖醇的本征热导率，从而提高复合材料的热导率。与通过高负载量的填料形成的导热网络提高热导率相比，低负载量引起的相变材料本征热导率的提高对于促进储热和放热过程更有意义，因为较低的负载量意味着引入较小的界面热阻，并且允许更多的热量通过相变材料本身传递。这些发现将为相变储能材料的设计提供新的思路。

参考文献

- [1] Guerraiche D, Bougriou C, Guerraiche K, et al. Experimental and numerical study of a solar collector using phase change material as heat storage[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 27: 101133.
- [2] Johar D K, Sharma D, Soni S L, et al. Experimental investigation on latent heat thermal energy storage

- system for stationary C.I. engine exhaust[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 104: 64–73.
- [3] Kandasamy R, Wang X, Mujumdar A S. Application of phase change materials in thermal management of electronics[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2007, 27(17–18): 2822–2832.
 - [4] Solé A, Neumann H, Niedermaier S, et al. Stability of sugar alcohols as PCM for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 126: 125–34.
 - [5] Agyenim F, Eames P, Smyth M. A comparison of heat transfer enhancement in a medium temperature thermal energy storage heat exchanger using fins[J]. *Solar Energy*, 2009, 83(9): 1509–1520.
 - [6] Oya, T, Nomura T, Tsubota, M, et al. Thermal conductivity enhancement of erythritol as PCM by using graphite and nickel particles[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 61(2): 825–828.
 - [7] Badakhsh A, Lee Y M, Rhee K Y, et al. Improvement of thermal, electrical and mechanical properties of composites using a synergistic network of length controlled-CNTs and graphene nanoplatelets[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 175: 107075.
 - [8] Zhang Q, Luo Z, Guo Q, et al. Preparation and thermal properties of short carbon fibers/erythritol phase change materials[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 136: 220–228.
 - [9] Mayilvelnathan V, Arasu A V. Characterisation and thermophysical properties of graphene nanoparticles dispersed erythritol PCM for medium temperature thermal energy storage applications[J]. *Thermochimica Acta*, 2019, 676: 94–103.
 - [10] Shao X, Lin J, Teng H, et al. Hydroxyl group functionalized graphene oxide nanosheets as additive for improved erythritol latent heat storage performance: A comprehensive evaluation on the benefits and challenges[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 215: 110658.
 - [11] Williams C C, Wickramasinghe H K, et al. Scanning thermal profiler[J]. *Applied Physics Letters*, 1986, 49, 1587–1589.
 - [12] Florescu D I, Mourokh L, Pollak F H, et al. High spatial resolution thermal conductivity of bulk ZnO (0001)[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(2): 890–892.
 - [13] Bosse J L, Timofeeva M, Tovee P D, et al. Nanothermal characterization of amorphous and crystalline phases in chalcogenide thin films with scanning thermal microscopy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116: 134904.
 - [14] Chen W, Feng Y, Qiu L, et al. Scanning thermal microscopy method for thermal conductivity measurement of a single SiO₂ nanoparticle[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 154: 119750.
 - [15] Liu Z, Feng Y, Qiu L, et al. Near-field radiation analysis and thermal contact radius determination in the thermal conductivity measurement based on SThM open-loop system[J]. *Applied Physics Letters*, 2022, 120, 113506.
 - [16] Menges F, Riel H, Stemmer A, et al. Nanoscale thermometry by scanning thermal microscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2016, 87: 074902.
 - [17] Pfreundschuh M, Martinez-Martin D, Mulvihill E, et al. Multiparametric high-resolution imaging of native proteins by force-distance curve-based AFM[J]. *Nature Protocols*, 2014, 9: 1113–1130.
 - [18] Dokukin M E, Sokolov I. Quantitative mapping of the elastic modulus of soft materials with HarmoniX and PeakForce QNM AFM modes[J]. *Langmuir*, 2012, 28(46): 16060–16071.
 - [19] Choy C L, Wong Y W, Yang G W, et al. Elastic modulus and thermal conductivity of ultradrawn

- polyethylene[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1999, 37(23): 3359–3367.
- [20] Wang X, Ho V, Segalman R A, et al. Thermal conductivity of high-modulus polymer fibers[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(12): 4937–4943.
- [21] Luo T, Esfarjani K; Junichiro Shiomi, et al. Molecular dynamics simulation of thermal energy transport in polydimethylsiloxane[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109: 074321.
- [22] Harton S E, Kumar S K, Yang H, et al. Immobilized polymer layers on spherical nanoparticles[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(7): 3415–3421.
- [23] Li Y, Mehra N, Ji T, et al. The stiffness–thermal conduction relationship at the composite interface: the effect of particle alignment on the long-range confinement of polymer chains monitored by scanning thermal microscopy[J]. *Nanoscale*, 2018,10: 1695–1703.
- [24] Tortello M, Colonna S, Bernal M, et al. Effect of thermal annealing on the heat transfer properties of reduced graphite oxide flakes: A nanoscale characterization via scanning thermal microscopy[J]. *Carbon*, 2016, 109: 390–401.
- [25] Dong L, Li Y. Experimental identification of topography-based artifact phenomenon for micro-/nanoscale thermal characterization of polymeric materials in scanning thermal microscopy[J]. *AIP Advances*, 2022, 12: 045311.

周期性 GaN/AlN 超晶格热输运及声子局域化

陈娇, 陈国富, 王照亮*

(中国石油大学(华东)能源与动力工程系 山东 青岛 266580)

(wzhaoliang@upc.edu.cn)

摘要: 本文利用非平衡分子动力学方法展现了二维异质周期性 GaN/AlN 超晶格从非相干到相干声子输运的交叉过渡过程, 其中热声子的局域化行为尤其显著。结果表明, 超晶格结构的热输运受到结构参数和温度的共同影响。随着界面密度增加, 超晶格的热导率先降低后上升, 局域声子在非相干区起到主导作用, 声子的波动与粒子特性的竞争关系引起非相干到相干输运的转变。此外, 随系统温度升高, 热导率谷深变缓, 中高频声子散射被增强, 声子寿命降低。

关键词: 超晶格, 声子局域化, 声子色散, 相干输运, 非相干输运

0 前言

声子工程利用相干声子传输、声子晶体和局部共振等方式调控纳米尺度热输运[1]。热声子作为准粒子, 具有粒子和波性质, 在纳米结构中广泛观察到的非扩散声子热传输在很大程度上归因于经典尺寸效应, 忽略了声子的波动性质。因此, 准确描述异质界面声子局域化的信息是调控纳米级高功率器件热输运的关键措施[2]。

声子波效应可在相干长度尺度内实现原子级热输运调控。具有周期性结构的声子晶体可操纵声子传播, 其晶格间距与声子波长相当。周期结构中驻波的俘获效应[3]、局部共振杂化[4-8]都显示出声子的波动效应。调控声子粒子和波输运, 可显著降低纳米结构的热导率[9]。Chen 等[7]发现了核壳纳米线中的声子共振, 导致纵向模式局域化和热导率降低。熊等[5]为纳米线设计了环绕的分支和方形壁, 激活声子共振并降低其热导率。自由表面上周期性的柱阵列引入局域共振以控制热声子, 使其热导率降低 2 倍[4]。目前在一系列随机系统中均观察到声子传输随系统尺寸的增加而呈现指数衰减, 包括具有随机分布 ErAs 粒子的 GaAs 超晶格[10]、石墨烯声子晶体结构[11]、石墨烯/h-BN 超晶格[12]、具有原子互扩散的异质界面[13]等。胡等人[14]利用 Si/Ge 非周期超晶格中模式分辨透射的指数衰减, 指出局域声子模式的传输随长度呈指数衰减。此外, Juntunen 等[15]提出了涵盖所有相关传输机制的声子传输现象学表达式, 解释了非周期超晶格中声子相干波干涉和非相干输运之间的相互作用。Luckyanova 等[16]通过测量界面随机分布有 ErAs 纳米点的 GaAs/AlAs 超晶格的热导率, 证实了由于宽禁带声子的多次散射和干涉引起的声子热输运局域化[17]。与实验相比, 原子模拟可以更容易地为观测到相干输运和声子局域化现象创造条件, 例如建立高度无序和低温系统。同时, 原子模拟方法能够有效且直观地从声子频域特性、色散关系、声子寿命等定量分析中呈现声子局域化的全貌。

虽然已有研究指出超晶格中存在声子类相干与非相干运输的相互作用，但仍需定量分析局域声子在交叉过渡运输过程中的作用。本文采用非平衡分子动力学方法[18]模拟界面密度和系统温度对二维周期性 GaN/AlN 超晶格热运输的影响，并结合 SED[19, 20]与 PHONOPY [21]方法，研究声子色散关系对结构参数与温度的依赖；通过声子重叠能、声子寿命、声子参与率等揭示声子局域化特征，并利用原子能量与声子空间分布可视化声子热运输过程。

1 模拟方法

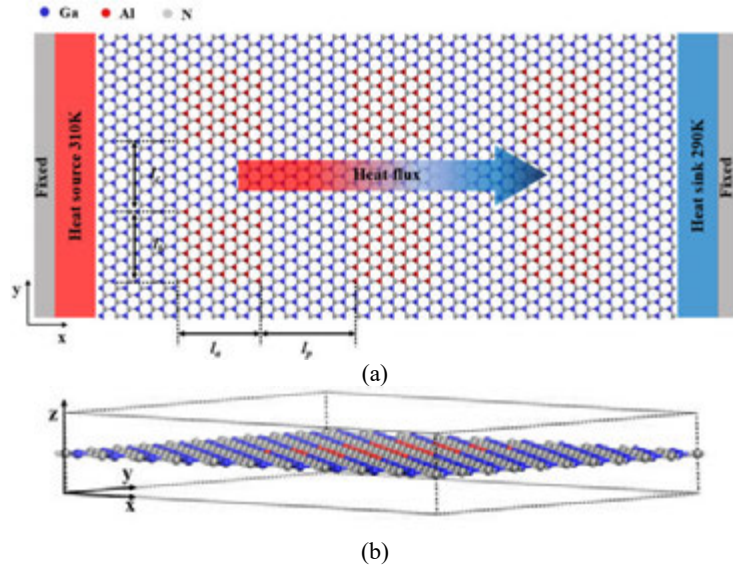


图 1 (a) h -GaN/AlN 超晶格热运输 NEMD 模拟示意图, (b) h -GaN/AlN 超晶格结构侧视图

Fig. 1 (a) Schematic diagram of NEMD simulation for calculating thermal transport in h -GaN/AlN superlattice, (b) side view of h -GaN/AlN superlattice structure

采用 LAMMPS [22]进行非平衡分子动力学(NEMD)计算，并使用 Fortran 软件建立了沿热流方向具有两种材料的有序周期性 h -GaN/AlN 超晶格结构，其物理模型如图 1 所示。模拟初始晶胞晶格常数为 0.351 nm，超晶格的平均有效厚度为 0.345 nm[23]。在模拟中，将 z 方向设置为固定边界，并沿 y 和 z 方向设置真空层以提高模拟准确性；将 x 方向设置为周期边界，并沿 x 方向设置为热流方向。沿 x 方向设置左右各 2 nm 区域为固定壁，将其原子速度设置为零以保证在模拟中二维结构保持稳定，紧邻固定壁的 3 nm 区域设置为热源与热沉。如图 1(a)所示，掺杂纳米 h -AlN 点阵单元的尺寸设置为 $l_a=2.07$ nm, $l_b=l_c=1.79$ nm, l_p 是 h -AlN 单元间隔距离，通过改变 l_p 以调控超晶格界面密度(ρ)。本文中共设置了 8 种超晶格结构，分别以 SL1, SL2, ... SL8 命名，其对应的 l_p 与 ρ 如表 1 所示。

采用优化三体项后的 Tersoff 势函数[24]来描述 Ga、Al 和 N 原子间的相互作用，其表达式如下：

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij} \quad (1)$$

$$V_{ij}(r_{ij}) = f_c(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (2)$$

式中, i, j, k 为原子序数, E 为体系总能量, E_i 为原子 i 的能量, V_{ij} 为原子 i 和 j 之间的键能, r_{ij} 为原子 i 和 j 之间的键长; f_c 和 f_R 分别为截断函数和原子间排斥能, f_A 为原子间吸引能。

表 1 超晶格结构参数

Table 1 Parameters of superlattice structure

	l_0	$\rho(\text{nm}^{-1})$
SL1	2.58	1.55
SL2	3.20	1.25
SL3	3.82	1.05
SL4	4.44	0.90
SL5	5.68	0.70
SL6	7.54	0.53
SL7	12.5	0.32
SL8	24.9	0.16

设置 NEMD 模拟的模拟步长为 1 fs, 初始温度为 300 K。将完成能量最小化后的模拟体系在正则系综中运行 200 万步, 以达到弛豫结构的目的, 并采用 Langevin 控温方法将热源和热沉分别设置为 310 K 与 290 K。然后在微正则系综中运行 250 万步以消除热浴对热输运的影响, 使其达到稳态, 持续运行 500 万步并记录此步骤的能量和温度分布以计算超晶格的热导率。为排除误差影响, 所有仿真时间设置都经过多次验证, 足以保证系统在进行统计时处于稳定状态, 且本文取 3 次模拟结果的均值, 随时间递增的能量流入与流出统计如图 2(a)所示。基于傅里叶定律计算单层 $h\text{-GaN}/\text{AlN}$ 的热导率。为排除尺寸效应对观察超晶格热输运的干扰, 模拟了 $h\text{-GaN}/\text{AlN}$ 的热导率与宽度(y 方向)的依赖关系, 结果如图 2(b)所示。当宽度大于 11nm, 热导率不再受宽度的影响, 基于此, 模拟系统尺寸固定为 13.60 nm×124.01 nm, 厚度设置为 0.35 nm。

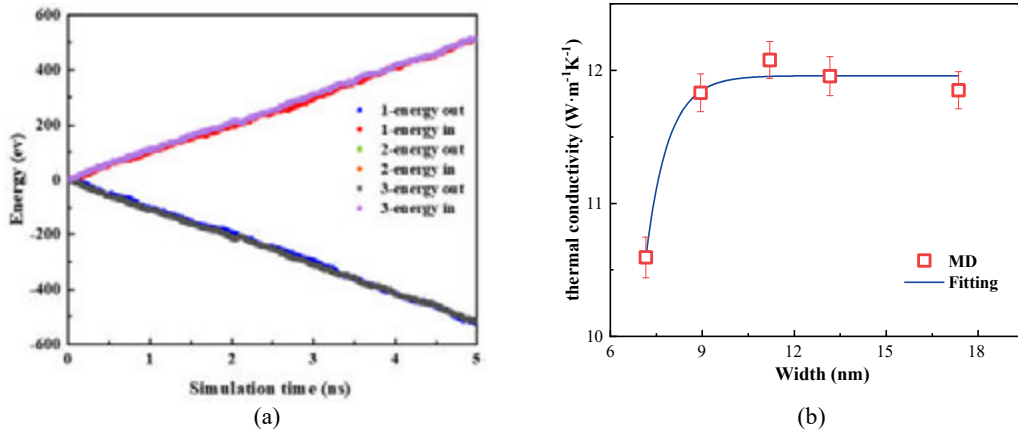


图 2 (a) 控温区能量流入与流出随时间的变化关系, (b) $h\text{-GaN}/\text{AlN}$ 的热导率与宽度的依赖关系
Fig. 2 (a) Energy inflow and outflow versus time in the temperature-controlled region, (b) dependence of thermal conductivity versus width for $h\text{-GaN}/\text{AlN}$

对原子的速度自相关函数 (VACF) [25] 进行快速傅里叶变换得到晶体的 VDOS。振动状态密度 (VDOS) [25] 考虑了包含简谐与非简谐的声子散射行为, 因此对晶体的载流子状态提供了全面描述。此外计算了相对于 200K 的 SL1 超晶格声子模式($\Delta n(\omega)$)[26] 占比。 $\Delta n(\omega)=0$ 对应声子模式数量没有变化, $\Delta n(\omega)<0$ 表明模式减少, $\Delta n(\omega)>0$ 相对于 SL1 声子模式数量增加。采用声子重叠能(E_{overlap})[27] 量化界面处 h -GaN 与 h -AlN 重叠程度。

$$\Delta n(\omega) = \frac{1 + \int_0^\omega \text{VDOS}_{SL} d\omega'}{1 + \int_0^\omega \text{VDOS}_{SL1} d\omega'} - 1 \quad (3)$$

$$E_{\text{overlap}} = \int g_0(\omega) \hbar \omega d\omega \quad (4)$$

参与率(PR)[28, 29] 是衡量声子振动模式局域化程度的有效指标, 相对于离域模式, 当所有原子都参与振动, 其声子参与率接近 $O(1)$, 而对于高度局域声子模式, 参与率为 $O(1/N)$ 量级。定性描述特定频率模式声子的空间分布($p_{\Lambda,i}$)[30] 和声子参与率都可用来描述声子局域化程度, PR 与 $p_{\Lambda,i}$, 计算式如下:

$$PR(\omega) = \frac{1}{N} \frac{(\sum_i \text{VDOS}(\omega)_i)^2}{\sum_i \text{VDOS}(\omega)_i^4} \quad (5)$$

$$p_{\Lambda,i} = \int_{\Lambda} \text{VDOS}_i d\omega / \int_0^\infty \text{VDOS}_i d\omega \quad (6)$$

式中, i 表示第 i 个原子, Λ 为频谱区间, N 为原子数量。

通过 PHONOPY 软件绘制从 Γ 点到 X 点 h -GaN、 h -AlN 和界面密度分别为 1.55、1.25 和 1.05 的超晶格色散曲线。MD 模拟提供了关于原子的位移、速度和温度的信息, SED 方法基于 MD 模拟数据后处理而获得声子传输特性, 为了解界面密度和温度对 h -GaN/AlN 热传输的影响, 进行声子谱能量密度(SED)[19, 20] 分析, 并计算了声子弛豫时间(τ), 如公式(5-6)所示。在 SED 计算中, 使用的势函数参数和超晶格物理模型与 NEMD 模拟一致, 时间步长为 0.5fs, 每 10 步记录一次原子速度, 设置 Langevin 热浴进行结构松弛后, 我们对整个系统进行了 1ns 的 NVE 模拟。

$$\Phi(k, \omega) = \frac{1}{4\pi\tau_0 N_x N_y N_z} \sum_{\alpha} \sum_{b=1}^B m_b \left| \int_0^{\tau_0} \sum_{N_x=0}^{N_x-1} \sum_{N_y=0}^{N_y-1} \sum_{N_z=0}^{N_z-1} v_{\alpha,b}(n_x, n_y, n_z, t) e^{\left[\frac{2\pi i k n_x}{N_x} - i\omega t\right]} dt \right|^2 \quad (7)$$

$$\tau = \frac{1}{2\gamma} \quad (8)$$

式中, k 为波矢量, ω 为角频率, τ_0 为积分时间, α 为笛卡尔指数, B 为单位晶胞中的原子总数, b 为每个单位晶胞中的原子指数, m 、 v 分别为原子质量和速度。 N_x 、 N_y 、 N_z 分别表示沿 x 、 y 、 z 方向扩胞数值。考虑沿 x 方向的一维布里渊区。 τ 为声子弛豫时间, γ 为曲线峰值半宽。

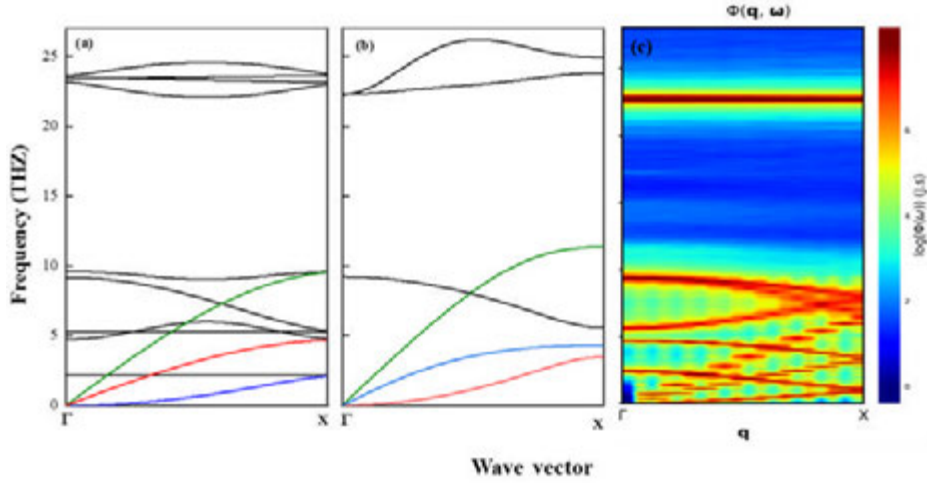


图 3 采用 (a) Phonopy、(b)第一性原理与(c)SED 方法计算得到的 Γ -X 位置 h -GaN 色散曲线，(a)与(b)中绿色、红色与蓝色声子支分别为 TA、LA 与 ZA 声子支

Fig. 3 Dispersion curves of Γ -X -position h -GaN calculated by (a) Phonopy, (b) first principle and (c) SED method, the green, red and blue phonon branches in (a) and (b) are TA, LA and ZA phonon branches, respectively

相较于依赖于势函数准确性的 LAMMPS 计算方法，第一性原理 (First principle) [31] 计算是采用量子力学基本原理，在原子水平上最大限度地对所研究对象进行“非经验”的计算处理。因此，对比了采用 PHONOPY、SED 与第一性原理方法计算得到的色散曲线，确保基于非平衡分子动力学结果的后续计算的准确性与合理性，结果如图 3 所示。为了获得更好的能谱分辨率，沿 Γ 到 X 方向计算了 21 个 k 点，并且以 $q=(000)$ 时 SED 数值进行后处理得到声子寿命。由于默认系统处于绝对静止状态，PHONOPY 软件计算得到的声子色散关系包含不完整的声子信息，因此 SED 光谱与通过 PHONOPY 绘制的色散关系存在差异。第一性原理计算采用的是未经掺杂的二维原始单层 GaN 六角蜂窝结构，由 1 个 Ga 原子和 1 个 N 原子构成，故有 6 条声子支。取二维原始单层 GaN 晶胞 (2 10) 晶向，得到含有各 2 个 Ga 和 N 原子的晶胞，并用此晶胞构建 NEMD 模拟结构，故 PHONOPY 与 SED 方法得到的色散曲线有 12 条声子支。结果表明，尽管色散曲线存在些许差异，但三种方法得到的声子色散曲线的带隙、截断频率与声学支变化趋势基本一致，且 PHONOPY 方法得到的色散曲线无虚频，验证了模拟方法的合理性。

2 结果与讨论

2.1 超晶格热输运对界面密度的依赖性

为研究 300K 时单层超晶格热输运随结构参数的变化规律，模拟了 h -GaN/AlN 超晶格热导率与界面密度依赖关系，并与缺陷纳米点阵的 h -GaN 热导率结果做对比，结果如图 4(a)所示。 h -GaN/AlN 超晶格的热导率显著高于缺陷纳米点阵的 h -GaN，表明缺陷纳米点阵阻碍声子传输的能力高于 h -AlN 点阵掺杂。随界面密度改变的超晶格热导率变化趋势呈“深谷”状态，谷底位置处于 SL3。以谷底为界限，可将热导率的变化趋势清楚地划分为两个区域，即非相干区与相干区。在非相干区，随着方形 h -AlN 周期数的增加，即缩短 l_p 以提高界面密度， h -GaN/AlN 超晶格的热导率迅速降低且远低于 h -GaN，SL3 结构($\rho=1.05 \text{ nm}^{-1}$)的热导率达到最低值。在相干区($\rho>1.05 \text{ nm}^{-1}$)，随界面密度增加， h -

GaN/AlN 超晶格热导率呈上升趋势。当非相干声子输运起到主导作用时，声子的粒子特性突出，多界面结构带来的强声子散射导致热输运能力随界面密度的增加而线性下降。在高界面密度状态下，超晶格周期与声子的相干长度相当，必须考虑声子的波动性质。尽管处于相干区的超晶格热导率会跨过极值点呈上升趋势，但其热导率远低于低界面密度($\rho < 0.7$)结构。

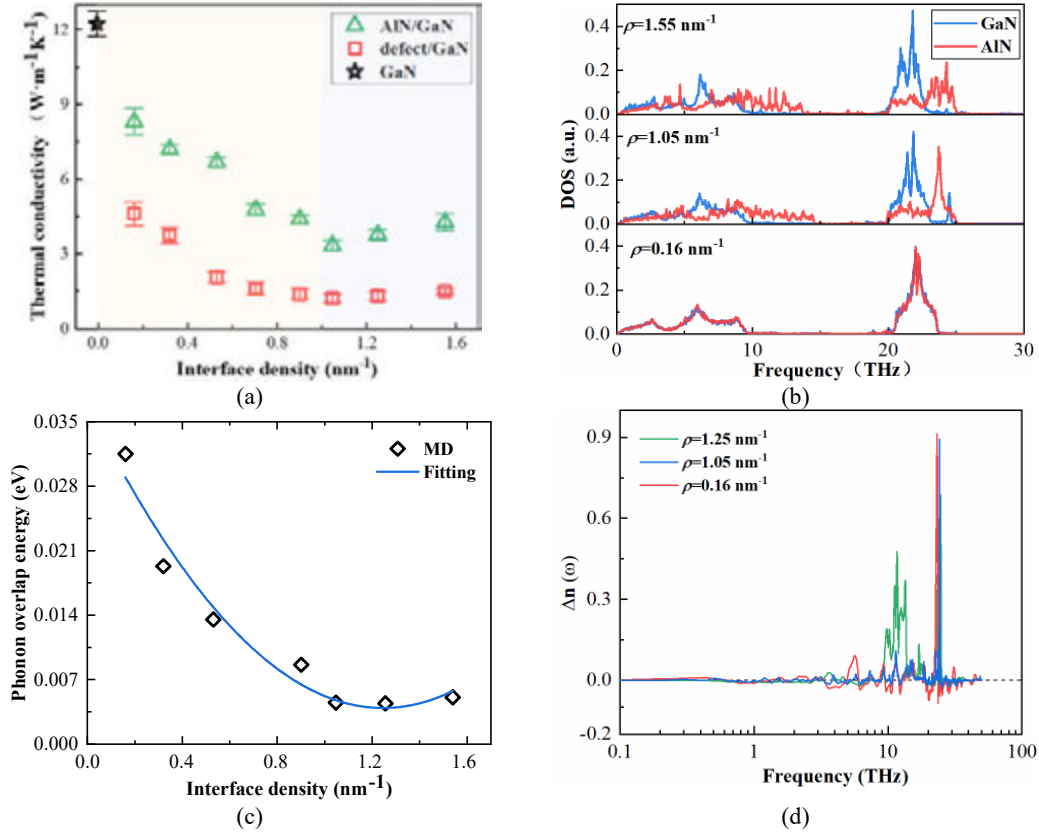


图 4 (a)热导率随界面密度的变化；(b)不同界面密度的超晶格界面处声子态密度；(c)随界面密度变化的声子重叠能，方块数据点为 NEMD 模拟结果，蓝线为拟合结果；(d)不同界面密度下的声子模式占比

Fig. 4 (a) Variation of thermal conductivity with interface density; (b) density of phonon states at the superlattice interface for different interface densities; (c) phonon overlap energy with interface density, the square data points are NEMD simulation results, the blue line is the fitting result; (d) percentage of phonon modes at different interface densities

图 4(b)展示了处于界面密度为 1.55 、 1.05 和 0.16 nm^{-1} 的超晶格界面处 GaN 与 AlN 声子态密度，观察可知，相较于 $\rho = 0.16 \text{ nm}^{-1}$ ，高界面密度下的高频 AlN 声子模式发生红移，GaN 与 AlN 声子态密度重叠度降低。为定量分析与对比结构参数调控非相干与相干交叉传输，统计了超晶格声子重叠能，如图 4(c)所示。声子重叠能与热导率的变化趋势一致，亦呈谷深状态。由于掺杂纳米点阵改变了超晶格结构的原子比例，Ga 与 Al 的原子质量与体积都存在严重的失配，从而干涉声子传播路径，影响界面声子振动。通过分析图 4(d)展示的声子模式占比可知，相干区高频($>20 \text{ THz}$)与低频 ($<6 \text{ THz}$)声子模式占比大幅降低，而 $10\text{-}20 \text{ THz}$ 声子模式占比升高，且 $\rho = 1.25 \text{ nm}^{-1}$ 的超晶格声子模式远高于 $\rho = 1.05 \text{ nm}^{-1}$ 工况。

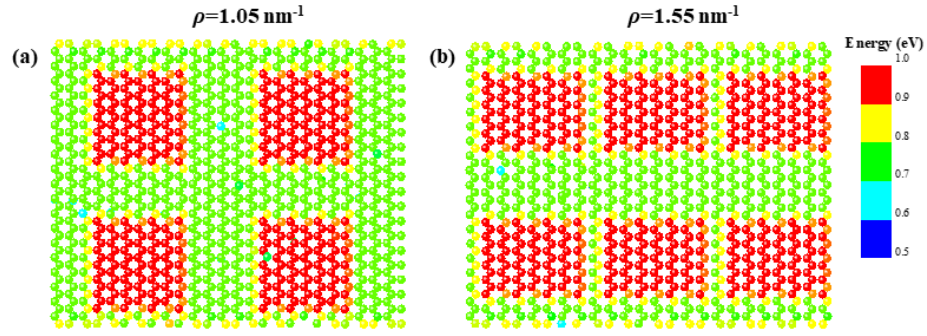


图 5 (a) SL3 与(b)SL1 超晶格部分结构归一化能量空间分布云图

Fig. 5 Clouds of normalized energy space distribution of (a) SL3 and (b) SL1 superlattice partial structure

当声子在超晶格中传播时，界面散射会干扰声子的传播，声子动量和能量的分布也会受到影响。为可视化声子波动效应对热输运的正响应，计算了 SL1 与 SL3 的空间能量分布云图，如图 5 所示。掺杂纳米点阵能量远高于 h -GaN， h -GaN 与 h -AlN 界面位置能量高于远离界面处。Al 与 Ga 原子的体积与质量均存在很大差异， h -AlN 纳米点阵与 h -GaN 晶格振动不匹配，从而干涉声子沿热流方向的振动，致使大量声子局域于界面以及掺杂点阵内。对比图 5(a)与(b)界面位置原子能量可知，相较于 $\rho=1.05 \text{ nm}^{-1}$ ， $\rho=1.55 \text{ nm}^{-1}$ 结构界面处声子能量呈现递减状态，此时局域声子起到连接两界面的桥梁作用。

为剖析声子波动效应主导热输运的过程，绘制了 h -GaN、 h -AlN 与 ρ 分别为 1.55 nm^{-1} 、 1.25 nm^{-1} 和 1.05 nm^{-1} 的超晶格色散曲线，结果如图 6(a)所示。图中绿色、红色与蓝色线条分别为 TA、LA 与 ZA 声学声子支。相比于初始 h -GaN 与 h -AlN，在布里渊区边界处的超晶格声学声子支的频率高于 h -GaN 而低于 h -AlN，且随着界面密度的增大而提升。此外，超晶格的声子色散曲线出现大量平坦声子带，其数量随界面密度降低而增多。在界面区域，界面反射产生的相干性和散射会导致声子能量流失，使得超晶格的声子色散曲线出现平坦声子带。当界面密度增加时，超晶格中的平坦声子带数量减小，此时声子群速度上升。此外，平坦声子带影响声子传输的选择性，导致声子的传输通道变窄，从而影响声子热输运能力。因此，超晶格热导率在相干区呈现上升趋势。在布里渊边界处，晶格动量和波矢的差值正好等于一个倒格子矢量，从而导致出现色散带隙。而当通过此处的声子波长等于倒格子常数时，晶格中发生布拉格散射，从而打开色散带隙[32]。对比超晶格声子色散发现，其带隙在布里渊边界处被打开，表明存在声子波动效应的干涉。此外，随着界面密度的升高，声子在超晶格中直接穿过界面的可能性变得越来越大，从而导致声学声子支变得更加坚硬。

图 6(b)展示了利用 SED 方法计算得到的相干区声子寿命，通过定量对比分析可给出相干声子主导的热输运的直接证据。观察可知， $\rho=1.55 \text{ nm}^{-1}$ 时低频(<2 THz)声子的寿命超过 30 ps，远超于其他超晶格结构。此外，中高频(10-14 THz)声子的寿命略超过其他结构，并且在此频段区间内，随着界面密度的增加，声子寿命递增。图 6(c)展示了相干区与非相干区超晶格结构界面位置的 PR， $\rho=0.16 \text{ nm}^{-1}$ 超晶格结构的 PR 远超于高密度下工况，且大量声子处于离域状态。15-20 THz 声子模式展现了截然不同的两种状态，PR_{非相}

$\tau=0.15\sim0.2$, 而 $PR_{\text{相干}}$ 接近于 0, 相干区声子存在强烈的局域化。受界面散射的影响, 大量中高频声子无法有效地在晶格中传输, 导致声子被局域化, 中高频声子寿命亦被降低。但是, 当界面密度不断升高时, 界面局域声子在传输声子模式中扮演着越来越重要的角色, 从而实现了非相干声子输运至相干声子输运的转变。这是因为, 当界面局域声子增加, 它们对声子传输的贡献也变得更加显著, 从而其波动特性得以展现出来, 并且部分局域声子还起到促进界面声子传输的作用。这种现象在声子晶体中尤其明显, 因此是结构参数是实现调控声子输运相关应用的关键。

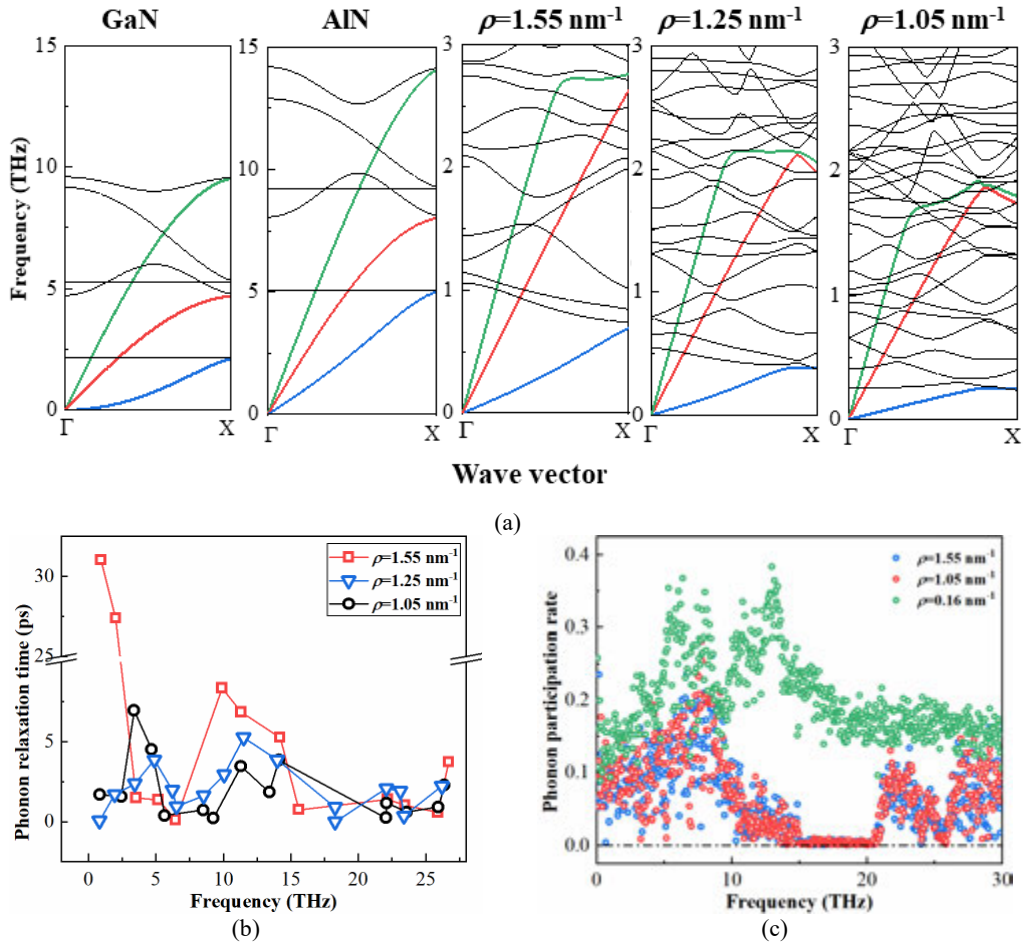


图 6(a) 声子色散曲线, (b) 声子寿命随界面密度的变化, (c) 声子参与率随界面密度的变化
Fig. 6 (a) Phonon dispersion curve, (b) variation of phonon lifetime with interface density, (c) variation of phonon participation rate with interface density

2.2 超晶格热输运的温度效应

超晶格热输运温度效应如图 7 所示。图 7(a) 所示超晶格的热导率随温度升高而降低, 在较高温度下超晶格的热导率极值点出现在较高界面密度工况下, 且随着温度升高, 谷底右移且谷深变缓。图 7(b) 为界面两侧 GaN 与 AlN 声子声子振动态密度与声子重叠能, 随温度升高, E_{poe} 由 0.0139 降低至 0.0062, 表明 GaN 与 AlN 声子振动匹配度降低。此外, 部分高频($\sim 19 \text{ THz}$)声子峰值降低。图 7(c-d) 给出了随温度变化的声子谱能量密度与声子寿命, 可定量地分析声子传输特性。随系统温度由 200 K 上升至 600 K, 低频声子

谱能密度升高，无色散态声子模增多，其半宽高降低。此外，高频声子谱能密度蓝移，峰值变缓。这些现象均表明，高温增强声子非谐散射，抑制声子相干类波行为，导致相干声子寿命降低。相对于 300 K 下原始 h-GaN 的声子寿命，SL1 结构的声子寿命由 40 ps 大幅降低至 4 ps (200K)，且声子寿命随着系统温度升高持续降低。在较高温度下，声子传输更多地依赖于界面散射，而界面散射效果在较高界面密度时更为显著。因此导致高温下高频声子无法保持其相干性，部分高频声子模蓝移至中低频。而在低温时，低频声子主导相干声子输运，且随着界面密度增加，声子带隙向低频区偏移。

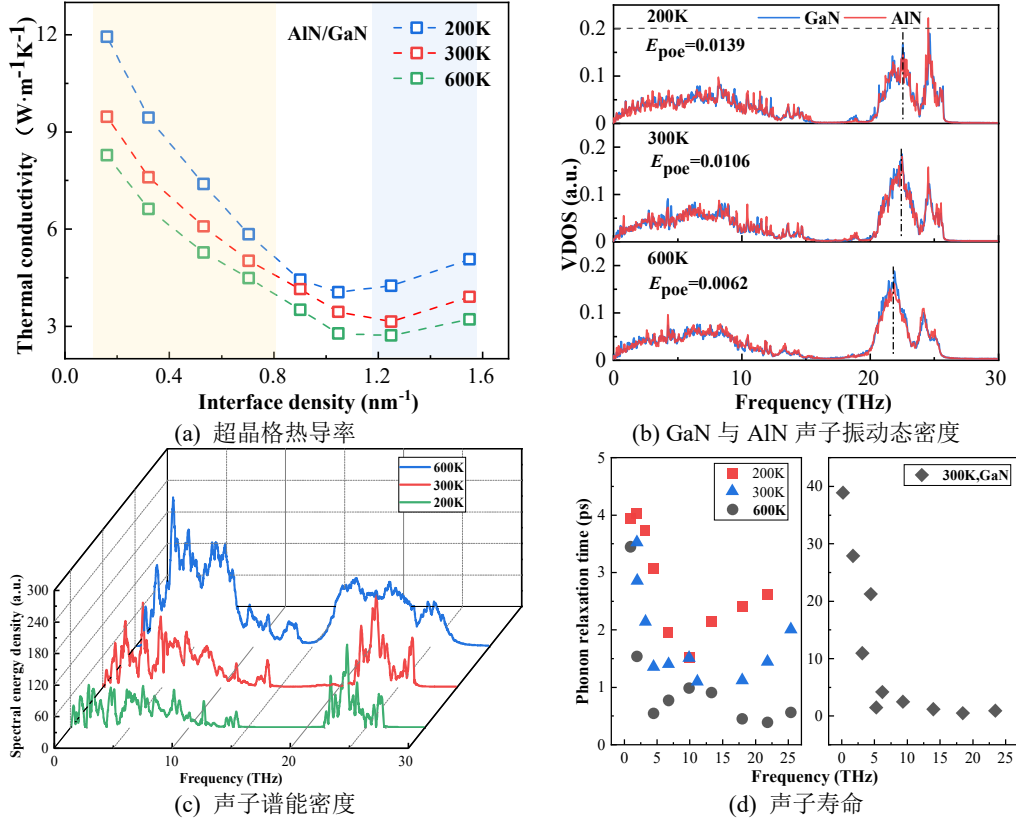


图 7 声子动力学参数温度效应

(a) superlattice thermal conductivity; (b) phonon vibration density of GaN and AlN phonons on both sides of the interface, E_{poe} is phonon overlap energy; (c) phonon spectral energy density; (d) phonon lifetime

Fig. 7 Temperature dependence of phonon dynamic parameters

图 8 对比了频域区间为 0-10 THz 与 20-25 THz 时，存在非相干到相干交叉过渡声子热输运的 SL3 部分结构的声子空间分布。图 8(a-b)与 8(c)分别为为 200 K 与 600 K 下 $p_{A,i}$ ，色块由蓝色至红色表示数值由小至大。200 K 时，h-AlN 纳米点阵的低频声子空间分布远低于 h-GaN，低频声子模分布概率远高于高频声子模。600K 下的高频声子分布概率处于 0.5 以下，低于 200 K 工况。相干声子以低频声子模式为主导，温度升高会增强界面散射，同时会破坏低频相干声子传播，抑制声子类波行为，使得谷深变缓。

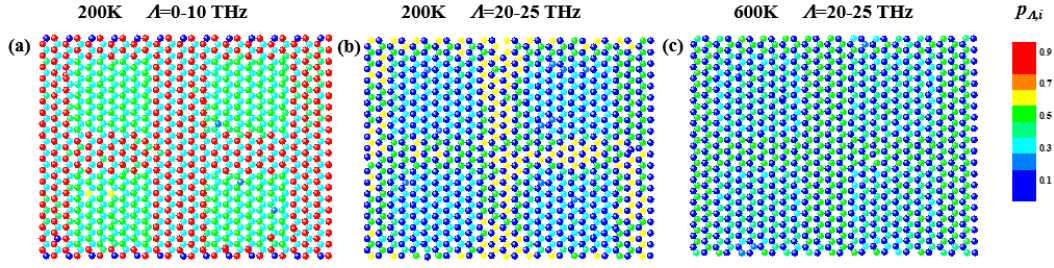


图 8 (a) 200K 时频谱区间为 0-10 THz、(b)20-25 THz、(c)600K 时频谱区间为 20-25 THz 的 SL3 超晶格部分结构声子空间分布

Fig. 8 The phonons of SL3 superlattice partial structure with frequency interval of (a) 0-10 THz at 200K, (b) 20-25 THz, (c) 20-25 THz at 600K

3 结 论

本文利用 NEMD 研究了二维异质周期性 h -GaN/AlN 超晶格非相干到相干声子运输的交叉过渡过程, 并通过 SED 与 PHONOPY 求解受结构参数与系统温度影响的超晶格色散曲线, 结果表明声子的波动与粒子特性的竞争关系引起非相干到相干声子运输的转变。界面密度 $\rho=1.05 \text{ nm}^{-1}$ 时超晶格的热导率为极小值。将非单调变化划分为非相干区与相干区运输, 受界面散射的影响, 大量非相干中高频声子无法有效地在晶格中传输, 导致声子局域化, 中高频声子寿命亦被降低, 热导率随界面密度升高而降低。一方面, 当界面局域声子持续增加, 其波动特性得以展现出来, 部分局域声子充当界面传输声子模式, 从而实现非相干声子运输至相干声子运输的转变。另一方面, 随系统温度升高, 超晶格热导率降低, 热导率极值谷底右移且谷深变缓。在低温时, 低频声子主导相干声子运输, 且随着界面密度增加, 声子带隙向低频区偏移; 较高温度下, 强烈的界面散射导致高频声子无法保持其相干性, 部分高频声子模蓝移至中低频。受结构参数和温度共同影响的超晶格局域声子热运输机理有助于基于二维超晶格材料的声子晶体热管理。

参考文献

- [1] M. Nomura, R. Anufriev, Z. Zhang, J. Maire, Y. Guo, R. Yanagisawa, S. Volz, Review of thermal transport in phononic crystals, *Materials Today Physics*, 22 (2022).
- [2] Y. Ni, S. Volz, Evidence of phonon Anderson localization on the thermal properties of disordered atomic systems, *Journal of Applied Physics*, 130(19) (2021).
- [3] S. Hu, Z. Zhang, P. Jiang, W. Ren, C. Yu, J. Shiomi, J. Chen, Disorder limits the coherent phonon transport in two-dimensional phononic crystal structures, *Nanoscale*, 11(24) (2019) 11839-11846.
- [4] B.L. Davis, M.I. Hussein, Nanophononic metamaterial: thermal conductivity reduction by local resonance, *Phys Rev Lett*, 112(5) (2014) 055505.
- [5] S. Xiong, K. Saaskilahti, Y.A. Kosevich, H. Han, D. Donadio, S. Volz, Blocking Phonon Transport by Structural Resonances in Alloy-Based Nanophononic Metamaterials Leads to Ultralow Thermal Conductivity, *Phys Rev Lett*, 117(2) (2016) 025503.
- [6] Y. Xu, G. Wang, Y. Zhou, Broadly manipulating the interfacial thermal energy transport across the Si/4H-SiC interfaces via nanopatterns, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 187 (2022).

- [7] J. Chen, G. Zhang, B. Li, Phonon coherent resonance and its effect on thermal transport in core-shell nanowires, *J Chem Phys*, 135(10) (2011) 104508.
- [8] T. Zhu, E. Ertekin, Phonon transport on two-dimensional graphene/boron nitride superlattices, *Physical Review B*, 90(19) (2014).
- [9] X. Wu, Q. Han, Maximum thermal conductivity of multilayer graphene with periodic two-dimensional empty space, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 191 (2022).
- [10] J. Mendoza, G. Chen, Anderson Localization of Thermal Phonons Leads to a Thermal Conductivity Maximum, *Nano Lett*, 16(12) (2016) 7616-7620.
- [11] S. Hu, Z. Zhang, P. Jiang, J. Chen, S. Volz, M. Nomura, B. Li, Randomness-Induced Phonon Localization in Graphene Heat Conduction, *J Phys Chem Lett*, 9(14) (2018) 3959-3968.
- [12] Y. Ni, H. Zhang, S. Hu, H. Wang, S. Volz, S. Xiong, Interface diffusion-induced phonon localization in two-dimensional lateral heterostructures, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 144 (2019).
- [13] Y. Guo, M. Bescond, Z. Zhang, S. Xiong, K. Hirakawa, M. Nomura, S. Volz, Thermal conductivity minimum of graded superlattices due to phonon localization, *APL Materials*, 9(9) (2021).
- [14] R. Hu, Z. Tian, Direct observation of phonon Anderson localization in Si/Ge aperiodic superlattices, *Physical Review B*, 103(4) (2021).
- [15] L. Yang, N. Yang, B. Li, Reduction of thermal conductivity by nanoscale 3D phononic crystal, *Sci Rep*, 3 (2013) 1143.
- [16] L. Tao, S.T. Sreenivasan, R. Shahsavari, Interlaced, Nanostructured Interface with Graphene Buffer Layer Reduces Thermal Boundary Resistance in Nano/Microelectronic Systems, *Acs Appl Mater Inter*, 9(1) (2017) 989-998.
- [17] M. An, D. Chen, W. Ma, S. Hu, X. Zhang, Directly visualizing the crossover from incoherent to coherent phonons in two-dimensional periodic MoS₂/MoSe₂ arrayed heterostructure, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 178 (2021).
- [18] S. Stackhouse, L. Stixrude, Theoretical Methods for Calculating the Lattice Thermal Conductivity of Minerals, *Rev Mineral Geochem*, 71 (2010) 253-269.
- [19] J.A. Thomas, J.E. Turney, R.M. Iutzi, C.H. Amon, A.J.H. McGaughey, Predicting phonon dispersion relations and lifetimes from the spectral energy density, *Phys Rev B*, 81(8) (2010).
- [20] J.M. Larkin, J.E. Turney, A.D. Massicotte, C.H. Amon, A.J.H. McGaughey, Comparison and Evaluation of Spectral Energy Methods for Predicting Phonon Properties, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 11(1) (2014) 249-256.
- [21] A. Togo, I. Tanaka, First principles phonon calculations in materials science, *Scripta Mater*, 108 (2015) 1-5.
- [22] S. Plimpton. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, 117(1) (1995), 1–19.
- [23] Y. Karaaslan, Coherent and incoherent phonon thermal transport in group-III nitride monolayer superlattices with Tersoff type interatomic potential, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 140 (2022).
- [24] Y. Karaaslan, H. Yapicioglu, C. Sevik, Assessment of Thermal Transport Properties of Group-III Nitrides: A Classical Molecular Dynamics Study with Transferable Tersoff-Type Interatomic Potentials, *Physical Review Applied*, 13(3) (2020).

- [25] J.R. Lukes, H.L. Zhong, Thermal conductivity of individual single-wall carbon nanotubes, *J Heat Trans-T Asme*, 129(6) (2007) 705-716.
- [26] I.M. Felix, L.F.C. Pereira, Thermal Conductivity of Graphene-hBN Superlattice Ribbons, *Sci Rep*, 8(1) (2018) 2737.
- [27] Y. Feng, H. Zou, L. Qiu, X. Zhang, Size effect on the thermal conductivity of octadecanoic acid: A molecular dynamics study, *Computational Materials Science*, 158 (2019) 14-19.
- [28] M. Hu, K.P. Giapis, J.V. Goicochea, X. Zhang, D. Poulikakos, Significant reduction of thermal conductivity in Si/Ge core-shell nanowires, *Nano Lett*, 11(2) (2011) 618-623.
- [29] P. Jiang, S. Hu, Y. Ouyang, W. Ren, C. Yu, Z. Zhang, J. Chen, Remarkable thermal rectification in pristine and symmetric monolayer graphene enabled by asymmetric thermal contact, *Journal of Applied Physics*, 127(23) (2020).
- [30] J. Chen, Z. Hou, H. Chen, Z. Wang, Phonon localization and resonance in thermal transport of pillar-based GaAs nanowires, *J Phys Condens Matter*, 34(44) (2022).
- [31] L. Lindsay, D.A. Broido, T.L. Reinecke, Thermal conductivity and large isotope effect in GaN from first principles, *Phys Rev Lett*, 109(9) (2012) 095901.
- [32] M. An, L. Li, S. Hu, Z. Ding, X. Yu, B. Demir, N. Yang, W. Ma, X. Zhang, Mass difference and polarization lead to low thermal conductivity of graphene-like carbon nitride (C₃N), *Carbon*, 162 (2020) 202-208.

附着冰层量子修正热容的分子模拟

王诗淳, 周乐平

华北电力大学能源动力与机械工程学院暨电站能量传递转化与系统教育部重点实验室, 北京 102206

Tel: 010-61771439, Email: lpzhou@ncepu.edu.cn

摘要: 采用分子动力学方法, 对附着在铜板上的不同厚度冰层进行模拟, 计算其热容并对模拟结果进行了量子修正。结果表明, 在一定冰层厚度 (H) 范围内, 附着冰层的热容明显高于体材料冰, $H=5a$ (3.5715nm) 时达到最大值, 其中 a 是冰晶在 z 方向的晶格常数。在冰-铜界面和冰-真空界面形成了准液体层; $H=5a$ 时, 径向分布函数的峰值最大; $H=6a$ 时冰层的自扩散系数最大, $H=5a$ 时也明显偏高, 上述因素都对附着冰层的热容有重要影响。

关键词: 热容, 量子修正, 附着冰, 分子动力学模拟

0 前言

冰的形成机制在大气科学^[1]、地质学^[2]、纳米材料^[3]、生物细胞^[4]等领域具有重要意义。然而, 当水和冰被限制在纳米级的空间时, 它们可能具有与体材料不同的热物理特性。例如, Liu 等^[5]使用分子动力学模拟研究了水在纳米空间的传输特性, 发现与水体材料相比, 其粘度增加, 但扩散系数下降, 水平方向的数值大于垂直方向的数值。Jani 等^[6]通过实验研究了受限在周期性有机硅孔隙中的液态水的动力学行为, 重点研究了水-表面相互作用强度对水流动性的影响, 发现位于界面的水分子受影响较大, 但位于孔中心的水分子几乎不受影响。Zhao 等^[7]模拟了石墨烯孔隙中的水, 发现与水体材料相比, 纳米受限下水的热导率具有各向异性, 在靠近孔壁的地方变得更大。Tombari 等^[8]使用温度调制量热法测量了 2nm 孔隙中的水的热容, 发现其有所增大。Honório 等^[9]通过模拟发现, 羟基磷灰石纳米孔中的水的热容超过了体材料的热容, 而且数值变化是非单调的, 在 7nm 孔径中达到最大值。Jin 等^[10]用 MD 方法模拟了不同构型下铜-水纳米流体的热容, 结果表明界面效应使得受限水的热容最大。

受限条件也会影响冰的生长。Lü 等^[11]使用 MD 方法研究了尺寸对受限水膜成核的影响, 结果表明, 当薄膜厚度减少到纳米级时, 冰的成核率下降, 因此他们认为通过减小样品尺寸可以获得高过冷度的水。Elamin 等^[12]研究了受限在 $21\text{\AA}$ 孔径的二氧化硅基体中的水-甘油溶液, 发现在高水含量下没有冰的形成, 与对应条件下的纯水系统相似。Jähnert 等^[13]用差扫描量热法研究了冰在二氧化硅纳米孔中的熔化, 发现受限条件会使冰的熔点降低。然而, Kastelowitz 等^[14]通过 MD 模拟发现, 与其他受限的冰相比, 双层冰的熔点异常高, 甚至高于冰体材料。他们认为, 双层冰的熔点较高是由于受限分子数

量少, 容易通过热波动使其熔点高于体材料^[15]。Moore 等^[16]模拟了不同孔径条件下冰的生长, 发现受限冰的结构不仅是六方冰, 而且还有堆积层。Suzuki 等^[17]表明, 水在纳米多孔氧化铝中的发生冻结时, 在较大孔隙中是异质成核形成六方冰, 而在较小孔隙中是均匀成核形成立方冰。Jażdżewska 等^[18]通过实验验证了限制在纳米孔中的冰是由立方冰和六方冰相互交错组成的结构, 从而形成了堆积的无序冰。

上述文献调研表明, 以前对受限水和冰的研究主要集中在水的热物理性质、冰的生长和结构上, 关于受限冰的热物性的研究较少。热容是备受关注的热物性之一, 通过实验可以很好测定冰体材料的热容, 但由于仪器受到空间和时间分辨率的限制, 很难测量纳米受限条件下冰的热容。MD 模拟可以在纳米级别的时间和空间尺度上解决这个问题, 进而了解微观机制。本文重点放在附着在单板上的冰层而不是受限与双板之间的冰层, 以简化分析。然后, 利用基于量子修正的 MD 方法研究了附着在铜板上的薄冰层的等容热容, 通过分析冰的结构、径向分布函数和自扩散系数, 解释了附着冰的反常热容。

1 模型与方法

本文采用大规模的原子/分子大规模并行仿真器^[19] (LAMMPS) 进行模拟, 并使用 OVITO^[20]进行可视化。模拟箱的水平截面为 $3.971\text{nm} \times 3.951\text{nm}$ 。厚度为 1.444nm 的铜板被放置在底部, 铜原子以面心立方晶格 (FCC) 排列, 晶格常数为 $3.61\text{\AA}$ 。由于大气压下最常见的冰晶结构是六方冰, 因此将水分子以六方晶体结构排列在铜板上方, 基面 (0001) 垂直于 z 方向。冰晶在 z 方向的晶格常数 a 为 $7.143\text{\AA}$, 冰层厚度在 $4a$ (2.8572nm) 到 $17a$ (12.1431nm) 之间变化, 以探究其对等容热容的影响。在 x 、 y 和 z 方向均使用周期性边界条件, 为了减少模拟过程中 z 方向上的周期性影响, 固定了边界处的铜原子, 并在冰层上方放置了与相同厚度的真空层。模型结构如图 1 所示。

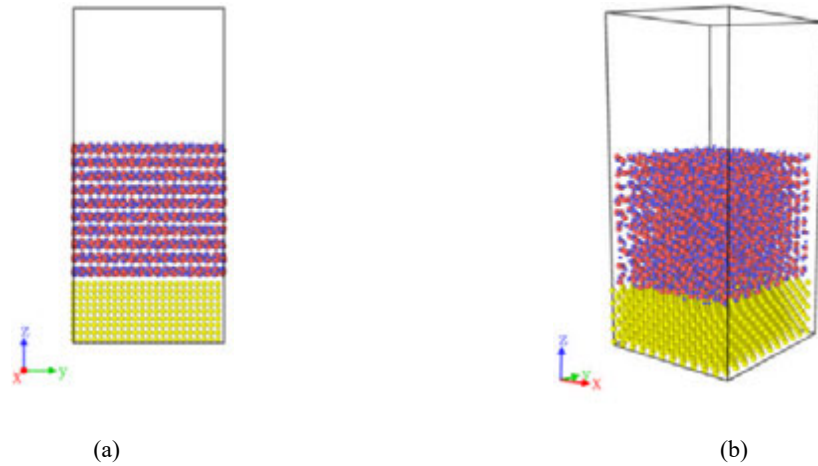


图 1 在铜板上的附着冰层: (a) 右视图 (b) 3D 视图

在本研究中, 采用 TIP4P/Ice 力场^[21]来模拟水分子, 与其他广泛使用的水模型相比, 它能更好地模拟冰的热物性, 其相互作用参数见表 1。水分子采用刚性模型, SHAKE 算法^[22]被用来约束键长和键角。铜原子之间的相互作用由 EAM 势^[23]描述, 水分子和铜原子之间的相互作用由 Lennard-Jones (L-J) 势描述。两原子间 L-J 相互作用的表达式为:

$$\phi(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

其中, ε 是势阱的深度, σ 是相互作用势为零时原子之间的距离, r_{ij} 是原子 i 和 j 之间的距离。水-铜的 L-J 参数 $\varepsilon_{Cu-O} = 0.78867$ kCal/mol 和 $\sigma_{Cu-O} = 2.8675$ Å。水分子间库仑力作用表达式为:

$$E = \frac{Cq_iq_j}{r_{ij}} \quad (2)$$

其中, C 是库仑常数, q_i 和 q_j 是两原子电荷。采用粒子-粒子网格 (PPPM) 算法^[24]计算长程静电相互作用, 截止距离为 0.85 nm。在模拟过程中, 首先将系统整体在温度为 243.1K 的 NVT 系综下弛豫 20ns, 随后继续在 243.1K 的 NVT 系综下运行 2ns 以计算等容热容。冰的温度由 Nose-Hoover 恒温器^[25]控制, 铜板的温度由 Langevin 恒温器^[26]控制。

表 1 TIP4P/Ice 水模型的相互作用参数

变量	数值
ε_{O-O}	0.21084 kCal/mol
σ_{O-O}	3.1668 Å
q_H	0.5897 e
q_O	-1.1794 e
d_{OM}	0.1577 Å

恒定体积下的经典热容可以通过能量涨落公式^[27]来计算:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{|\Delta E^2|}{k_B T^2} \quad (3)$$

其中, $\Delta E^2 = \overline{E^2} - \overline{E}^2$, E 是总能量, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是系统温度。

MD 方法是基于经典力学原理, 忽略水中氢核的量子效应, 从而计算系统的各项性质。因此, 直接采用传统的水模型, 包括 SPC 模型^[28]、TIP4P/2005 模型^[29]和 TIP4P/Ice 模型, 计算热容时其结果都会与实验数据有相当大的差异^[30]。为了解决这个问题, 假设分子进行简谐振动, 通过考虑量子效应对热容的贡献, 对经典热容进行修正^[31]。根据量子热容理论, 一个简谐振子对热容的贡献是:

$$k_B x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (4)$$

其中, $x = \hbar\omega/2\pi k_B T$, k_B 是玻尔兹曼常数, $\hbar$ 是普朗克常数, ω 是振动频率。在经典极限中, $k_B T$ 比 $\hbar\omega/2\pi$ 大得多, 所以每个分子的经典热容和量子热容之间的差是:

$$\Delta C_v^{qm} = k_B \int_0^\infty \left[x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} - 1 \right] g(\omega) d\omega \quad (5)$$

其中, $g(\omega)$ 是声子态密度, 它是由氧原子和氢原子的速度自相关函数通过傅里叶变换得到的^[32]。归一化后, $g(\omega)$ 的积分等于分子自由度, 本文中刚性水分子自由度是 6。

因此, 可以得到修正后的比热容:

$$C_v^{qm} = C_v + \Delta C_v^{qm} \quad (6)$$

2 结果与分析

为了验证模拟中所用算法和参数的正确性，保证建模和模拟结果的合理性，首先计算了冰体材料在恒定体积下的密度。在温度 243.1 K 和一大气压下，冰体材料的密度为 $0.9168 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。计算结果与实验值^[33]较为一致，即 $0.9209 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，误差为 0.4%。

经过多次计算取平均值，经典热容和量子修正后的热容如图 2 所示。经典 MD 方法计算的冰体材料比热容为 $3145.15 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，与实验数据^[33] $1838.89 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 相比误差高达 71.0%，经过量子修正后，冰体材料的比热容是 $1770.97 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，误差降为 3.7%，说明量子修正方法是有必要的。从图 2 中可以看出，附着冰层的比热容随厚度变化的趋势与修正前基本一致，因此重点分析量子修正后的比热容。当附着在铜板上时，冰层的热容明显大于冰体材料。热容首先随着厚度的增大而增大，在 $H = 5a$ (3.5715 nm) 时达到最大值 $2423.43 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，是冰体材料的 1.37 倍。然后，热容随着厚度的增大而逐渐减小，当 $H > 13a$ (9.2859 nm) 时，热容逐渐趋近于定值，约为 $1865.00 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，略高于冰体材料的热容。

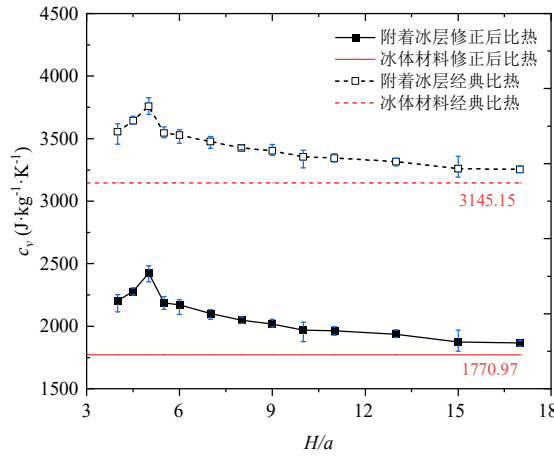


图 2 不同厚度下附着冰层的热容

在大气环境中水的晶相有多种，如六方冰、立方冰、无定形冰、水合物等，有时甚至会混合堆积。冰的热力学和动力学特性与冰晶的结构密切相关^[34,35]。CHILL+算法^[36]可以用来识别水和冰的不同结构，这是一种基于 Steinhardt 等^[37]提出的键序参数进而开发的局部键序参数计算方法：

$$\dot{q}_l(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l (q_{lm}(i))^2} \quad (7)$$

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^4 Y_{l,m}(\hat{r}_{ij}) \quad (8)$$

$$a(i,j) = \frac{\dot{q}_l(i) \cdot \dot{q}_l(j)}{|\dot{q}_l(i)| |\dot{q}_l(j)|} = \frac{\sum_{m=-l}^l q_{lm}(i) q_{lm}^*(j)}{(\sum_{m=-l}^l q_{lm}(i) q_{lm}^*(i))^{1/2} (\sum_{m=-l}^l q_{lm}(j) q_{lm}^*(j))^{1/2}} \quad (9)$$

其中， $Y_{l,m}$ 是球面谐波函数， q_{lm} 是在球面谐波的基础上预测一个分子的四个近邻分子的取向结构， q_{lm}^* 是 q_{lm} 的复共轭， $\hat{r}_{ij}$ 是分子 i 到分子 j 的向量， a 代表每对相邻分子之间的取向排列，在这种方法中， $l=3$ 。若 $-0.35 \leq a \leq 0.25$ ，则将两个分子之间的键判

定为重叠键；若 $a \leq -0.8$ ，则判定为交错键。近邻处有一个重叠键和三个交错键的分子被识别为六方冰（蓝色），有四个交错键的分子为立方冰（橙色），有两个或三个交错键的分子为界面冰（紫色），四个重叠键的分子为水合物（红色），三个重叠键的分子为界面水合物（绿色），其余的为水（白色），分析结果如图 3 所示。

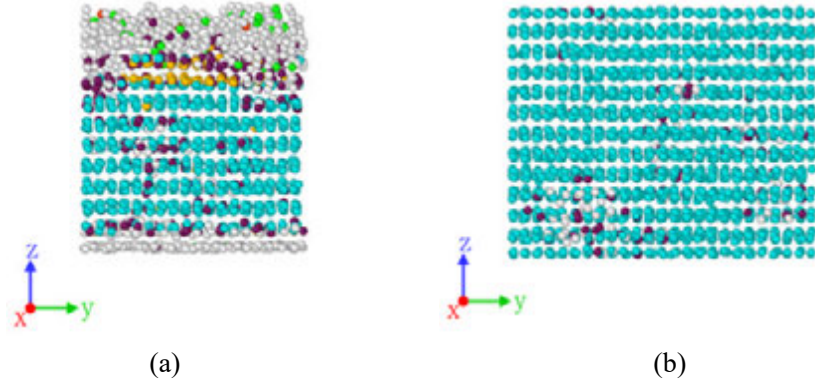


图 3 冰晶结构分析：（a）冰层($H/a = 6$)（b）体材料冰

冰层主要由六方冰构成，并混有少量立方冰和界面冰。无序的液态水分子出现在冰-铜板和冰-真空界面，这被称为准液体层。人们发现，冰雪表面的液体层在大气氮循环、臭氧吸收和释放^[38]以及土壤霜蚀^[39]中发挥着重要作用。它的特点是扩散系数高^[40]、粘度高^[41]、能够降低冰与表面的附着力^[42]。根据上述分析，当 $H = 6a$ 时，冰分子的数量占 64.19%，而在冰体材料中占 97.2%。在本研究中，附着冰层中的液体分子更多，即冰-铜界面和冰-真空界面的准液体层占比更大，说明准液体层增加了热容。

为了更好地理解冰层内分子间的相互作用，计算了氧原子的径向分布函数，如图 4 所示。可见，第一峰值出现在 $2.8 \text{ \AA}$ 左右，在不同厚度下没有明显的变化。比较不同冰层厚度下的第一峰值大小，当 $H = 5a$ 时，峰值最大，当厚度大于 $5a$ 时逐渐减小，当 $H = 17a$ 达到最小。这与图 2 中显示的最大热容的位置一致，说明冰分子受其邻近分子的影响很大，这可能会增加热容。

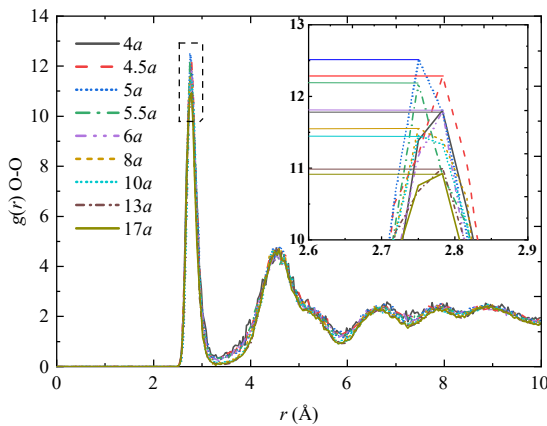


图 4 不同厚度冰层氧原子间的径向分布函数

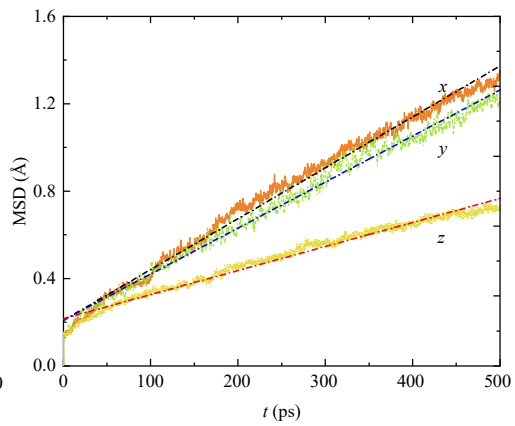


图 5 冰在 x 、 y 和 z 方向的均方位移($H/a = 6$)

图 5 显示了 $H = 6a$ 时冰在 x 、 y 和 z 方向的均方位移 (MSD)。由于热振动，冰分子不断碰撞并缓慢离开原位置，所以 MSD 随时间线性增加。冰层的 MSD 是各向异性的，

x 和 y 方向的 MSD 几乎相同，它们明显大于 z 方向的 MSD（大约两倍）。这可以归因于铜板使得冰分子在 z 方向的运动受到抑制。

图 6 显示，在不同冰层厚度下， x - y 平面内冰的 MSD 明显大于 z 方向。在 x - y 平面，厚度为 $4a$ 至 $6a$ 的冰的 MSD 明显大于其他厚度，说明冰分子运动剧烈。当冰层的厚度超过 $6a$ 时，冰的 MSD 下降。在 z 方向上， $H = 6a$ 时 MSD 最大， $H = 17a$ 时，MSD 最小。不同厚度下 MSD 的差异可以用它们的斜率来进一步分析，下面将讨论这些斜率。

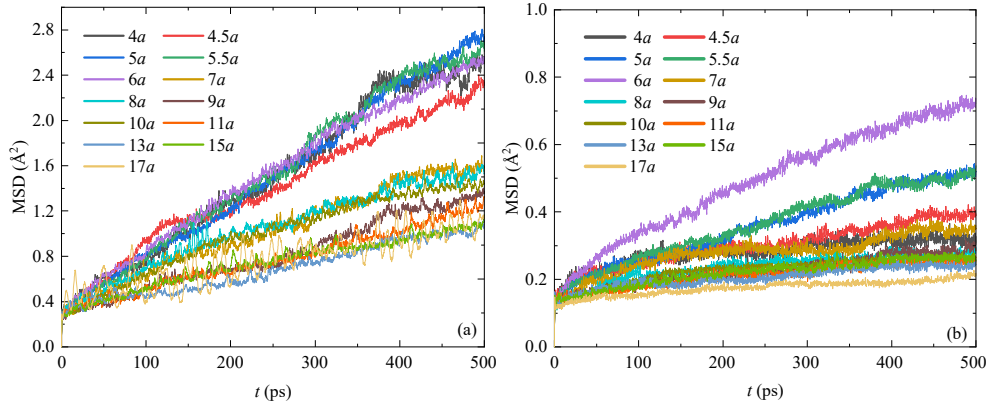


图 6 不同厚度下冰自扩散系数: (a) x - y 平面 (b) z 方向

自扩散系数与 MSD-时间的斜率成正比^[43]:

$$D_{self} = \frac{1}{2Dim} \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dMSD}{dt} \quad (10)$$

其中 Dim 是系统维数。计算出的自扩散系数如图 7 所示，其中冰体材料的计算值和实验值^[44]处于同一数量级，说明模拟结果是合理的。需要注意的是，由于冰的 MSD 是各向异性的，所以分别计算了 x - y 平面和 z 方向的自扩散系数。附着冰层在 x - y 平面和 z 方向的自扩散系数远远高于冰体材料的自扩散系数，这应与界面上的准液体层有关。由于铜板在 z 方向对冰分子运动的抑制，冰在 z 方向的自扩散系数明显小于水平方向的自扩散系数，但是变化趋势均与等容热容的变化趋势相似。在 x - y 平面， $H = 5a$ 的冰层的自扩散系数最大，为 $1.25 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ；在 z 方向， $H = 6a$ 的冰层的自扩散系数最大，为 $0.55 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。尽管 z 方向的自扩散系数在 $H = 6a$ 而不是 $H = 5a$ 时最大，但其数值较小，因此与 x - y 平面上的自扩散系数相比，并没有起主导作用。总的来说，这一趋势依旧与 $H = 5a$ 的冰层的热容最大的结果一致。当冰层的自扩散系数较大时，冰分子的迁移程度会变高，当冰层吸收热量时，它更倾向于转化为分子势能，而不是分子动能，而由于温度表征了平均分子动能，因此自扩散系数大的冰层升温较慢，即有较大的热容。

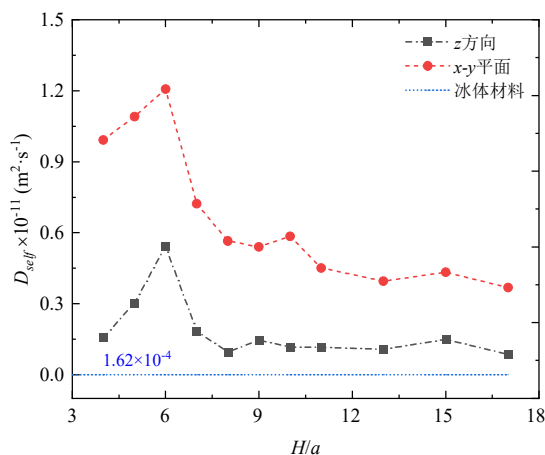


图 7 不同厚度下冰自扩散系数

3 结 论

本文利用分子动力学模拟方法研究了附着在铜板上的不同厚度的冰层的等容热容。由于计算出的经典热容与实验值之间存在较大误差，为了获得更精确的模拟结果，对其进行了量子修正。冰层厚度从 $4a$ (2.8572nm) 到 $17a$ (12.1431nm) 不等，结果表明，附着冰层的热容大于冰体材料的热容，特别是在 $4a$ 到 $13a$ 的范围内。厚度为 $5a$ 的冰层热容最大，其值为 $2423.43\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，是冰体材料的 1.37 倍。从微观角度分析冰的结构，在冰-铜板界面和冰-真空界面存在准液体层，这可能使附着冰层的热容大于冰体材料的热容。然后，分析了氧原子间的径向分布函数和冰的自扩散系数，铜板限制了冰分子在 z 方向的运动，使得自扩散系数呈现各向异性。自扩散系数随厚度的变化趋势与热容一致，这可能是热容异常行为的原因之一。在未来的研究中，将对纳米受限冰的热容进行研究，以加深对不同构型的受限冰的热物理性质和机制的理解。

参考文献

- [1] DAVID R O, MARCOLLI C, FAHRNI J. Pore condensation and freezing is responsible for ice formation below water saturation for porous particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(17): 8184-8189.
- [2] ZHANG K, LIU L, HUANG G. Nanoconfined Water Effect on CO_2 Utilization and Geological Storage. *Geophysical Research Letters*, 2020, 47(15).
- [3] QIAN J, GAO X, PAN B. Nanoconfinement-Mediated Water Treatment: From Fundamental to Application. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(14): 8509-8526.
- [4] LYNCH C I, KLESSE G, RAO S. Water Nanoconfined in a Hydrophobic Pore: Molecular Dynamics Simulations of Transmembrane Protein 175 and the Influence of Water Models. *ACS Nano*, 2021, 15(12): 19098-19108.
- [5] LIU Y, WANG Q, LU L. Transport Properties and Distribution of Water Molecules Confined in Hydrophobic Nanopores and Nanoslits. *Langmuir*, 2004, 20(16): 6921-6926.

- [6] JANI A, BUSCH M, MIETNER J B. Dynamics of water confined in mesopores with variable surface interaction. *The Journal of Chemical Physics*, 2021, 154(9): 094505.
- [7] ZHAO Z, ZHOU R, SUN C. Hierarchical thermal transport in nanoconfined water. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 153(23): 234701.
- [8] TOMBARI E, SALVETTI G, FERRARI C. Thermodynamic functions of water and ice confined to 2nm radius pores. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(10): 104712.
- [9] HONÓRIO T, LEMAIRE T, TOMMASO D D. Molecular modelling of the heat capacity and anisotropic thermal expansion of nanoporous hydroxyapatite. *Materialia*, 2019, 5: 100251.
- [10] JIN L, NORALDEEN S F M, ZHOU L. Molecular study on the role of solid/liquid interface in specific heat capacity of thin nanofluid film with different configurations. *Fluid Phase Equilibria*, 2021, 548: 113188.
- [11] LÜ Y, ZHANG X, CHEN M. Size Effect on Nucleation Rate for Homogeneous Crystallization of Nanoscale Water Film. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(35): 10241-10249.
- [12] ELAMIN K, JANSSON H, KITAKA S. Different behavior of water in confined solutions of high and low solute concentrations. *Physical chemistry chemical physics*, 2013, 15.
- [13] JÄHNERT S, VACA CHÁVEZ F, SCHAUMANN G E. Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(39): 6039.
- [14] KASTELOWITZ N, JOHNSTON J C, MOLINERO V. The anomalously high melting temperature of bilayer ice. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(12): 124511.
- [15] KASTELOWITZ N, MOLINERO V. Ice–Liquid Oscillations in Nanoconfined Water. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 8234-8239.
- [16] MOORE E B, DE LA LLAVE E, WELKE K. Freezing, melting and structure of ice in a hydrophilic nanopore. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(16): 4124.
- [17] SUZUKI Y, STEINHART M, GRAF R. Dynamics of Ice/Water Confined in Nanoporous Alumina. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(46): 14814-14820.
- [18] JAŹDŹEWSKA M, ŚLIWIŃSKA-BARTKOWIAK M, DOMIN K. Structure of ice confined in carbon and silica nanopores. *Bulletin of Materials Science*, 2019, 42(4): 184.
- [19] PLIMPTON S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [20] STUKOWSKI A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(1): 015012.
- [21] ABASCAL J L F, SANZ E, GARCÍA FERNÁNDEZ R. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(23): 234511.
- [22] RYCKAERT J P, CICCOTTI G, BERENDSEN H J C. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, 1977, 23(3): 327-341.
- [23] FOILES S M, BASKES M I, DAW M S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Physical Review B*, 1986, 33(12): 7983-7991.
- [24] HOCKNEY R W, EASTWOOD J W. *Computer Simulation Using Particles*. CRC Press, 1988.

- [25] SHINODA W, SHIGA M, MIKAMI M. Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress. *Physical Review B*, 2004, 69(13): 134103.
- [26] SCHNEIDER T, STOLL E. Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions. *Physical Review B*, 1978, 17(3): 1302-1322.
- [27] SCOTTR, ALLEN M P, TILDESLEY D J. *Computer Simulation of Liquids*. Mathematics of Computation, 1991, 57(195): 65-68.
- [28] BERENDSEN H J C, GRIGERA J R, STRAATSMA T P. The missing term in effective pair potentials. *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91(24): 6269-6271.
- [29] ABASCAL J L F, VEGA C. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 123(23): 234505.
- [30] IRIARTE-CARRETERO I, GONZALEZ M A, BRESME F. Thermal conductivity of ice polymorphs: a computational study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(16): 11028-11036.
- [31] WAHEED Q, EDHOLM O. Quantum Corrections to Classical Molecular Dynamics Simulations of Water and Ice. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2011, 7(9): 2903-2909.
- [32] TSE J S. Mechanical instability in ice I_h. A mechanism for pressure-induced amorphization. *The Journal of Chemical Physics*, 1992, 96(7): 5482-5487.
- [33] FEISTEL R, WAGNER W. A New Equation of State for H₂O Ice I_h. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2006, 35(2): 1021-1047.
- [34] CARIGNANO M A. Formation of Stacking Faults during Ice Growth on Hexagonal and Cubic Substrates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(2): 501-504.
- [35] LEMSTRÖM I, POLOJÄRVI A, PUOLAKKA O. Load distributions in the ice-structure interaction process in shallow water. *Ocean Engineering*, 2022, 258: 111730.
- [36] NGUYEN A H, MOLINERO V. Identification of Clathrate Hydrates, Hexagonal Ice, Cubic Ice, and Liquid Water in Simulations: the CHILL+ Algorithm. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(29): 9369-9376.
- [37] STEINHARDT P J, NELSON D R, RONCHETTI M. Bond-orientational order in liquids and glasses. *Physical Review B*, 1983, 28(2): 784-805.
- [38] THOMAS J L, DIBB J E, HUEY L G. Modeling chemistry in and above snow at Summit, Greenland – Part 2: Impact of snowpack chemistry on the oxidation capacity of the boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(14): 6537-6554.
- [39] DASH J G, FU H, WETTLAUER J S. The premelting of ice and its environmental consequences. *Reports on Progress in Physics*, 1995, 58(1): 115-167.
- [40] BISHOP C L, PAN D, LIU L M. On thin ice: surface order and disorder during pre-melting. *Faraday Discuss.*, 2009, 141: 277-292.
- [41] GOERTZ M P, HOUSTON J E, ZHU X Y. Hydrophilicity and the Viscosity of Interfacial Water. *Langmuir*, 2007, 23(10): 5491-5497.
- [42] CHEN D, GELETER M D, HONG M. Icephobic Surfaces Induced by Interfacial Nonfrozen Water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(4): 4202-4214.

- [43] EINSTEIN A. The motion of elements suspended in static liquids as claimed in the molecular kinetic theory of heat. *Annalen der Physik*, 1905, 322(8): 549-560.
- [44] GOTO K, HONDOH T, HIGASHI A. Determination of Diffusion Coefficients of Self-Interstitials in Ice with a New Method of Observing Climb of Dislocations by X-Ray Topography. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1986, 25(3R): 351.

多层石墨烯/多孔碳化硅异质结构中的近场辐射传热

卞昊, 王存海*

(北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083)

(Tel:15810833697, Email: wangcunhai@ustb.edu.cn)

摘要: 本文基于波动电动力学方法计算了一种由石墨烯和纳米多孔碳化硅交替堆叠的两个周期性多层结构之间的近场辐射换热, 探究了层数、体积填充率、石墨烯化学势等因素对传热的影响, 分析了多层结构在小间距下具有更强换热效果的物理机制。数值结果表明, 当真空间隙小于 30 nm 时, 石墨烯化学势为 0.2 eV 的多层结构间的近场辐射换热明显增强, 且当真空间隙设为 $d = 10$ nm 时, 多层结构间的热通量是单层结构间的 1.48 倍。

关键词: 近场辐射换热; 石墨烯; 双曲声子激化激元; 多层结构

0 前言

随着纳米技术的兴起, 许多微观尺度下的传热问题越来越受到重视。与传统辐射理论相比, 两个处于不同温度物体在间距小于热辐射特征波长的条件下, 由于物体表面极化激元的激发、光子隧穿效应以及倏逝波的产生等近场效应的影响, 辐射热通量可以突破黑体极限几个数量级^[1-14], 这就是所谓的近场辐射换热 (near-field radiative heat transfer, NFRHT)。由于这种巨大的传热潜力, 近场辐射换热在热光伏^[16-18]、扫描热显微镜^[19-21]、非接触制冷^[22,23]、信息存储^[24]、热整流^[25-27]等方面备受重视。

近年来, 人们一直致力于通过研究新材料和新结构来调节和增强近场辐射传热。特别是能够支持表面极化的材料, 由于其可以有效增强光子隧穿和热辐射而备受关注。例如, 以二氧化硅(SiO₂)和碳化硅(SiC)^[28-30]为代表的可以支持表面声子极化激元(surface phonon polaritons, SPhPs)的极性介电材料, 或者是可以支持表面等离激元(surface plasmon polaritons, SPPs)的半导体和贵金属^[31-33]。然而, 许多材料激发的表面激元对近场辐射换热的贡献总是局限在一个狭窄的频率范围内, 限制了热辐射的增强。此时, 双曲材料由于能够在宽频范围内支持倏逝模态, 引起了近场辐射换热领域的极大兴趣。双曲材料是一种沿着正交方向具有不同介电性质的各向异性材料。由于双曲材料对电磁波的色散关系呈现出双曲面的特征, 而不是像普通材料那样呈椭圆形或圆形^[34,35], 故称之为双曲材料。开放双曲面使其能够宽频率范围内支持双曲声子激化激元(hyperbolic phonon polaritons, HPhPs)。在自然界中天然存在的双曲材料称为天然双曲材料, 如六方氮化硼(hBN)就是一种典型的天然双曲材料。目前 hBN 已被广泛应用于近场辐射换热的相关研究。Liu 等^[36]研究了光轴垂直于辐射能量流的两个 hBN 之间的近场辐射换热。研究结果表明由于 HPhPs 的激发, 辐射热通量在真空间距为 20 nm 时可以达到黑体极限的 120 倍, 且当 hBN 薄膜厚度降低至 10 nm 时, 辐射热通量可进一步提升 26.3%。Wu 等^[37]分析了超薄 hBN 中的 HPhPs, 并研究了由两个超薄 hBN 片激发的 HPhPs 之间的耦合。结果表明, 当两个 hBN 板之间的距离小

于 HPhPs 在空气中的传播长度时, HPhPs 可以实现强耦合。除 hBN 外, 其他天然双曲材料如方解石^[38]、 α -MoO₃^[39]也已经被用于近场辐射换热研究。除了单一表面激元的激发外, 不同种类的表面激元间的杂化对近场辐射换热的增强作用更为显著^[40-44]。特别是石墨烯材料, 因为能够激发可与其他表面激元耦合的 SPPs 而被经常应用于近场辐射换热研究^[45,46]。Zhao 等^[47]从理论上探索了表面等离子体-声子极化子(surface plasmon-phonon polariton, SPPPs)在增强石墨烯和 hBN 异质结构之间光子隧穿中的作用, 揭示了 hBN 膜厚度和石墨烯的化学势在 SPPPs 上的主动调控作用。与单层的石墨烯或者 hBN 相比, SPPPs 的产生大大增强了光子隧穿。在两端温度为 310 K 和 0 K, 石墨烯化学势为 0.37 eV, 真空间距为 10 nm 时, 辐射热通量可达到 800 KW/m², 是单一结构热通量的两倍多。Song 等^[48]提出了一种由中间的 hBN 板和两侧的单层石墨烯片组成的三体系统。由于双曲模态(hyperbolic modes, HMs)和石墨烯表面等离子体激元(graphene surface plasmon polaritons, GSPPs)的耦合, 获得了 1.5 倍的热通量增强, 并且可以通过改变 hBN 的移位频率来实现热调节。

多层结构是一种常用的增强近场辐射换热的结构, 通过不同材料的组合可以产生丰富的耦合效应。Zhao 等^[49]研究了由 hBN 薄膜和石墨烯组成的周期性多层结构之间的近场辐射换热。与单层结构相比, 堆叠的多层结构可以激发更复杂的表面激元, 进一步增强光子隧穿作用。Zhang 等^[50]研究了石墨烯与真空交替构成的多层结构之间的近场辐射换热, 证明了多层结构可以支持耦合的多个表面等离子激元(multiple surface plasmon polaritons, MSPPs), 并分析了真空间隙、层数和化学势对近场辐射换热的影响。Zhang 等^[51]研究了多层石墨烯/ α -MoO₃ 异质结构的近场辐射换热增强, 比较了四种不同周期单元结构的辐射传热特性, 解释了不同单元数对近场辐射换热影响的物理机制, 研究了石墨烯化学势和 α -MoO₃ 的厚度对近场辐射换热的影响。从上文的综述中不难看出, 双曲型材料的加入可以进一步增强辐射传热。与天然双曲材料相比, 双曲超材料(hyperbolic metamaterials, HMMs)不仅能显著增强近场辐射换热, 而且能够根据研究的需求选择合适的结构参数, 具有更好的可调节性。双曲超材料是一种人工亚波长结构。常见的双曲超材料结构包括多层结构、纳米孔结构和纳米线阵列结构。自 Biehs 等^[52]首次提出由周期性 SiC 纳米线阵列组成的双曲超材料以来, 双曲超材料已被广泛证明可以提高光子隧穿概率^[53-57]。然而, 由 HMMs 和石墨烯交替组成的多层结构之间的 NFRHT 很少被研究。

本文研究了由石墨烯和纳米多孔碳化硅交替堆叠的两个周期性多层结构之间的近场辐射传热。利用有效介质理论计算了纳米多孔碳化硅的介电函数。比较了多层结构和单层结构之间的热通量。通过讨论光子隧穿的概率, 分析了 NFRHT 增强的物理机制。此外, 还研究了 HPhPs 对 NFRHT 的贡献, 以及体积填充分数对 NFRHT 的影响。最后, 分析了石墨烯的化学势和纳米多孔碳化硅的厚度等结构参数对热通量的影响。通过选择合适的物理参数, 可以实现对 NFRHT 的主动控制。

1 理论模型

真空间距为 d 的两个周期性多层结构之间的近场辐射换热模型如图 1 所示。其中每一个周期单元都包含一层石墨烯薄膜和一层厚度为 δ 的多孔 SiC 板。结构中的总层数定义为 N 。发射层和接收层的温度分别用 T_H 和 T_L 来表示, 在以下的计算过程中, 我们均设定 $T_H = 310$ K, $T_L = 290$ K。

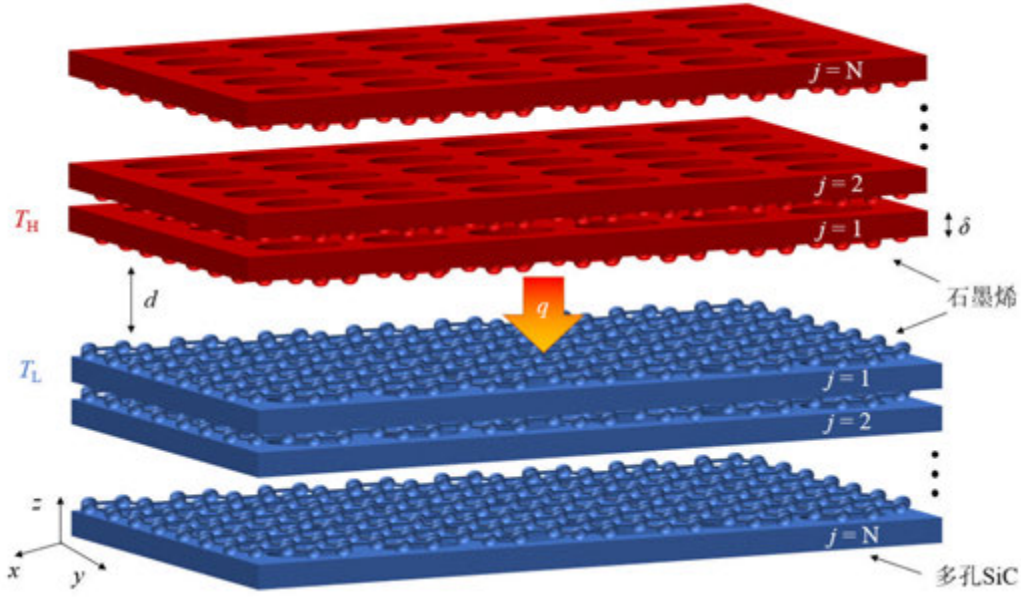


图 1 多层结构示意图

计算近场辐射热量的公式可以用并矢格林函数得出，如下式^{[[46]]}：

$$q = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty d\omega [\Theta(\omega, T_H) - \Theta(\omega, T_L)] \int_0^\infty \xi_{j=s,p}(\omega, \beta) \beta d\beta \quad (1)$$

式中， $\Theta(\omega, T) = \hbar\omega / (e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1)$ 是普朗克谐振子的平均能量， β 是波矢的横向分量， $\xi_{j=s,p}(\omega, \beta)$ 是光子隧穿概率，也称为能量传输系数。光子隧穿概率包括 s 极化和 p 极化，每一个偏振都包含传播波和倏逝波的贡献，它的计算公式为下式^{[[44]]}：

$$\xi_{j=s,p}(\omega, \beta) = \begin{cases} \frac{(1 - |r_{1j}|^2)(1 - |r_{2j}|^2)}{|1 - r_{1j}r_{2j}e^{2ik_z d}|^2} & \beta < \frac{\omega}{c} \\ \frac{4 \operatorname{Im}(r_{1j}) \operatorname{Im}(r_{2j}) e^{-2 \operatorname{Im}(k_z) d}}{|1 - r_{1j}r_{2j}e^{2ik_z d}|^2} & \beta > \frac{\omega}{c} \end{cases} \quad (2)$$

其中 $k_{z0} = \sqrt{(\omega/c)^2 - \beta^2}$ 是垂直于平面的波矢分量， c 是真空中光速。 $r_{m,j}$ 是介质 m 在偏振 j 情况下的菲涅耳反射系数，具体的表达式可以参考文献^{[[49]]}。

石墨烯的电导率定义为 σ 由两部分组成，即 $\sigma = \sigma_D + \sigma_I$ 。其中 σ_D 表示电导的带内贡献， σ_I 表示电导的带间贡献，分别表示为式(3)和式(4)^{[[58]]}：

$$\sigma_D = \frac{i}{\omega + i/\tau} \frac{2e^2 k_B T}{\pi \hbar^2} \ln(2 \cosh \frac{\mu}{2k_B T}) \quad (3)$$

$$\sigma_I = \frac{e^2}{4\hbar} [G(\frac{\hbar\omega}{2}) + i \frac{4\hbar\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{G(\xi) - G(\hbar\omega/2)}{\hbar\omega^2 - 4\xi^2} d\xi] \quad (4)$$

其中， $G(\xi) = \sinh(\xi/k_B T) / [\cosh(\mu/k_B T) + \cosh(\xi/k_B T)]$ 。 e 代表基本电荷。 $\hbar$ 代表约化普朗克常数， ω 代表角频率， μ 代表化学势， τ 代表弛豫时间，取 10^{-13} s。

利用麦克斯韦-加内特有效介质理论可以推导出平行和垂直于 xy 平面的纳米多孔碳化硅介电函数^{[[40,41]]}：

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{\text{SiC}} (1 - f) + f \quad (5)$$

$$\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{\text{SiC}} \frac{(1+f) + \varepsilon_{\text{SiC}}(1-f)}{(1-f) + \varepsilon_{\text{SiC}}(1+f)} \quad (6)$$

其中 f 表示体积填充率。下标 “ $\perp$ ” 和 “ $\parallel$ ” 分别代表 3C-SiC 纳米线阵垂直与 xy 平面与平行 xy 平面的介电函数。在本文中，我们考虑的体积填充率范围为 0.1~0.5 之间。SiC 板的介电函数可以用洛伦兹模型描述，表示为^[59 * MERGEFORMAT * MERGEFORMAT ,60] * MERGEFORMAT * MERGEFORMAT]，

$$\varepsilon_{\text{SiC}} = \varepsilon_{\infty} \left(\frac{\omega^2 - \omega_{\text{LO}}^2 + i\Gamma_2 \omega}{\omega^2 - \omega_{\text{TO}}^2 + i\Gamma_2 \omega} \right) \quad (7)$$

其中， $\varepsilon_{\infty} = 6.7$ ， $\omega_{\text{LO}} = 1.827 \times 10^{14} \text{ rad/s}$ ， $\omega_{\text{TO}} = 1.495 \times 10^{14} \text{ rad/s}$ ， $\Gamma_2 = 0.9 \times 10^{12} \text{ rad/s}$

2 结果与分析

图 2 绘制了体积填充率 $f = 0.5$ 时 SiC 纳米孔洞平行于 xy 平面和垂直于 xy 平面的有效介电函数实部图。从图中可以看出，SiC 纳米孔洞在频率为 $1.731 \times 10^{14} \text{ rad/s} \sim 1.787 \times 10^{14} \text{ rad/s}$ 和 $1.814 \times 10^{14} \text{ rad/s} \sim 1.825 \times 10^{14} \text{ rad/s}$ 两个频率区域表现出不同于碳化硅体的性质，满足 $\text{Re}(\varepsilon_{\parallel}) \cdot \text{Re}(\varepsilon_{\perp}) < 0$ 。我们分别将这两个区域定义为 HM I 和 HM II，其中，HM I 区域内的介电函数满足 $\text{Re}(\varepsilon_{\parallel}) > 0$ 和 $\text{Re}(\varepsilon_{\perp}) < 0$ ；HM II 区域内的介电函数满足 $\text{Re}(\varepsilon_{\parallel}) < 0$ 和 $\text{Re}(\varepsilon_{\perp}) > 0$ 。SiC 纳米孔洞结构的色散关系可以用下式表示^[53]]：

$$\frac{\beta^2}{\varepsilon_{\perp}} + \frac{k_z^2}{\varepsilon_{\parallel}} = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \quad (8)$$

其等频率图像呈现出双曲特征而不和普通材料一样的椭圆形，开放的双曲面意味着电磁波在双曲材料中可以携带更多的能量，从而导致辐射换热的增强。

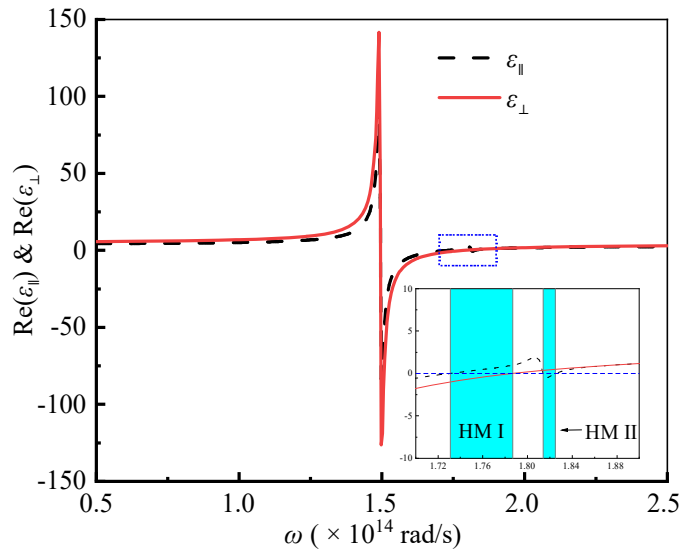


图 2 多孔 SiC 的介电函数实部图以及双曲特征放大图

多层结构中的层数对 NFRHT 有重要影响。在图 3(a)中，我们绘制了在石墨烯化学势 $\mu = 0.2 \text{ eV}$ 和 0.5 eV 条件下，由不同层数 N 的石墨烯和多孔碳化硅交替堆叠的两个多层结构之间的辐射热通量随着真空间隙变化的图像。多孔 SiC 的厚度和体积填充分数分别设为 $\delta =$

20 nm 和 $f = 0.5$ 。在较大的真空间隙下，由于倏逝波效应的减弱，热通量明显减小。在 $\mu = 0.2$ eV 的情况下，当真空间隙 $d < 30$ nm 时， $N = 50$ 的多层端子之间的辐射热通量明显大于其他三种结构。而在 $\mu = 0.5$ eV 的情况下，当 $d < 40$ nm 时， $N = 50$ 的多层结构比其他结构的热辐射更强。在 $d = 10$ nm， $\mu = 0.2$ eV 处，辐射热通量可达 6.92×10^5 W/m²，比黑体辐射通量大 4 个数量级，是单层平行板间辐射热通量的 1.48 倍。从图中可以看出，当真空间隙大于 30 nm 时，单层结构间的传热能力更强。这是由于间距增加，多层结构的 SPPs 和 HPhPs 在波向量空间中的耦合迅速衰减。此外，多层结构的光学/材料损耗对极化模式的负影响比单层结构的负影响更大。为了进一步探讨层数 N 对热辐射的影响，我们在图 3(b) 当中给出了 $\mu = 0.2$ eV 和 0.5 eV 的辐射热通量随层数 N 的变化。真空间隙设为 $d = 10$ nm。在这里，我们还定义了增强因子 $\eta = q_N / q_1$ 来表征多层结构增强传热的能力。 q_N 表示层数等于 N 时的辐射热通量， q_1 表示单层结构辐射热通量。如图 3(b) 所示，随着层数 N 的增加，两种石墨烯化学势条件下的辐射热通量均逐渐增加，但当层数继续增加时，辐射热通量的增强不再显著。在 $\mu = 0.2$ eV 的情况下，当层数从 1 增加到 30 时，辐射热通量可以从 4.68×10^5 W/m² 增加到 6.88×10^5 W/m²，提高了 47%。但当层数从 30 层增加到 100 层时，增加的程度仅为 0.8%。另外，从图 3(b) 中也可以看出，在 $\mu = 0.5$ eV 条件下的辐射热通量较小，但多层结构的增强效果更为明显。当层数为 100 时， $\mu = 0.5$ eV 的增强因子可达 2.97。然而，如前所述，当层数较大时，增强因子的增加并不明显。这表明简单地叠加层数不一定是增强近场辐射换热的最佳选择。

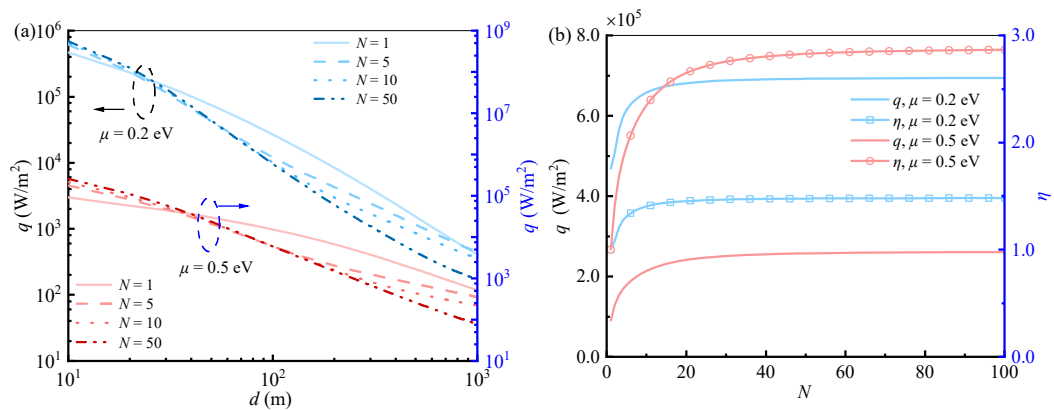


图 3 (a) 不同层数 N 和不同石墨烯化学势 μ 下，两个周期石墨烯/多孔碳化硅多层结构间的辐射热通量 q 随真空间隙 d 的变化规律，两个黑体之间热通量用黑色划线表示; (b) 在真空间隙 $d = 10$ nm 处，不同化学势 μ 下的辐射热通量 q 和增强因子 η 随层数 N 的变化。

图 4 绘制了光子隧穿概率，以揭示在小间距下多层结构的辐射热通量大于单层结构的物理机制。真空间隙被设置为 $d = 10$ nm。在 $N > 1$ 的条件下，在高频区和低频区都激发出更多的表面模式。随着层数的增加，更多的分支出现在光子隧穿概率图中。特别是在 $N = 50$ 的条件下，这些激发的分支逐渐形成一片连续的区域，使得光子隧穿概率在大波矢范围内都接近于 1。特别在 SPPs 和由多孔 SiC 产生的表面激元耦合的高频区域中可以更清楚地观察到这种现象。因此，具有更多层的多层结构可以产生更强的光子隧穿概率，从而增强辐射传热。

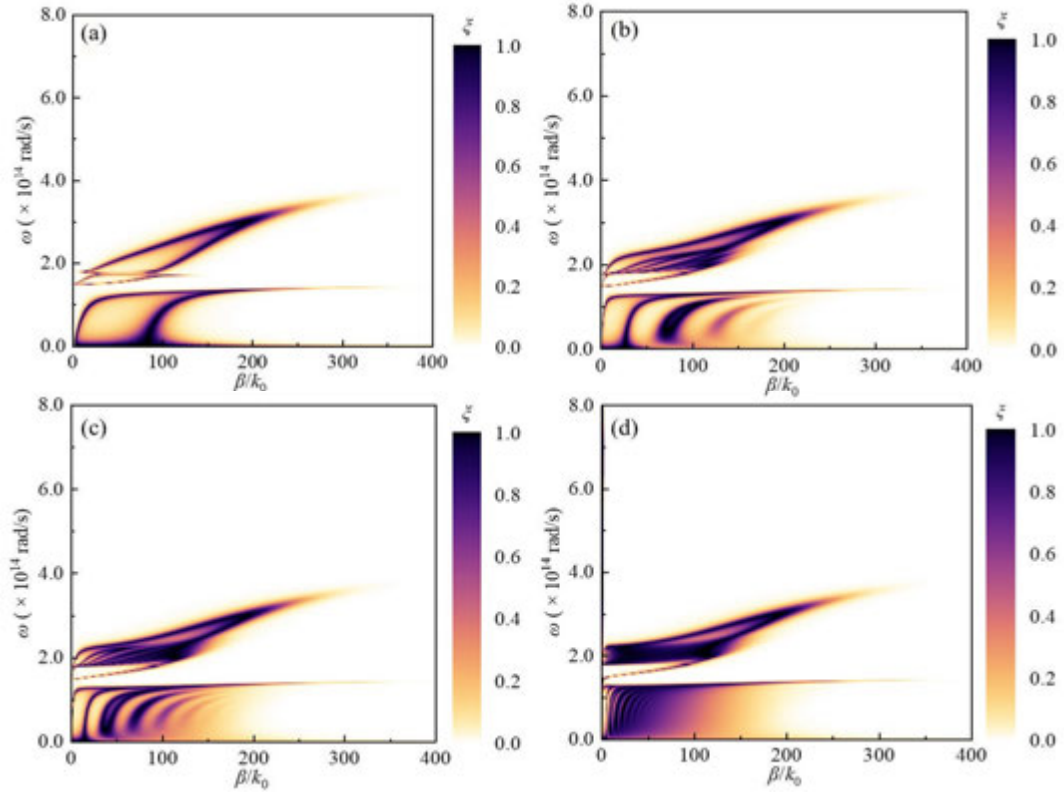


图 4 具有不同层数的结构之间的光子隧穿概率：(a) $N = 1$; (b) $N = 5$; (c) $N = 10$; (d) $N = 50$

体积填充率是多孔 SiC 的重要参数，不同体积填充率条件下的多孔 SiC 所支持的 HPhPs 强度不同，通过对体积填充率的调节可以实现对近场辐射换热的有效调控。在图 5(a) 中，我们展示了不同真空间距下系统的辐射热通量与体积填充率的关系，三条曲线的真空间距分别为 $d = 10 \text{ nm}$ 、 20 nm 和 50 nm ，石墨烯化学势均固定为 0.2 eV ，层数为 10。不同真空间隙条件下的热通量用黑色实线、红色划线和蓝色点线表示。当 $f = 0.0$ 时，纳米多孔 SiC 可以视为 SiC 板。从图 5(a) 中可以看到，由于大的真空间距使得倏逝波的作用减小，小间距的辐射热通量明显较大。但在不同的真空间距条件下，辐射热通量均随着体积填充率单调递增，其中在 $f = 0.1 \sim 0.5$ 的范围内，最大热通量 $q = 6.58 \times 10^5 \text{ W/m}^2$ ，比 $f = 0.0$ 条件下的热通量提高了 17%。为了进一步了解传热增强背后的物理机制，我们在图 5(b) 展示了 $d = 10 \text{ nm}$ 情况下的光谱辐射热通量。对于石墨烯和 SiC 堆叠的周期性多层结构，光谱辐射热通量的峰值主要来自于石墨烯激发的 SPPs 和 SiC 激发的 SPhPs。然而，对于纳米多孔 SiC，除了原先存在的峰值外，由于新产生的 HPhPs 和 SPPs 耦合的贡献，光谱辐射热通量分裂产生了新的峰值。更多种类的表面波耦合使得近场辐射换热进一步增强。随着体积填充比 f 的增大，虽然原本 SPPs 和 SPhPs 的耦合变弱，但更大的体积填充比 f 可以支持更强的 HPhPs，并促进了与 SPPs 的耦合，在图中显示出更高的峰值。同时，随着体积填充比 f 的增大，来自石墨烯的 SPPs 的贡献变得更强，使低频率区的峰值更高，并向更高的频率移动。上述表面波的变化共同导致了 NFRHT 的增强。

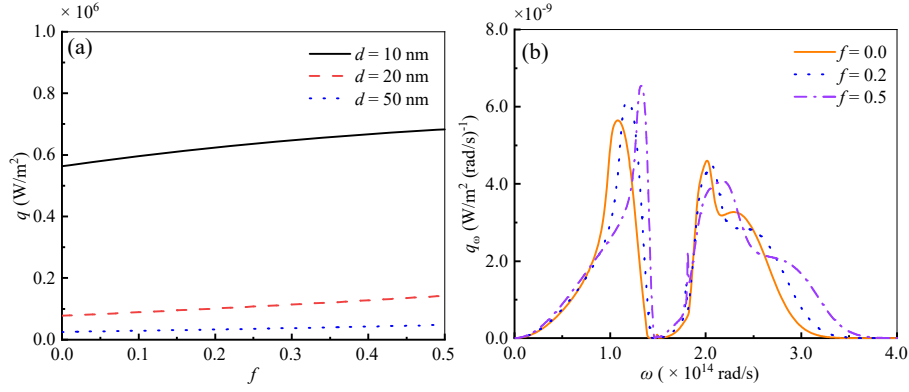


图 5 (a) 不同真空间隙 d 下的热通量 q 与体积填充比 f 的关系；(b) 真空间隙 $d = 10$ nm 处的光谱辐射热通量。

石墨烯被广泛用于 NFRHT 研究的一个关键优势是可以通过改变其化学势来调节传热。在图 6(a)中，我们讨论了对于不同的石墨烯化学势，热通量随着真空间隙 d 的变化。化学势值分别为 0.2 eV、0.4 eV、0.6 eV 和 0.8 eV。其他参数设置为 $f = 0.5$ ， $\delta = 20$ nm， $N = 10$ 。从图中可以看出，当石墨烯化学势较小时，多层结构具有更多的辐射热通量，尤其是在小真空间隙下。当 $\mu = 0.2$ eV 时，在真空间隙 $d = 10$ nm 处，热通量可以达到最大值 6.58×10^5 W/m²，这是 $\mu = 0.8$ eV 情况下的 5.41 倍。但是，在 $\mu = 0$ eV 的近红外区域，带间跃迁占主导地位，并且石墨烯在感兴趣的波长范围内不支持 SPPs，导致在 $\mu = 0$ eV 时热值较低。因此，可以推断存在一个最大化热通量的最佳化学势 $\mu_{\max}$ 。图 6(b)绘制了辐射热通量随着石墨烯化学势的变化，体积填充率分别为 $f = 0.0$ 、 $f = 0.1$ 、 $f = 0.2$ 和 $f = 0.5$ 。石墨烯化学势的范围设定为 0 eV-1 eV。从图 6(b)可以看出，随着石墨烯化学势的增加，辐射热通量先增加，达到最大值后减少。对于 $f = 0.5$ 的情况，最佳石墨烯化学势的值为 0.11 eV，热通量此时达到最大值 $q = 9.49 \times 10^5$ W/m²。此外，当石墨烯化学势的数值较大时，不同体积填充分数下的辐射热通量差异不明显。在图 7 中，我们分别绘制了 $\mu = 0.2$ eV、 $\mu = 0.4$ eV、 $\mu = 0.6$ eV 和 $\mu = 0.8$ eV 时的光子隧穿概率图，其中层数被设定为 $N = 20$ 。随着 μ 的增加，石墨烯支持的 SPPs 扩展到更宽的频率范围，但向小波矢量移动，导致辐射传热大幅减少。

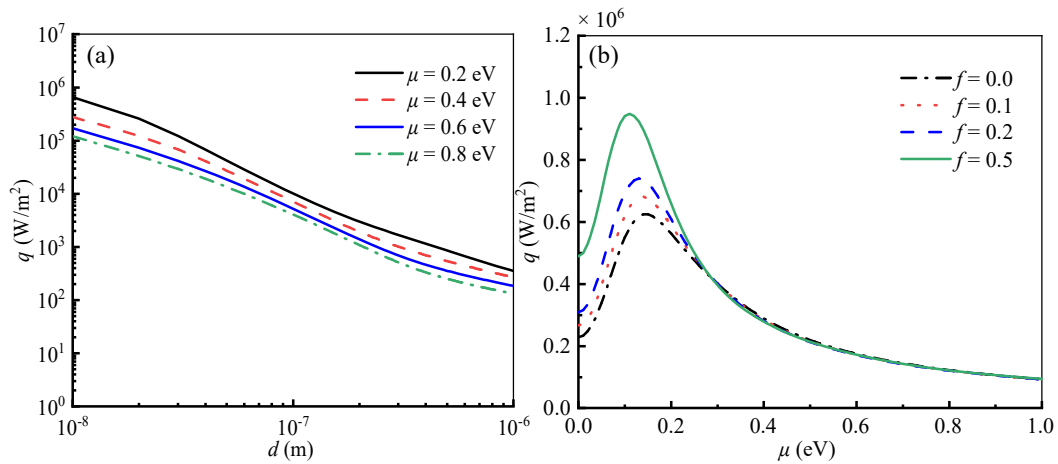


图 6 (a) 不同石墨烯化学势 μ 下的辐射热通量 q 与真空间隙 d 的关系；(b) 不同体积填充率 f 下的辐射热通量 q 与石墨烯化学势 μ 的关系。

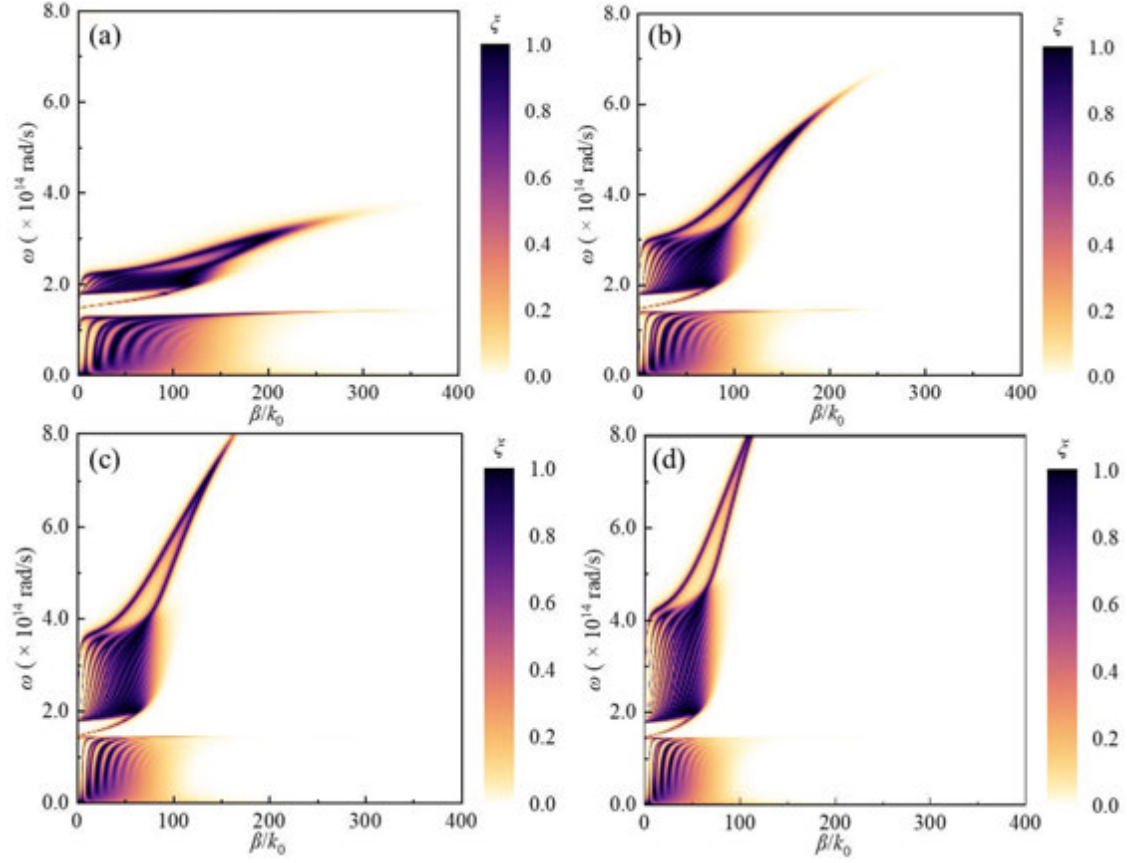


图 7 具有不同层数的结构之间的光子隧穿概率：(a) $\mu = 0.2$ eV; (b) $\mu = 0.4$ eV; (c) $\mu = 0.6$ eV; (d) $\mu = 0.8$ eV.

图 8 绘制了在不同层数 N 下辐射热通量随多孔 SiC 厚度 δ 的变化曲线。其他参数设定为 $\mu = 0.2$ eV, $N = 10$, $d = 10$ nm。对于多层结构, 随着厚度的增加, 热通量先增大后减小, 直至趋于稳定。虽然峰值不明显, 但 $N = 1$ 时的辐射热通量也遵循这一趋势。根据上述分析, 层数越多的结构在较宽的波矢量范围内产生的光子隧穿概率越高, 这意味着在相同厚度下可以激发更大的热通量。在当层数 $N = 50$ 时, 辐射热通量在 $\delta = 17$ nm 时取最大值 7.0×10^5 W/m²。而在 $N = 1$ 的情况下最大值仅为 4.84×10^5 W/m²。相比之下, 多层结构产生的热通量是单层结构的 1.45 倍。对于本文提出的周期性多层结构, 热辐射增强主要来自多孔 SiC 支撑的 SPPs 和 HPhPs 以及石墨烯激发的 SPPs。多孔 SiC 的厚度 δ 是影响 SPhPs 和 HPhPs 的重要因素。当多孔 SiC 厚度较薄时, 由多孔 SiC 激发的表面激元与 SPPs 之间的耦合效应不明显, 限制了传热的增强。但随着多孔碳化硅厚度的增加, 热通量显著增强。这是因为厚的多孔 SiC 更容易激发 SPPs 和 HPhPs。强表面波耦合增强了光子隧穿概率, 导致热通量增大。如前所述, 当多孔 SiC 厚度达到一定值时, 除了第一层石墨烯支撑的 SPPs 外, 其余层的贡献可以忽略不计。此时, 多层结构趋于成为被石墨烯覆盖的半无限结构, 因此热通量趋向于固定值。石墨烯覆盖的半无限多孔碳化硅曲线也绘制在图 8 中。可以看出, 随着厚度的增加, 其余曲线逐渐接近于它。

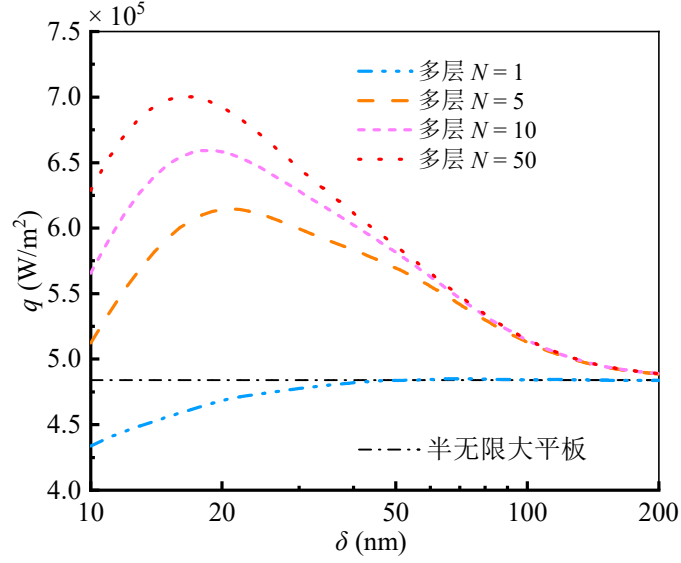


图 8 不同层数 N 下的热通量 q 与多孔 SiC 厚度 δ 的关系.

3 结论

综上所述, 我们研究了由石墨烯和多层 SiC 组成的两个周期性多层结构之间的 NFRHT。计算并比较了不同层数的多层结构之间的热通量。通过分析光子隧穿概率, 探讨了不同层数对 NFRHT 影响的物理机制。结果表明, 当层数 $N = 50$, 石墨烯化学势 $\mu = 0.2$ eV 时, 多层结构间的热通量可达 6.92×10^5 W/m², 是单层结构间热通量的 1.48 倍。此外, 由于多孔 SiC 可以支持更多种类的表面激元, 在真空间隙 $d = 10$ nm 处, 多层石墨烯/多孔 SiC 异质结构之间的热通量比覆盖了石墨烯的半无限 SiC 板之间的热通量增加了 17%。此外, 石墨烯的化学势也会影响 NFRHT。热通量随石墨烯化学势的增大而出现峰值, 这是由于存在一个最优化学势 $\mu_{\max}$, 使得 SPPs 与 HPhPs 和 SPhPs 的耦合达到最佳。最后讨论了多孔 SiC 厚度对 NFRHT 的影响。随着多孔 SiC 厚度的增加, SPhPs 和 HPhPs 更容易被激发, 但随着厚度的增加, 热通量趋于固定值。

参考文献

- [1] Polder D, Van Hove M. Theory of radiative heat transfer between closely spaced bodies. *Physical Review B*, 1971, 4: 3303-3314.
- [2] Joulain K, Mulet J P, Marquier F, et al. Surface electromagnetic waves thermally excited: radiative heat transfer, coherence properties and Casimir forces revisited in the near field. *Surface Science Report*, 2005, 57: 59-112.
- [3] Narayanaswamy A, Shen S, Chen G. Near-field radiative heat transfer between a sphere and a substrate. *Physical Review B*, 2008, 78: 115303.
- [4] Park K, Zhang Z M. Fundamentals and applications of near-field radiative energy transfer. *Frontiers in Heat and Mass Transfer*, 2013, 4: 013001.
- [5] Kim K, Song B, Fernández-Hurtado V, et al. Radiative heat transfer in the extreme near field. *Nature*, 2015, 528: 387-391.
- [6] Bernardi M P, Milovich D, Francoeur M. Radiative heat transfer exceeding the blackbody limit between macroscale planar surfaces separated by a nanosize vacuum gap. *Nature Communications*, 2016, 7: 12900.

- [7] Fiorino A, Thompson D, Zhu L, et al. Giant enhancement in radiative heat transfer in sub-30 nm gaps of plane parallel surfaces. *Nano Letters*, 2018,18: 3711–3715.
- [8] Zhang Y, Yi H L, Tan H P, et al. Giant resonant radiative heat transfer between nanoparticles. *Physical Review B*, 2019, 100: 134305.
- [9] He M J, Qi H, Ren Y T, et al. Magnetoplasmonic manipulation of nanoscale thermal radiation using twisted graphene gratings. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020,150: 119305.
- [10] Biehs S A, Messina R, Venkataram P S, et al. Near-field radiative heat transfer in many-body systems. *Review of Modern Physics*, 2021, 93: 025009.
- [11] Tokunaga T, Jarzembki A, Shiga T, et al. Extreme near-field heat transfer between gold surfaces. *Physics Review B*, 2021, 104: 125404.
- [12] Liu R Y, Zhou C L, Zhang Y, et al. Near-field radiative heat transfer in hyperbolic materials. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2022, 4: 032002.
- [13] Song J, Han J, Choi M, et al. Modeling and experiments of near-field thermophotovoltaic conversion: a review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 238: 111556.
- [14] Wang B, Zhang J H, Li C Y. An intermediate modulator enhanced the near-field thermal radiation of semiconductor vanadium dioxide. *Results in Physics*, 2022, 33: 105199.
- [15] Li X H, Wang T B, Yu T B, et al. Near-field radiative heat transfer in the three-body system made of porous silicon carbide. *European Physical Journal B*, 2022, 95: 140.
- [16] Shen W, Xiao J Y, Wang Y, et al. Intermediate-band-assisted near-field thermophotovoltaic devices with InAs, GaSb, and Si based absorbers. *Journal of Applied Physics*, 2020, 128: 035105.
- [17] Wang R Q, Lu J C, Jiang J H. Moderate-temperature near-field thermophotovoltaic systems with thin-film InSb cells. *Chinese Physics Letters*, 2021, 38: 024201.
- [18] Mittapally R, Lee B, Zhu L X, et al. Near-field thermophotovoltaics for efficient heat to electricity conversion at high power density. *Nature Communications*, 2021, 12: 4364.
- [19] De Wilde Y, Formanek F, Carminati R, et al. Thermal radiation scanning tunnelling microscopy. *Nature*, 2006, 444: 740-743.
- [20] Kittel A, Wischnath U F, Welker J, et al. Near-field thermal imaging of nanostructured surfaces. *Applied Physics Letters*, 2008, 93: 193109.
- [21] Kittel A, Müller-Hirsch W, Parisi J, et al. Near-field heat transfer in a scanning thermal microscope. *Physical Review Letters*, 2005, 95: 224301.
- [22] Zhu L X, Fiorino A, Thompson D, et al. Near-field photonic cooling through control of the chemical potential of photons. *Nature*, 2019, 566: 239-244.
- [23] Buddhiraju S, Li W, Fan S H. Photonic refrigeration from time-modulated thermal emission. *Physical Review Letters*, 2020, 124: 077402.
- [24] Kubytskyi V, Biehs S A, Ben-Abdallah P. Radiative bistability and thermal memory. *Physical Review Letters*, 2014, 113: 074301.
- [25] Zheng Z H, Liu X L, Wang A, et al. Graphene-assisted near-field radiative thermal rectifier based on phase transition of vanadium dioxide (VO₂). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 109: 63-72.
- [26] Zhang Y, Zhou C L, Yi H L, et al. Radiative thermal diode mediated by nonreciprocal graphene plasmon waveguides. *Physical Review Applied*, 2020, 13: 034021.

- [27] Landrieux S, Ben-Abdallah P, Messina R. Graphene-based enhancement of near-field radiative-heat-transfer rectification. *Applied Physics Letters*, 2020, 120: 143502.
- [28] Shen S, Narayanaswamy A, Chen G. Surface phonon polaritons mediated energy transfer between nanoscale gaps. *Nano Letters*, 2009, 9: 2909-2913.
- [29] Francoeur M, Mengüç M P, Vaillon R. Spectral tuning of near-field radiative heat flux between two thin silicon carbide films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43: 075501.
- [30] Song B, Ganjeh Y, Sadat S, et al. Enhancement of near-field radiative heat transfer using polar dielectric thin films. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10: 253-258.
- [31] Rousseau E, Laroche M, Greffet J J. Radiative heat transfer at nanoscale mediated by surface plasmons for highly doped silicon. *Applied Physics Letters*, 2009, 95: 231913.
- [32] Basu S, Lee B J, Zhang Z M. Near-field radiation calculated with an improved dielectric function model for doped silicon. *Journal of Heat Transfer*, 2010, 132: 023302.
- [33] Kralik T, Hanzelka P, Zobac M, et al. Strong near-field enhancement of radiative heat transfer between metallic surfaces. *Physical Review Letters*, 2012, 109: 224302.
- [34] Archambault A, Teperik T V, Marquier F, et al. Surface plasmon Fourier optics. *Physical Review B*, 2009, 79: 195414.
- [35] Zhang J H, Liu H T, Zhang K H, et al. Radiative heat transfer between multilayer hyperbolic materials in both near-field and far-field. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2023, 202: 123714.
- [36] Liu X L, Xuan Y M. Super-Planckian thermal radiation enabled by hyperbolic surface phonon polaritons. *Science China Technological Sciences*, 2016, 59: 1680-1686.
- [37] Wu X H, Su C S, Shi K Z, et al. Coupling between hyperbolic phonon polaritons excited in two ultrathin hexagonal boron nitride sheets. *Engineering Science*, 2022, 19: 273-278.
- [38] Salihoglu H, Xu X F. Near-field radiative heat transfer enhancement using natural hyperbolic material. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2019, 222-223: 115-121.
- [39] Wu X H, Fu C J, Zhang Z M. Near-field radiative heat transfer between two α -MoO₃ biaxial crystals. *Journal of Heat Transfer*, 2020, 142: 072802.
- [40] Lim M, Lee S S, Lee B J. Near-field thermal radiation between graphene-covered doped silicon plates. *Optics Express*, 2013, 21: 22173-22185.
- [41] Hong X J, Li J W, Wang T B, et al. Near-field radiative heat transfer between graphene-covered hyperbolic metamaterials. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2018, 57: 045001.
- [42] Shi K Z, Bao F L, He N, et al. Near-field heat transfer between graphene-Si grating heterostructures with multiple magnetic-polaritons coupling. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 134: 1119-1126.
- [43] Ju G F, Wang T B, Zhang D J, et al. Cooling scheme of black phosphorus-based structures via near-field radiative heat transfer. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2021, 263: 107543.
- [44] Zhou C L, Zhang Y, Torbatian Z, et al. Photon tunneling reconstitution in black phosphorus/hBN heterostructure. *Physical Review Materials*, 2022, 6: 075201.
- [45] Liu X L, Zhang R Z, Zhang Z M. Near-perfect photon tunneling by hybridizing graphene plasmons and hyperbolic modes. *ACS Photonics*, 2014, 1: 785-789.

- [46] Wang A, Zheng Z H, Xuan Y M. Near-field radiative thermal control with graphene covered on different materials. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2016, 180: 117-125.
- [47] Zhao B, Zhang Z M. Enhanced photon tunneling by surface plasmon–phonon polaritons in graphene/hBN heterostructures. *Journal of Heat Transfer*, 2017, 139: 022701.
- [48] Song J L, Chen L, Jin L, et al. hBN-based enhancement and regulation of radiative heat transfer between two monolayer graphene sheets. *Applied Physics Letters*, 2022, 121: 171104.
- [49] Zhao B, Guizal B, Zhang Z M, et al. Near-field heat transfer between graphene/hBN multilayers. *Physics Review B*, 2017, 95: 245437.
- [50] Zhang Y, Wang C H, Yi H L, et al. Multiple surface plasmon polaritons mediated near-field radiative heat transfer between graphene/vacuum multilayers. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018, 221: 138-146.
- [51] Zhang J H, Yang B, Shi K Z, et al. Polariton hybridization phenomena on near-field radiative heat transfer in periodic graphene/ α -MoO₃ cells. *Nanophotonics*, 2023, 12: 1833-1846.
- [52] Biehs S A, Tschikin M, Ben-Abdallah P. Hyperbolic metamaterials as an analog of a blackbody in the near field. *Physics Review Letters*, 2019, 109: 104301.
- [53] Biehs S A, Ben-Abdallah P, Rosa F S S, et al. Nanoscale heat flux between nanoporous materials. *Optics Express*, 2011, 19: A1088-A1103.
- [54] Zhong L Y, Zhao Q M, Wang T B, et al. Near-field radiative heat transfer between graphene/silicon carbide multilayers. *Journal of Heat Transfer*, 2018, 140: 072701.
- [55] Basu S, Wang L P. Near-field radiative heat transfer between doped silicon nanowire arrays. *Applied Physics Letters*, 2013, 102: 053101.
- [56] Liu B A, Shen S. Broadband near-field radiative thermal emitter/absorber based on hyperbolic metamaterials: direct numerical simulation by the Wiener chaos expansion method. *Physics Review B*, 2013, 87: 115403.
- [57] Liu X L, Zhang R Z, Zhang Z M. Near-field radiative heat transfer with doped-silicon nanostructured metamaterials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 73: 389-398.
- [58] Messina R, Ben-Abdallah P, Guizal B, et al. Graphene-based amplification and tuning of near-field radiative heat transfer between dissimilar polar materials. *Physics Review B*, 2017, 96: 045402.
- [59] Palik E D. *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press, New York, 1998.
- [60] Yang Y, Wang L P. Electrically-controlled near-field radiative thermal modulator made of graphene-coated silicon carbide plates. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 197: 68-75.

基于分子动力学方法的纳米通道内毛细流动下的沸腾传热机理研究

孟胜男^{1,2}, 龚晗^{2,3}, 马晓腾^{2*}, 崔峥^{1,2**}

(¹ 山东大学, 高等技术研究院, 济南, 250061)

(² 山东高等技术研究院, 热科学研究中心, 济南, 250100)

(³ 山东大学, 热科学与工程研究中心, 济南, 250061)

(*Tel: 0531-88797111, Email: xiaoteng.ma@iat.cn)

(**Tel: 0531-88399000, Email: zhengc@sdu.edu.cn)

摘要: 在高热流密度电子器件散热领域, 被动式微通道散热技术具有高稳定性和低能耗的优势, 并且通道中的液体相变行为带来了极高的传热效率。为了探究毛细微通道内的相变传热机理, 本文利用分子动力学方法从微观角度探究了液体在纳米通道内毛细流动下的气泡动力学行为及其影响机制。研究发现, 较高的加热温度会加快气泡成核和生长。在相同的加热温度下, 随着润湿性的增强, 通道内液体从纯流动现象, 到发生核态沸腾, 乃至出现“烧干”现象。通过量化分析发现润湿性的增强有利于气泡的成核和生长, 并且提高了传热性能, 但其对液体流动造成了先促进后抑制的非线性影响。此外, 发现在一定范围内气泡的产生会大大的增强传热效率。本研究对于完善纳米通道内毛细流动改下的被动式相变传热机理具有重要意义。

关键词: 气泡成核, 毛细流动, 润湿性, 纳米通道, 分子动力学

0 前言

随着电子器件的功率密度不断增加, 散热问题正成为制约高功率器件和系统正常运行的重大挑战^[1, 2]。针对电子器件面临的高热流密度问题, 提出有效和可持续的冷却策略非常重要。冷却技术主要分为主动式散热技术和被动式散热技术。相较于主动式散热技术, 基于毛细驱动的被动式微通道散热技术具有自发性、结构简单、散热能力强等优点^[3], 同时毛细微通道内的相变行为带来了极高的传热效率, 是影响散热器性能的一个主要因素。因此, 研究毛细驱动下的气泡成核机理及其影响机制, 对提高被动式毛细微通道散热性能具有重大意义。

考虑到时间尺寸和空间尺寸, 分子动力学被广泛的应用到对气泡成核机理的研究中。其中, 润湿性是影响气泡动力学行为和传热效率的一个重要因素, 近年来, 许多学者研究了疏水、亲水以及复合润湿性表面对于池沸腾的影响机理。Chen 等^[4]采用分子动力学模拟方法研究了表面润湿性对光滑表面快速沸腾和气泡成核的影响, 发现强亲水表面和弱亲水表面均快速发生沸腾, 而疏水表面则没有。Bai 等^[5]通过液体分子在铜基底表面势能的三维分析来解读润湿性、势能和纳米尺度沸腾之间的联系。结果表明, 润湿性的提高能够大大的增强传热效率和临界热流密度。Zhou 等^[6]定义了能量系数以表征固-液

相互作用强度，并系统的研究了固-液相互作用强度对液氩在超亲水铜表面核态沸腾的影响。结果表明，在纳米尺度上，即使是超亲水表面，增强固-液相互作用强度仍然可以显著提高表面传热效果。Deng 等^[7]设计了六种具有不同亲水/疏水模式的双亲性表面，用于研究复合润湿性对于沸腾行为的影响。结果表明，亲水/疏水模式相比于单润湿性具有更高的传热性能。

然而，目前对受限纳米通道内沸腾行为研究相对较少。Nagayama 等人^[8]研究了纳米通道内液体无流动时的气泡成核现象，发现气泡成核行为与固-液界面相互作用密切相关。在亲水表面中，气泡会均匀的出现在本体液体中，而疏水表面不会形成气泡。She 等^[9]研究了铂通道内无流动时液氩气泡的形成特性，比较了不同氩气密度下以及不同润湿性表面下的气泡生成行为，发现氩气密度的轻微改变也会很大程度上影响气泡的生成，并随着亲水作用的减弱，气泡尺寸也会逐渐变小。

综上所述，当前关于表面润湿性对沸腾传热的微纳尺度研究大多都局限于池沸腾或者无流动的纳米通道中。但是在基于毛细驱动的微通道中，润湿性不仅影响表面传热性能，也会影响毛细流动性能^[10]，两方面的影响将导致特殊的相变传热机制。本文利用分子动力学方法对纳米通道中毛细流动下的气泡动力学行为进行了研究，并通过改变能量系数探究了壁面润湿性对通道内沸腾相变传热特性的影响，比较了不同通道内液体的流动性能以及传热性能，并从能量角度揭示表面润湿性对于毛细流动下沸腾传热的微观影响机理。

1 模型与方法

为了研究氩原子在纳米通道内毛细流动下沸腾传热过程，研究中构建如图 1 所示的物理模型。模拟盒子大小为 $317(x) \times 2080(y) \times 85(z)$ Å，其中，通道宽为 $90(x) \times 625(y) \times 85(z)$ Å，通道底部设置一深 80 Å 液池。为降低因原子蒸发而造成上方压力升高，在通道上方连接一足够大的空腔，并且空腔最上部 $317(x) \times 1000(y) \times 85(z)$ Å³ 区域设为冷凝区。黄色区域为恒温加热壁面，长度为 100 Å，其余蓝色区域为绝热壁面，红色区域为氩原子，初始时刻通道内的液体高度为 430 Å。本文选取氩作为工作流体，壁面原子采用铜，均按照面心立方晶格排列，流体氩原子晶格常数为 5.738 Å，壁面铜原子晶格常数取 3.615 Å。 x 、 z 方向采用周期性边界条件， y 方向采用固定边界条件。

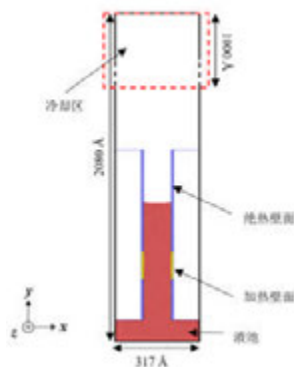


图 1. 物理模型

原子间作用式采用 Lennard-Jones 势函数^[11]，公式如下

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

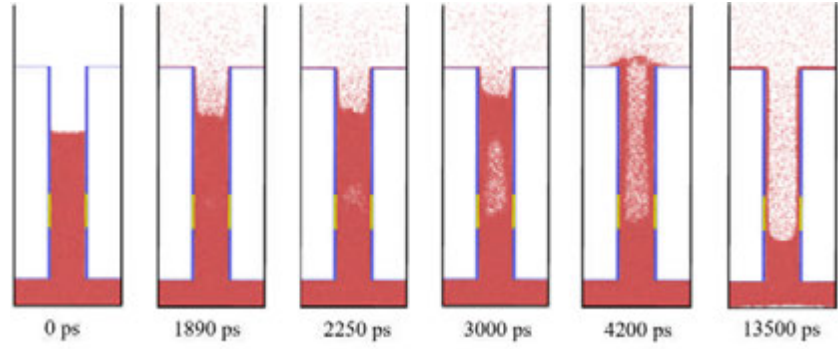
其中, r_{ij} 为两原子间的距离, ϵ 和 σ 分别为 LJ 作用势的能量参数和长度参数。对于氩原子和铜原子, $\epsilon_{Ar} = 0.01031$ eV, $\sigma_{Ar} = 3.400$ Å, $\epsilon_{Cu} = 0.40960$ eV, $\sigma_{Cu} = 2.340$ Å。在本文中, 模拟加热温度对通道内核态沸腾的影响时, $\sigma_{Cu-Ar} = 2.870$ Å, $\epsilon_{Cu-Ar} = 0.06499$ eV。在模拟润湿性的影响时, $\sigma_{Cu-Ar} = 2.870$ Å, 并通过 $\epsilon_{Cu-Ar} = c \times \epsilon_{Ar}$ 确定 ϵ_{Cu-Ar} 的值, 其中 c 为定义的能量系数, 用来表征壁面润湿性程度, 能量系数越大, 壁面越亲水。根据文献[12]可知, $c = 0.3$ 时为疏水表面, c 值在 0.3~0.6 之间为亲水表面, $c > 0.6$ 时为超亲水表面。

本研究中采用 LAMMPS 软件进行模拟, 所有模拟的截止半径均为 3σ , 时间步长 3 fs。每个原子的位置和速度由标准 Velocity-Verlet 算法更新。整个系统在能量最小化之后, 纳米通道内液体的分子动力学模拟主要分为两个阶段: 弛豫阶段和非平衡模拟阶段。首先整个系统的温度通过 Langevin 控制器被控制在 86 K, 并在正则系综下进行弛豫, 使系统达到平衡状态, 整个弛豫过程持续 1.2 ns。在此期间防止液体流动, 在通道内液膜上方设置反射壁。随后移除对液体的温度控制, 撤掉液膜上部的反射壁, 并使加热壁面温度升到 150 K, 采用速度标定法控制液池内的液体温度为 86 K。同时利用速度标定法使冷却区温度保持 86 K, 以收集蒸发的原子, 减小压力, 并在微正则系综中进行了 15 ns 的非平衡模拟。值得注意的是, 撤掉反射壁后, 通道内液体迅速形成稳定接触角, 在毛细力的驱动下流动, 不会影响本文后续的研究。在非平衡阶段, 每 20000 个时间步输出一次模拟数据, 每 1000 步输出一次轨迹文件, 并通过开放的可视化软件 OVITO 对原子轨迹进行可视化。

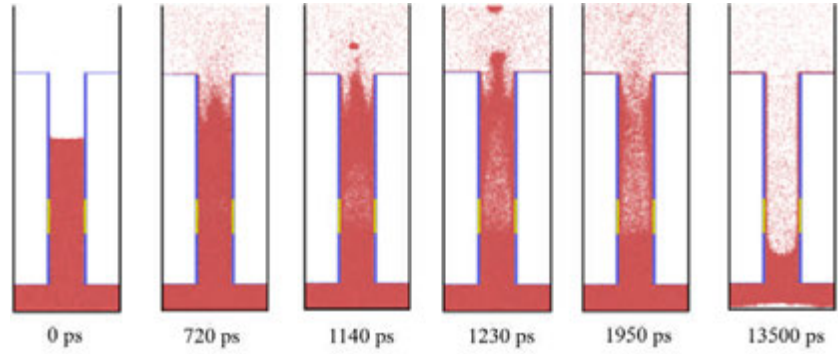
2 结果与讨论

2.1 加热温度对通道内气泡动力学行为的影响

为全面掌握模拟时间内通道内的气泡行为, 在加热壁面温度为 150 K 和 200 K 的工况中, 分别选取了比较具有代表性的模拟快照, 如图 2 所示。当液体膨胀到一定程度时, 在加热壁面附近区域产生大量气相点, 随后融为气泡。约 3000 ps, 气泡由于通道尺寸较小径向生长受限, 只轴向生长, 直至上方液体被挤压脱离主体, 气泡破裂。由于气泡内的压力要大于系统的毛细压力, 所以在气泡生长过程中毛细流动现象不明显。气泡破裂后, 新的自由液面缓慢降低, 并随着液池内的液体原子在毛细力的驱动下流入通道中补充液体, 最后保持在平衡位置。相较于壁面温度为 150 K 时的工况, 在壁面温度为 200 K 的工况下, 液体原子蒸发速度更快, 并且气泡成核时间更早, 气泡生长速率更快, 蒸发沸腾更为剧烈。值得注意的是, 在加热过程中, 接连不断的中部液团被两侧的蒸汽原子拥簇着上升, 产生明显的蒸汽夹带现象。并且气泡初始成核位置和速度不同, 大量气相点快速形成大片汽相区域, 开始爆炸沸腾。



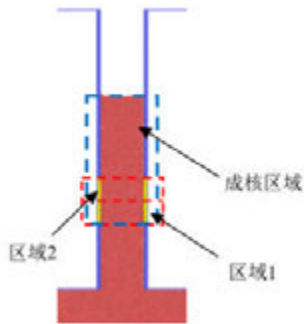
(a) 150 K



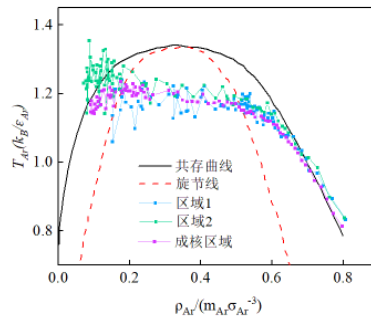
(b) 200 K

图 2. 两种加热温度下通道内沸腾过程快照图

通过图 2(a)可以发现，气泡总是在加热壁面附近靠上区域生长，而在气泡破裂后，加热壁面附近靠下区域的液体才开始汽化。为了更深入的研究纳米尺度下气泡的成核机制，计算了三个区域内（计算区域划分如图 3(a)所示）氩原子的无量纲温度和无量纲密度，并与共存曲线和旋节线^[13]进行比较，如图 3(b)所示。区域 2 中热力学状态点迅速从左侧聚集到右侧，到达膜态沸腾状态，而区域 1 中状态点大多位于共存曲线与旋节线之间，直到约 3240 ps 时才初始成核，并且此时成核区域内液体已经接近膜态沸腾。这是由于虽然在未出现成核现象时，区域 1 内液体的无量纲温度与区域 2 状态点相近，但是区域 1 内的无量纲密度变化不大，大部分时间仍保持在较高水平，故而区域 1 内的液体参与成核较晚。



(a) 计算区域图示



(b) 150 K 时的热力学状态点和相图

图 3. 150 K 时热力学状态点和相图以及计算区域图示

根据图 2 分别绘制了两种加热温度下在初始阶段、气泡初始成核、气泡生长、气泡破裂以及后期发展阶段所对应的 5 个时刻在 x 方向的氩密度分布，如图 4 所示。两种工况下的密度分布图的变化趋势和大体形状相同。气泡产生后的阶段， x 方向的密度线中间区域下凹，并且斜率不断增加，同时低密度区占比也越来越大。但在 200 K 的工况下，曲线走势略有不同，首先，低密度区域在气泡生长期间迅速扩张，气泡生长期间低密度区域占比达到 78%，这体现了 200 K 时出现爆炸沸腾现象。其次，可以观察到曲线中间区域略有突起，在膨胀阶段尤其明显，这也解释了过大热流密度下，通道中心区域由于蒸汽夹带现象导致液团被两侧蒸发原子夹带到空腔中，并且 200 K 工况下在相对应的气泡初始成核时刻、以及气泡生长期间的密度较大。

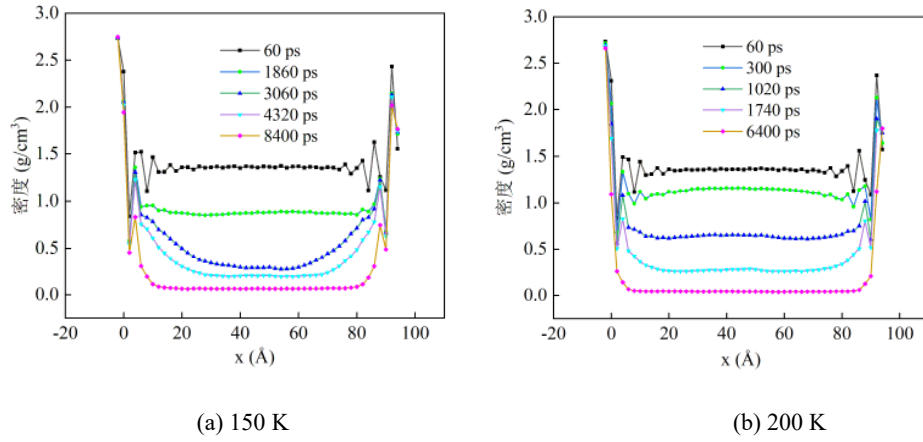
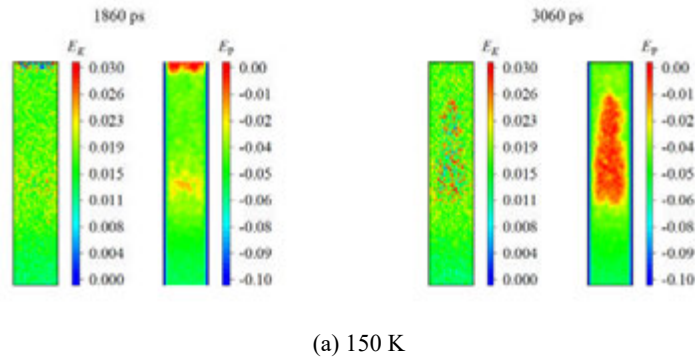
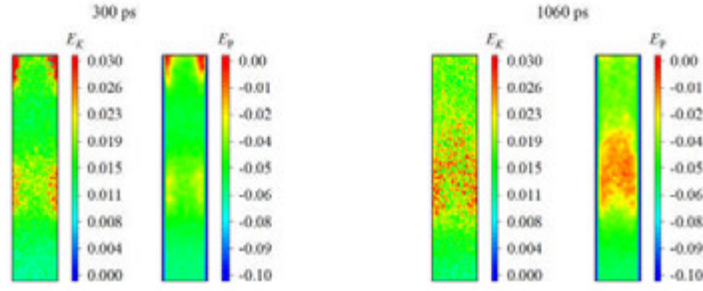


图 4. 在不同加热温度下 x 方向密度分布图

氩原子吸收热量会导致原子动能和势能的增加，当一组液体原子的平均动能超过它们的平均势能时（即总能大于零），会发生气泡成核现象。图 5 是两种加热温度工况下气泡初始成核、生长阶段对应时刻的动能和势能云图。从图 5(a)与图 5(b)可以看出，气泡刚生成时，200 K 工况下高动能和势能区集中在靠近壁面两侧的区域，而 150 K 工况中间区域的动能和势能较大，这是两种温度成核位置不同的原因。同时 200 K 工况对应更快的动能和势能增速，故而气泡的生长速率要大。值得注意的是，200 K 工况下，成核区域具有较高的动能和较低的势能，故而导致在气泡生长期间具有较大的密度。



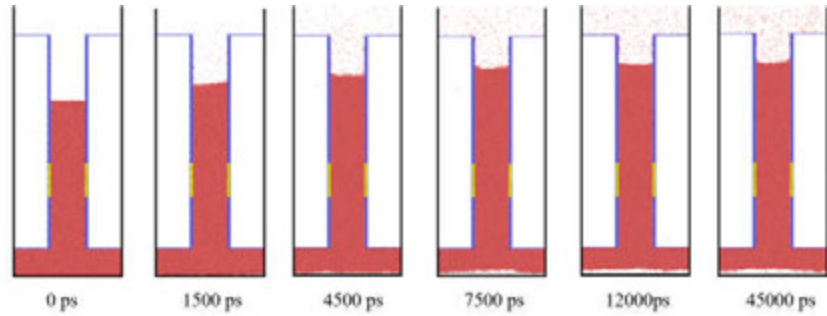


(b) 200 K

图 5. 150 K 和 200 K 工况下气泡初始成核以及生长时刻的势能和动能云图

2.2 壁面润湿性对气泡行为的影响

壁面润湿性对毛细流动和表面传热都具有重要的影响，在这双重作用下，其对毛细微通道内毛细流动下的沸腾特性的影响更加显著。在 150 K 加热温度下，分别选取 $c = 0.3$ 、 0.4 、 0.8 、 1 、 2 、 5 进行液氦在纳米通道内毛细流动下的沸腾过程的分子动力学模拟。图 6 为 $c = 0.4$ 、 $c = 0.8$ 、 $c = 1$ ，以及 $c = 2$ 工况下通道内液氦沸腾现象的快照图。 $c = 0.3$ ， $c = 0.4$ 时，通道内未产生气泡，但 $c = 0.4$ 时有流动现象（如图 6(a)所示）。当 $c = 0.8$ ，先发生了流动现象，等液体溢出通道停止流动后，加热壁面附近区域才出现成核现象（如图 6(b)所示）。随着液体的爬升和蒸发，观察到液池内液体原子数量逐渐减少，并有少量蒸汽原子充斥在剩余空间中。此外文献[12]中用于模拟毛细流动现象的模型设置与本研究类似，在模拟过程中，毛细爬升高度与时间的平方根保持正比关系，证明了液池内剩余空间的存在不会影响到毛细流动过程。而 $c = 1$ 时，流体在流动的同时气泡也在生长（如图 6(c)所示）。当 $c = 2$ 时，通道内短时间内快速产生了气泡，并抑制了毛细流动（如图 6(d)所示）。 $c = 5$ 时气泡生长情况与图 2(a)相似，后期出现“烧干”现象。



(a) $c = 0.4$

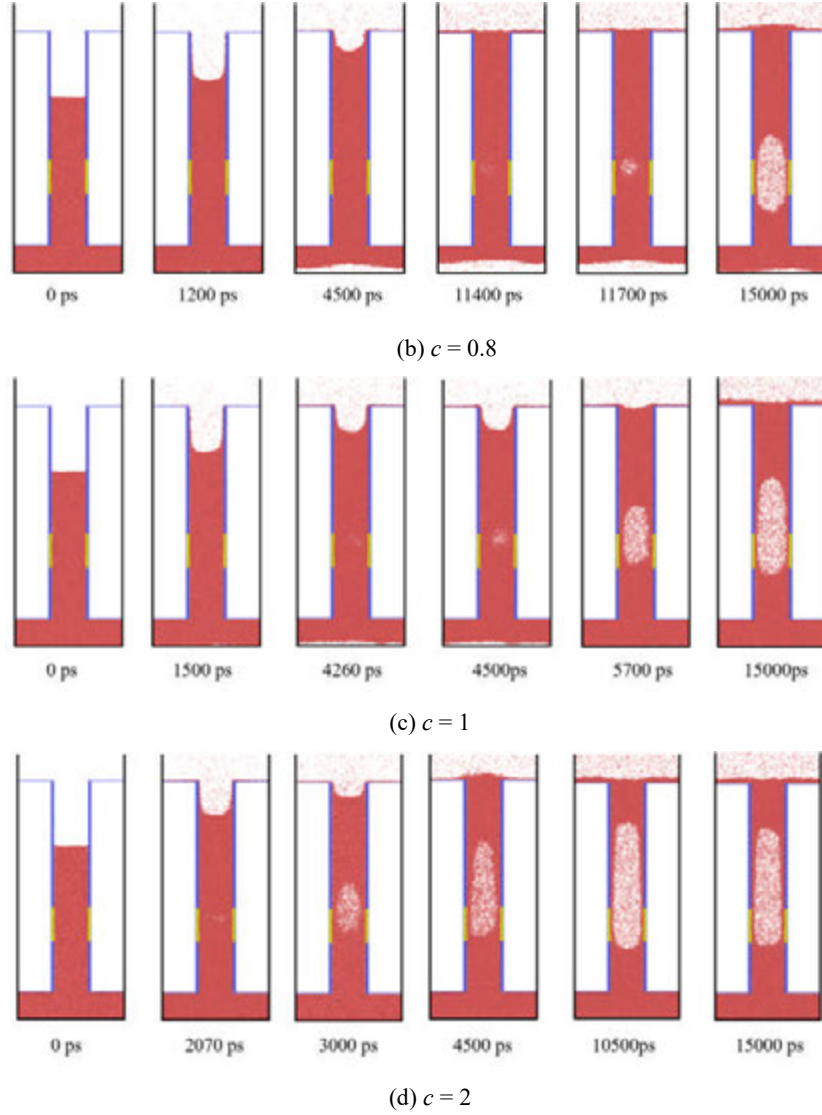


图 6. 不同润湿性下通道内沸腾行为的快照

将模拟域划分尺寸为 $2 \text{ \AA} (x) \times 3 \text{ \AA} (y) \times 80 \text{ \AA} (z)$ 的小单元，并计算每个单元中氩原子的总能。根据文献 [14]，将总能大于 0 eV 的视为气相区域，相反视为液体区域。气泡体积定义为所有气相区域体积的总和。不同润湿性工况下，气泡体积随模拟时间的变化如图 7 所示。气泡体积变化趋势一致，气泡成核后，经历一个过度期后，以一定速率快速增长，此时气泡进入快速生长阶段，当液体溢出通道时，气泡增长变缓，并逐渐趋于稳定。随着润湿性的增强，气泡成核时间越早，快速增长期越长，增长速率越快，稳定时气泡的体积越大。

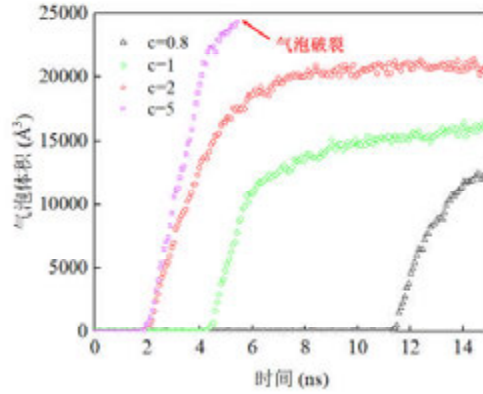
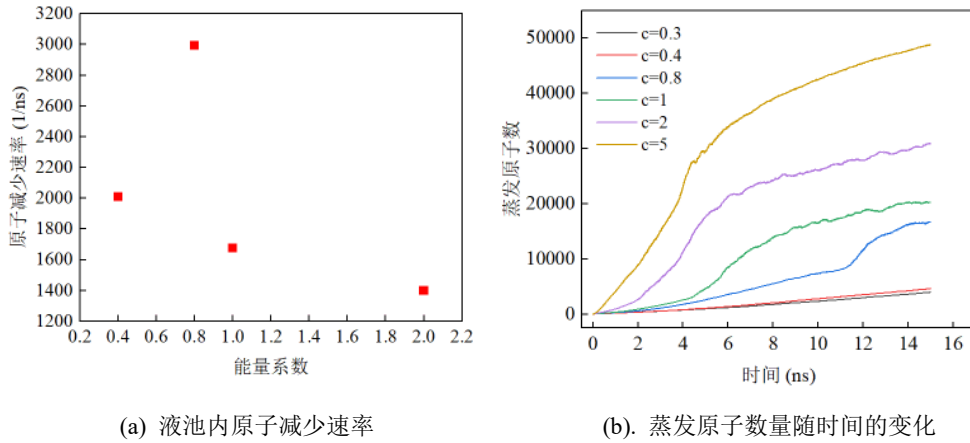


图 7. 气泡体积随时间的变化

2.3 通道内液体流动特性和传热特性分析

为了更好的比较不同润湿性下通道内液体的流动性能,选取液体成核前,液池内原子减少的平均速率作为评判标准,如图 8(a)所示。随着能量系数的增大,速率呈现先增大再减小的趋势,反映了毛细通道内毛细流动速率并不是随着润湿性增强而无限增强的,过高的润湿性,将会抑制其流动。图 8(b)为蒸发原子数量随时间的变化图。在气泡成核前,随着壁面亲水程度的增强,蒸发速度增快,具有更多的蒸发原子,表明亲水性表面具有更高的表面传热性能。与图 7 对照后发现,在气泡快速生长阶段,蒸发速率迅速增快,与未发生沸腾时期相比, $c = 0.8$ 、 $c = 1$ 、 $c = 2$ 和 $c = 5$ 工况下,液体原子的蒸发速度分别提高了 375.5%、238.6%、182.4%和 62.9%。这是沸腾相变会大大增强传热的有力证据。



(a) 液池内原子减少速率

(b). 蒸发原子数量随时间的变化

图 8. 不同工况下液池内原子数量减少速率和蒸发原子数量随时间的变化

图 9 为汽化区域内的平均温度和密度随时间的变化图。曲线的变化趋势与图 8(b)类似。从图中可以看出润湿性的增强加快了温度上升速率以及密度下降速率,同时刻强润湿性工况下液体具有较高的温度以及较低的密度。进一步对比质量密度和温度图可以发现,在前期膨胀阶段,当 $c = 2$ 和 $c = 5$ 时,密度下降和温度上升速率较快,但是气泡成核后对温度曲线斜率仅有轻微的影响。

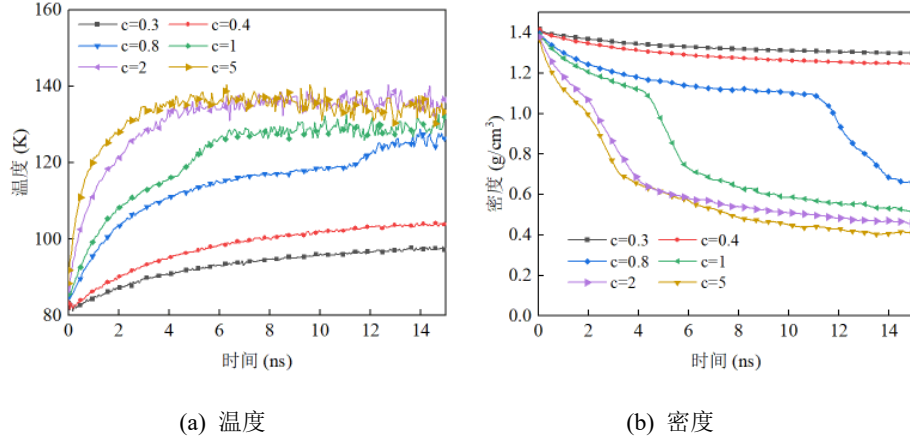


图 9. 不同工况下温度和密度随时间的变化

为了更深入的探讨润湿性对沸腾传热的影响机理，从能量角度来分析润湿性对相变行为的影响。图 10 为在成核区域内的动能、势能变化图。随着能量系数的增大，液体的能量越大，增长的速度也越快。当 $c=2$ 和 $c=5$ 时，可以明显的观察成核后势能速率有明显的提高，但动能增长速率并没有明显的提升。

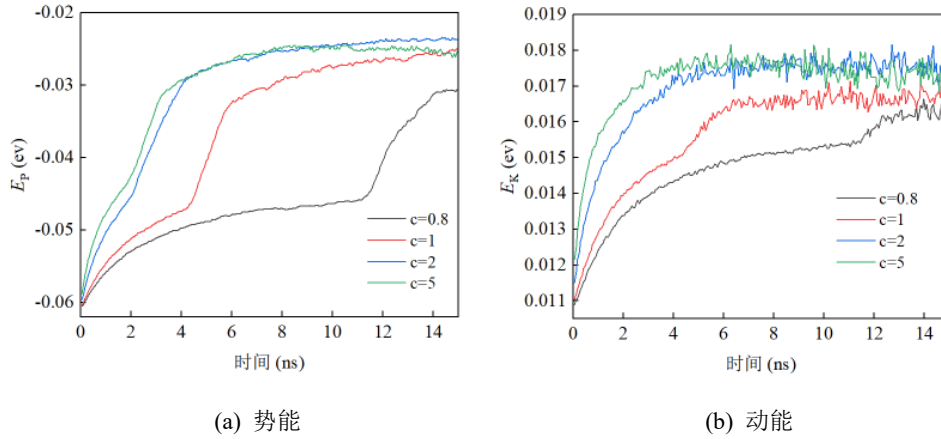


图 10. 不同工况下势能和动能随时间的变化图

3 结论

本文采用分子动力学模拟方法，研究了在纳米通道内液氩毛细流动下的沸腾传热机理，分析了加热温度和壁面润湿性对气泡成核现象以及流动性能和传热性能的影响，主要结论如下：

1. 通道内气泡成核后短时间内径向生长受限，只轴向生长，直至破裂。高加热温度下沸腾行为更加剧烈，并且气泡生长过程中具有较高的温度和密度分布。
2. 在相同的加热温度下，随着润湿性的增强，通道内液体从纯流动现象，到发生核态沸腾，乃至出现“烧干”现象，并导致更早的初始成核时间以及更快的气泡生长速率。壁面亲水程度的增强会提高传热性能，但会先促进后抑制液体的流动。气泡的产生会大大增强固-液之间的传热效率。
3. 通过成核区域温度、密度、势能和动能的量化分析发现，强亲水作用有助于温度、

动能和势能的增加以及密度的降低。此外，原子吸收的能量更多用于增加动能，而气泡的产生对于势能的增强效果更加的明显。

参考文献

- [1] R. Wen, X. Ma, Y.-C. Lee, R. Yang, Liquid-Vapor Phase-Change Heat Transfer on Functionalized Nanowired Surfaces and Beyond, *Joule* 2 (2018) 2307-2347.
- [2] R. van Erp, R. Soleimanzadeh, L. Nela, G. Kampitsis, E. Matioli, Co-designing electronics with microfluidics for more sustainable cooling, *Nature* 585 (2020) 211-216.
- [3] R. Fu, H. Zhang, X. Hu, Y. Yan, W. Zhou, Effect of the hotter groove on the capillary flow enhancement with nanofluids in a microgrooves wick, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 127 (2021)
- [4] Y. Chen, Y. Zou, B. Yu, D. Sun, X. Chen, Effects of Surface Wettability on Rapid Boiling and Bubble Nucleation: A Molecular Dynamics Study, *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering* 22 (2018) 198-212.
- [5] P. Bai, L. Zhou, X. Huang, X. Du, Molecular Insight into Bubble Nucleation on the Surface with Wettability Transition at Controlled Temperatures, *Langmuir* 37 (2021) 8765-8775.
- [6] W. Zhou, D. Han, G. Xia, Maximal enhancement of nanoscale boiling heat transfer on superhydrophilic surfaces by improving solid-liquid interactions: Insights from molecular dynamics, *Applied Surface Science* 591 (2022)
- [7] W. Deng, S. Ahmad, H. Liu, J. Chen, J. Zhao, Improving boiling heat transfer with hydrophilic/hydrophobic patterned flat surface: A molecular dynamics study, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 182 (2022)
- [8] G. Nagayama, T. Tsuruta, P. Cheng, Molecular dynamics simulation on bubble formation in a nanochannel, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49 (2006) 4437-4443.
- [9] X. She, T. A. Shedd, B. Lindeman, Y. Yin, X. Zhang, Bubble formation on solid surface with a cavity based on molecular dynamics simulation, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 95 (2016) 278-287.
- [10] M. R. Stukan, P. Ligneul, J. P. Crawshaw, E. S. Boek, Spontaneous imbibition in nanopores of different roughness and wettability, *Langmuir* 26 (2010) 13342-52.
- [11] J. L. Tsai, J. F. Tu, Characterizing mechanical properties of graphite using molecular dynamics simulation, *Mater. Des.* 31 (2010) 194-199.
- [12] L. Zhang, Z. Cui, Q. Cao, S. Liang, Y. Liu, X. Ma, Molecular dynamics study of spontaneous capillary flow and heat transfer in nanochannels, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 137 (2022)
- [13] M. Thol, G. Rutkai, A. Köster, R. Lustig, R. Span, J. Vrabec, Equation of State for the Lennard-Jones Fluid, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 45 (2016)
- [14] Y.-J. Chen, B. Yu, Y. Zou, B.-N. Chen, W.-Q. Tao, Molecular dynamics studies of bubble nucleation on a grooved substrate, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 158 (2020)

微纳界面及多层结构导热的声子波动模型

刘彬, 王沫然*

热科学与动力工程教育部重点实验室, 清华大学, 北京 100084

*Email: mrwang@tsinghua.edu.cn

摘要: 随着电子器件面积/体积比的上升以及异质界面密度的大幅提高, 界面、表面传递效应凸显, 异质界面处的界面热阻严重限制了其热量传递, 界面导热问题被广泛关注。本文提出了描述单一界面以及多界面体系内声子散射以及导热的波动模型, 并给出入射角度、频率和模式相关的声子透射谱。结果表明声子相干热传输是多种波动效应, 即干涉、隧穿以及局域振动相互作用的结果。进一步引入非相干声子, 验证了经典的超晶格最小热导率现象。

关键词: 界面导热, 超晶格, 声子输运, 相干热输运, 波动效应

0 前言

电子设备在国民经济和军事国防领域中发挥着不可或缺的关键核心和支撑作用。随着半导体技术的发展, 由高功率密度引起的热效应成为大功率集成电路小型化的主要瓶颈^[1-3]。在多为堆叠结构的电子器件散热过程中, 界面问题起到了重要作用。半导体和绝缘体内的主要热载流子为声子, 声子在界面的微观散射机制决定了异质结构界面的热输运^[4,5]。先前实验和模拟工作已验证了界面处键合强度^[6]、中间层^[7,8]、原子混合^[9,10]、粗糙度^[11-14]等因素以及界面两侧材料的声学 and 声子态密度失配如何影响界面导热^[4,5]。其中, 界面的原子混合或粗糙度不仅可以直接影响界面的热流传输能力, 也可以改变声子在界面的散射机制^[15]。因此, 更深入地理解声子-界面散射特性, 对于控制电子设备的热流和提高其能量效率十分重要。

同时, 还需要重视多界面热效应的叠加作用, 因为声子在多层结构中的热传输机制往往比单一界面更为复杂。以 GaN 功率器件为例, 其高功率密度导致结处存在高热流密度, 从而导致器件性能下降, 其实际功率密度仅达到理论值的八分之一。目前最有前景的解决方案是采用金刚石衬底辅助散热。然而, GaN/金刚石技术的难点在于二者的直接结合, GaN 与金刚石的热膨胀系数相差较大, 而且金刚石沉积过程中的氢活性基团对 GaN 会有显著的腐蚀作用。为了保护 GaN 并解决热失配问题, 通常需要引入过渡层。然而, 引入过渡层会增加界面热阻, 从而降低金刚石衬底的散热效果。诸如 GaN/过渡层/金刚石三层结构的界面导热问题众多, 并对半导体器件的发展具有显著影响, 对这类结构中的声子热传输过程进行建模, 以及温度、过渡层尺寸和沉积层表面粗糙度等影响因素的定性分析仍待解决。

此外, 以超晶格结构为例的多层纳米结构是验证和理解声子相干和非相干热输运的理想系统^[16,17]。从声子的准粒子(非相干)角度看, 材料的热导率主要由比热、声子群

速度和声子平均自由程这三个因素来决定。然而，声子作为晶体内格波或弹性波的量子化，同样具有波动（相干）的特性。相干声子在经过多个界面散射后仍保持相位连续，在高温下中高频声子大量激发，这些声子更容易被界面或杂质散射而失去相位相关性^[18, 19]，因此相干热输运通常在低温下被观察到^[20]。此外，随着多层结构总长度的增加，即使低频声子的相干性也可能在材料边界的长程作用中被破坏^[21, 22]。相干热输运，以及由于退相干机制引起的非相干输运转变，仍有待深入地理解，这在理论和实验研究中都被广泛关注^[23-25]。弹性动力学理论被广泛用于声学超材料中声波或声学声子的波动效应的直接描述^[25, 26]，包括干涉效应^[27]、隧穿效应^[28-30]以及局域振动^[31-34]等。然而，基于波动描述的热声子界面散射过程的数学物理模型仍有待开发。

本文在弹性动力学的理论框架内描述热声子在界面的散射机制以及热输运过程，建立声子波动模型。从波动角度对界面热效应进行解释和分析，对界面热导进行数值计算。并在该模型的基础上讨论粗糙度对声子散射以及界面热输运的影响，以及模型对温度和界面类型的适用范围。此外，利用层内合成波和传递矩阵法将单一界面模型扩展到多界面结构，数值计算超晶格的声子透射谱，解释相干热输运中存在的干涉、隧穿以及局域振动等波动效应，并引入声子非相干效应验证超晶格的最小热导率现象。

1 单一界面导热的声子波动模型

1.1 “声子波”在界面的散射

弹性波在异质结构交界面处的传播及变化规律是弹性动力学研究的重要内容之一，广泛应用于声学 and 地震学等领域^[35, 36]。这里我们考虑界面两侧介质为均匀且各向同性的，假设介质内部各波为简谐波，由扰动激发引起的纵波（压力波，P波）和横波（剪切波，S波，包括两个振动方向互相垂直的SV和SH波）分别以不同的速度 v_L 和 v_S 独立地传播，它们是弹性动力学中最基本的波，如图1所示。假定界面两侧的弹性体分别充满两个半空间，认为波已产生且远离波源，波源的影响可以忽略。因此，我们可以使用波动方程的平面波解，并可通过平面简谐波的叠加描述后续复杂结构内的波动和多次反射和透射过程。

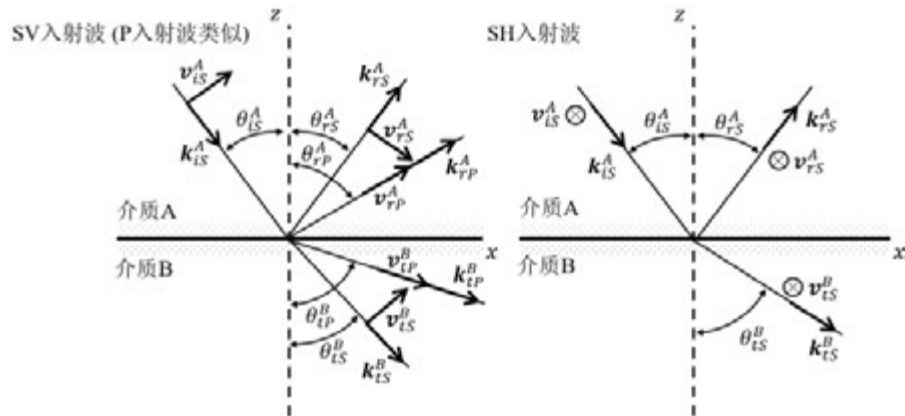


图1 P、SV 和 SH 入射波在两弹性半无限空间分界面的反射和透射过程示意图。 $\mathbf{v}$ 和 $\mathbf{k}$ 分别代表波速和波矢，上标代表波所处介质，下标中第一个字母*i*，*r*和*t*分别代表入射、反射和折射波，第二个字母代

表波型

在弹性性质不连续的交界面处，若入射波非垂直入射且振动方向位于传播平面内，则界面附近的微体元受力情况与介质内部不同，导致微体元既发生胀缩形变也发生剪切形变。两种扰动分别以速度 v_p 和 v_s 在两种介质内各自沿不同方向传播开去，即形成反射和透射的 P 波和 SV 波，在交界面处 P 和 SV 两种独立传播的波通过边界条件相互耦合，这种现象通常被称为波型转换或模式转换，是固体中弹性波的一个重要特征。只有承认这种情况，界面处应力和位移连续性边界条件才能严格满足，该现象也可通过能量守恒或对称性的观点进行解释。由于 SH 波的偏振与传播方向不在同一平面，不存在与 P 波和 SV 波的耦合和波型的转换，因而只产生图 1 中所示的 SH 反射和透射波。

上述声子-界面散射问题是关于入射波的波动方程的边值问题，界面边界条件决定波动方程解的具体形式。我们认为相邻的两种介质在交界面处是密接的，这意味着在波面应力下，两种介质不会沿界面发生破裂、剥离及滑动等现象，从而波的位移和应力的法向和切向分量在跨越交界面时应为连续的。以相速度 v 沿单位传播矢量 $\mathbf{p}$ 的方向传播的简谐平面波的波动方程可表示为：

$$\mathbf{u} = A \mathbf{d} \exp[ik(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} - vt)] \quad (1)$$

式中， $\mathbf{u}$ 为位移， A 为振幅， $\mathbf{d}$ 为定义振动方向的单位矢量。若 $\mathbf{d} = \pm \mathbf{p}$ ，为压力波（P 波）， $v = v_p$ ；对于剪切波（S 波）， $\mathbf{d} \cdot \mathbf{p} = 0$ ， $v = v_s$ 。将式（1）代入胡克定律可得到应力张量的分量（使用求和约定）^[37]：

$$s_{lm} = [\lambda \delta_{lm}(d_j p_j) + \mu(d_l p_m + d_m p_l)] ik A \exp[ik(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} - vt)] \quad (2)$$

介质 A 和 B 的弹性参数通过其密度（ ρ^B 和 ρ^A ）和拉梅常数（ μ^A ， λ^A 和 μ^B ， λ^B ）表示。各向同性介质的弹性常数只有两个是独立的，除拉梅常数外，也可使用其他弹性常数。当入射波为 P 波时，界面的应力和位移连续性边界条件可通过下列矩阵形式给出：

$$\begin{bmatrix} -\sin\theta_{rP} & -\cos\theta_{rS} & \sin\theta_{tP} & -\cos\theta_{tS} \\ \cos\theta_{rP} & -\sin\theta_{rS} & \cos\theta_{tP} & \sin\theta_{tS} \\ \sin 2\theta_{rP} & \frac{v_P^A \cos 2\theta_{rS}}{v_S^A} & \frac{\mu^B v_P^A \sin 2\theta_{tP}}{\mu^A v_P^B} & -\frac{\mu^B v_P^A \cos 2\theta_{tS}}{\mu^A v_S^B} \\ \frac{(v_P^A)^2 \cos 2\theta_{rS}}{-(v_S^A)^2} & \frac{v_P^A \sin 2\theta_{rS}}{v_S^A} & \frac{\mu^B v_P^A v_P^B \cos 2\theta_{tS}}{\mu^A (v_S^B)^2} & \frac{\mu^B v_P^A \sin 2\theta_{tS}}{\mu^A v_S^B} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{rP} \\ A_{rS} \\ A_{tP} \\ A_{tS} \end{bmatrix} = A_{iP} \begin{bmatrix} \sin\theta_{iP} \\ \cos\theta_{iP} \\ \sin 2\theta_{iP} \\ \frac{v_P^2 \cos 2\theta_{rS}}{v_S^2} \end{bmatrix} \quad (3)$$

对于 SV 波，我们有：

$$\begin{bmatrix} -\sin\theta_{rP} & -\cos\theta_{rS} & \sin\theta_{tP} & -\cos\theta_{tS} \\ \cos\theta_{rP} & -\sin\theta_{rS} & \cos\theta_{tP} & \sin\theta_{tS} \\ \frac{v_S^A}{v_P^A} \sin 2\theta_{rP} & \cos 2\theta_{rS} & \frac{\mu^B v_S^A \sin 2\theta_{tP}}{\mu^A v_P^B} & \frac{\mu^B v_S^A \cos 2\theta_{tS}}{-\mu^A v_S^B} \\ \frac{\lambda^A + 2\mu^A \cos^2 \theta_{rP}}{-\mu^A v_P^A / v_S^A} & \sin 2\theta_{rS} & \frac{\lambda^B + 2\mu^B \cos^2 \theta_{tP}}{\mu^A v_P^B / v_S^A} & \frac{\mu^B v_S^A \sin 2\theta_{tS}}{\mu^A v_S^B} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{rP} \\ A_{rS} \\ A_{tP} \\ A_{tS} \end{bmatrix} = A_{iS} \begin{bmatrix} -\cos\theta_{iS} \\ \sin\theta_{iS} \\ -\cos 2\theta_{iS} \\ \sin 2\theta_{iS} \end{bmatrix} \quad (4)$$

以及不存在模式转换的 SH 波，可通过 2×2 矩阵表示边界条件：

$$\begin{bmatrix} 1 & -1 \\ \cos\theta_{is} & \frac{\mu^B v_S^A \cos\theta_{ts}}{\mu^A v_S^B} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{rs} \\ A_{ts} \end{bmatrix} = A_{is} \begin{bmatrix} -1 \\ \cos\theta_{is} \end{bmatrix} \quad (5)$$

各生成波（折射和透射）的角度 θ_j 与入射角之间的关系通过斯涅尔定律确定：

$$k_j \sin\theta_j = C \quad (6)$$

式中 C 为常数。利用关系式（6）可求解式（3）–（5），得到 P, SV, SH 波三种入射情况下，如图 1 中所示的各个反射、透射波与入射波的振幅比 A_j/A_0 ，通常定义为波位移的反射和透射系数。弹性波在介质内传播时，介质的微体元由于在各自的平衡位置附近振动而具有动能，波动会引起微体元的形变而产生弹性势能。波的传播会伴随能量的传输，因而存在能流。弹性波的能流密度矢量 η_j 为单位时间内沿波的传播方向流过单位面积的能量，也称为乌莫夫-坡印廷矢量：

$$\eta_j = \frac{1}{2} \rho \omega^2 v_{g,j} A_j^2 \quad (7)$$

其中， ω 和 $v_{g,j}$ 分别为对应波的角频率和群速度，在界面产生反射和透射波的过程中，伴随着对应反射和透射能流的形成。反射和透射波的能流密度与入射波能流密度在界面法线方向分量之比为能流反射和透射系数，也称为反射率和透射率，与振幅比相区分。根据式（3）–（5）求解得到的振幅比 A_j/A_0 以及公式（7）可确定 P, SV 和 SH 三种入射波在界面的能流透射率：

$$\alpha_{SH} = \frac{\rho^B v_{g,S}^B \cos\theta_{ts}}{\rho^A v_{g,S}^A \cos\theta_{is}} \left(\frac{A_{ts}}{A_{is}} \right)^2 \quad (8)$$

$$\alpha_{SV} = \frac{\rho^B v_{g,S}^B \cos\theta_{ts}}{\rho^A v_{g,S}^A \cos\theta_{is}} \left(\frac{A_{ts}}{A_{is}} \right)^2 + \frac{\rho^B v_{g,P}^B \cos\theta_{tp}}{\rho^A v_{g,S}^A \cos\theta_{is}} \left(\frac{A_{tp}}{A_{is}} \right)^2 \quad (9)$$

$$\alpha_P = \frac{\rho^B v_{g,S}^B \cos\theta_{ts}}{\rho^A v_{g,P}^A \cos\theta_{ip}} \left(\frac{A_{ts}}{A_{ip}} \right)^2 + \frac{\rho^B v_{g,P}^B \cos\theta_{tp}}{\rho^A v_{g,P}^A \cos\theta_{ip}} \left(\frac{A_{tp}}{A_{ip}} \right)^2 \quad (10)$$

1.2 声子透射谱及界面热导

界面热导可通过 Landauer 公式确定 [5, 38]，通过对全部入射声子的透射能量求和可得到界面热导 G ：

$$G = \frac{1}{2} \sum_j \int_0^{\omega_c} \int_0^{\pi/2} \hbar \omega v_{g,j} \alpha_j D_j \frac{\partial f}{\partial T} \cos\theta_i \sin\theta_i d\theta_i d\omega \quad (11)$$

式中， ω_c 为截止频率， $\hbar$ 为约化普朗克常数， ω 为声子频率， α_j 为对应振动模的能流透射率， D_j 为声子态密度， f 为玻色-爱因斯坦分布。晶体内的原子振动以格波的形式传播，格波和一般连续介质波具有波的共同特征，但也存在不同特点。

公式（1）中，连续介质波中 $\mathbf{r}$ 可表示空间中任意一点，而在格波的解中只取格点的位置。因此格波与连续介质波的一个重要区别在于波矢 k 的含义，把 k 改变一个 $2\pi/a$ 的整数倍（ a 为晶格常数），所有原子的振动模式完全相同。此外，热声子的波长远小于宏

观物体内部传播的弹性波甚至与材料的晶格常数相当，严格来说并不符合连续性假定，需要考虑物体的真实原子结构。而经典弹性波由于其波长远大于晶格常数，其波速仅依赖于介质密度、拉美系数等参数，而与波的频率无关，为非频散波。弹性动力学在界面热传输计算的应用中需采用频散波，传播速度应具有频率相关性，并且根据格波的色散关系引入截止频率。为了引入声子波的色散关系及考虑界面边界条件的频率相关性，在各项同性假设条件下，我们通过四阶多项式

$$\omega_j = \sum_{m=1}^4 a_{j,m} k^m \quad (12)$$

来拟合[100]方向的纵向和横向声学声子的色散曲线 $\omega(k)$ ，所考虑波的频率和波矢限制在第一布里渊区。计算忽略群速度较低的光学声子对热传输的贡献。本文将引入上述限制条件的，具有格波或声子特性的波统称为声子波。所需的拟合色散曲线可通过实验测量或第一性原理计算获得。我们熟知的波的频散是指初始扰动的每一简谐成分都以不同的速度前进，从而初始波形在行进中发生了变化，扰动将分散成一些波列的现象。简谐波的速度即相位传播的速度，即相速度 v_p ；由简谐波叠加而成的波其合成振幅的传播速度为群速度 v_g ，二者可通过色散关系得到： $v_p = \omega/k, v_g = \partial\omega/\partial k$ 。将 v_p 和 v_g 代入界面连续性方程（3）–（5）可得到频散波的频率相关的界面边界条件，求解可得到入射角和频率相关的振幅比以及能流透射率 $\alpha_j(\theta_i, \omega)$ 。利用式（11）可得到界面热导^[37]。图2为Al/Si界面的界面热导的声子波动模型计算值，以及与其他模型^[39, 40]和实验值^[41]的对比。

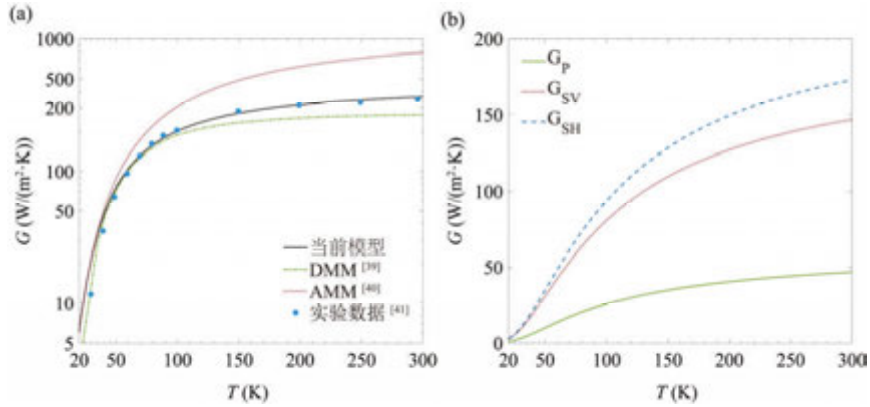


图2 （a）Al/Si界面的界面热导的声子波动模型、DMM^[39]和AMM^[40]模型计算值以及实验测量值^[41]；（b）声子波动模型中，P、SV和SH三种振动模对Al/Si界面热导的贡献值

结果表明，P、SV和SH三种振动模对界面热传输的贡献存在较大差异，界面热导计算中广泛采用的声失配模型（AMM）和扩散失配模型（DMM）未考虑严格的应力位移连续性条件以及波型转换，可能是导致二者计算结果在高温下偏离实验结果的主要原因。另外，DMM假设声子在界面处发生完全漫散射并且同频率声子的透射率相同，忽

略了入射角度对透射率的影响。值得注意的是，图 2（a）中的实验结果为原子级光滑界面的界面热导测量值，而界面粗糙度是影响界面热导的重要因素。即使上述声子波动模型得到了与实验值较为吻合的结果，但该模型使用了和 AMM 相同的镜面散射假设，若界面粗糙度大于所考虑的格波或声子波的波长，镜面散射假设将不再成立，需要对其偏差及适用性进一步分析。我们在先前的工作中，在声子-界面模型中引入了基尔霍夫近似以及粗糙界面的统计描述，定量分析了粗糙度对界面热导的影响^[42]，结果表明亚纳米级粗糙度对界面热导的影响可忽略不计。当粗糙度超过几纳米后，界面热导会迅速偏离理想光滑界面的计算值，此时必须考虑粗糙度的影响。此外，在弹性介质交界面附近可能存在沿界面传播的斯通利面波，其存在取决于两侧介质的特性（密度和波速）。斯通利面波的存在可能是导致界面振动模式以及局域振动的原因之一^[43]。

2 声子波动模型在多层结构导热的扩展及应用

2.1 多界面声子波动模型的建立

对于多界面声子波动模型，我们考虑实际纳米超晶格热导率测量中的典型结构^[16]：超晶格（SL）生长在电介质基底，其顶部沉积有金属加热/探测层，如图 3 所示。假设各层介质是各向同性且均匀的，声子波的传播可通过弹性动力学理论描述，同样，我们需要考虑 P, SV 和 SH 三种振动模。在每层中，全部透射简谐波具有相同指数因子，可叠加为一个振幅待定的等效合成透射波。类似地，可将全部反射波合成为对应偏振的振幅待定的反射波。通过传递矩阵法将上节中单一界面的应力和位移连续性方程扩展到多界面层状超晶格结构，可确定所需透射波与入射波的振幅比，进而计算能量比，声子透射率以及系统的有效热导。

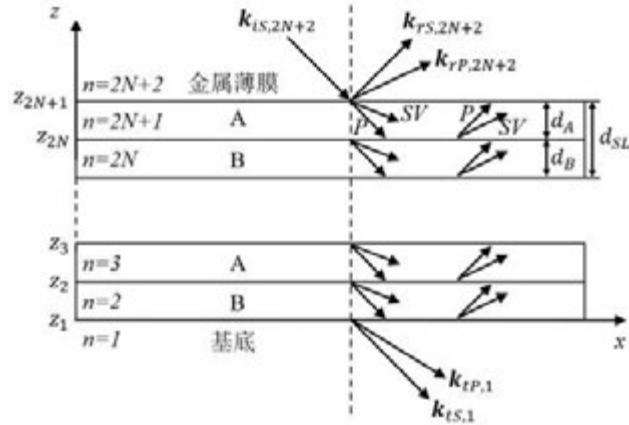


图 3 声子在金属薄膜/超晶格/基底结构内的传播过程示意图。超晶格由厚度分别为 d_A 和 d_B 的材料 A 和 B 交替组成，超晶格的周期厚度为 $d_{SL} = d_A + d_B$ ，系统内的界面由 $z = z_n$ 表示

以 SH 入射波为例，金属探测层 ($n = 2N + 2$)、超晶格内第 n 层 ($n = 2, 3, \dots, 2N + 1$) 以及基底 ($n = 1$) 内的合成透射和反射 SH 波的振幅，可分别通过列向量表示：

$$\mathbf{w}_{2N+2} = \begin{bmatrix} A_{iS,2N+2} \\ A_{rS,2N+2} \end{bmatrix}, \mathbf{w}_n = \begin{bmatrix} A_{tS,n} \\ A_{rS,n} \end{bmatrix}, \mathbf{w}_1 = \begin{bmatrix} A_{tS,1} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (13)$$

根据式 (1) 和式 (2) 可引入一个 2×2 系数矩阵:

$$\mathbf{H}_n(z) = \begin{bmatrix} e^{izk_{tS,n}\cos\theta_{tS,n}} & e^{-izk_{rS,n}\cos\theta_{rS,n}} \\ \mu_n k_{tS,n}\cos\theta_{tS,n} e^{izk_{tS,n}\cos\theta_{tS,n}} & -\mu_n k_{rS,n}\cos\theta_{rS,n} e^{-izk_{rS,n}\cos\theta_{rS,n}} \end{bmatrix} \quad (14)$$

层内各波的传播角度同样根据斯涅尔定律, 公式 (6) 确定。因此, 借助式 (13) 和 (14), 整个体系的多个界面的位移和应力连续性方程可表示为:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{2N+2}(z_{2N+1})\mathbf{w}_{2N+2} &= \mathbf{H}_{2N+1}(z_{2N+1})\mathbf{w}_{2N+1} \\ \mathbf{H}_{2N+1}(z_{2N})\mathbf{w}_{2N+1} &= \mathbf{H}_{2N}(z_{2N})\mathbf{w}_{2N} \\ &\vdots \\ \mathbf{H}_3(z_2)\mathbf{w}_3 &= \mathbf{H}_2(z_2)\mathbf{w}_2 \\ \mathbf{H}_2(z_1)\mathbf{w}_2 &= \mathbf{H}_1(z_1)\mathbf{w}_1 \end{aligned} \quad (15)$$

消除 $\mathbf{w}_{2N+1}$, $\mathbf{w}_{2N}$, ..., $\mathbf{w}_2$, 可得 $\mathbf{w}_1$ 与 $\mathbf{w}_{2N+2}$ 之间的关系式:

$$\mathbf{w}_1 = \mathbf{T}\mathbf{w}_{2N+2} \quad (16)$$

式中, $\mathbf{T} = [\mathbf{H}_1(z_1)]^{-1}\mathbf{H}_2(z_1)[\mathbf{H}_2(z_2)]^{-1}\mathbf{H}_3(z_2)\cdots[\mathbf{H}_{2N+1}(z_{2N+1})]^{-1}\mathbf{H}_{2N+2}(z_{2N+1})$ 为传递矩阵。求解方程 (16) 可得到体系的透射系数, 即振幅比 $A_{tS,1}/A_{iS,2N+2}$ 。通过式 (7) 计算各波的能量密度, 可确定 SH 入射波穿过体系的能流透射率, 即声子波透射率:

$$\alpha_{SH} = \frac{\rho_1 v_{g,S,1}\cos\theta_{tS,1}}{\rho_{2N+2} v_{g,S,2N+2}\cos\theta_{iS,2N+2}} \left(\frac{A_{tS,1}}{A_{iS,2N+2}} \right)^2 \quad (17)$$

同样, 我们可以得到 P 和 SV 入射波的能流透射率 α_P 和 α_{SV} [44]。与单一界面的声子波动模型类似, 声子波的频散和波动特性的频率相关性通过引入各层的各向同性的色散关系 $\omega(k)$ 描述。利用 Landauer 公式可得到体系的法向热导 G_{SL} , 并可进一步确定超晶格的法向热导率 κ_{SL} :

$$\kappa_{SL} = G_{SL} \cdot L_{SL} \quad (18)$$

式中, L_{SL} 为超晶格的总长度。

2.2 超晶格声子透射谱的数值计算

根据上述多界面声子波动模型, 我们计算了周期厚度 d_{SL} 固定为 10 nm 的一组 Si/Ge 超晶格的声子透射率, 如图 4 所示。声子的界面弹性散射过程的能流透射率 α_j 与温度无关, 因此, 声子波动模型中 α_j 只取决于入射角和入射频率。

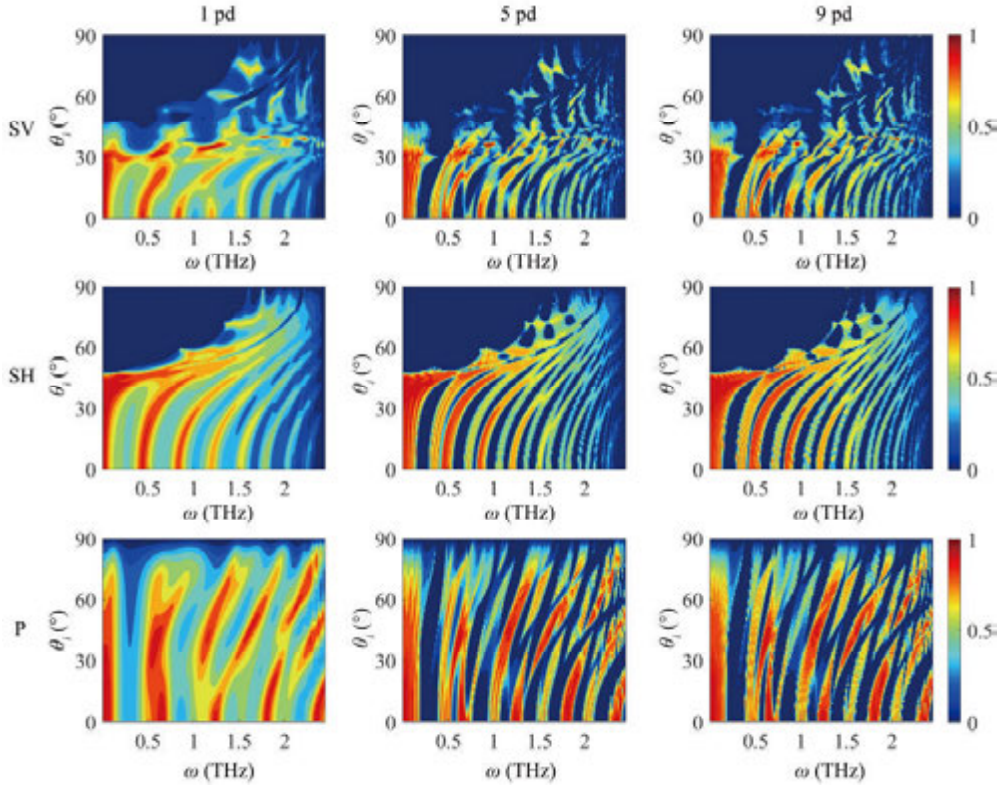


图4 周期数分别为1、5和9的Si/Ge超晶格的能流透射率 α_j 随声子波入射角 θ_i 和入射频率 ω 的变化，
Si/Ge超晶格的周期厚度 $d_{SL} = 10 \text{ nm}$

根据波的基本原理可知，当入射波从声密进入声疏介质时，界面处会发生全内反射。入射角超过临界角会出现另一种形式的局域振动，它是一种局限在表面附近的波，沿着表面方向传播，并且其振幅随着与垂直表面距离的增加而指数下降。对于我们所考虑的Si/Ge超晶格^[16]，由于入射介质（铝薄膜）中的纵波波速最高，入射P波在没有任何临界角的情况下透射过该系统。而在SV和SH波会产生临界角，如图4所示。由于层厚小于主导热运输的声子波的波长，在多层介质中会发生声子波的隧穿效应^[28-30]。对于入射角超过临界角的SV或SH波，在界面处生成的透射波会以面波的形式部分隧穿到下一层。另外，在图中能流透射率随入射频率的变化交替产生多个带隙，也证明了超晶格内声子的热运输过程存在干涉效应。并且，隧穿声子也会受到周期性结构的影响而产生干涉效应。声子的干涉效应以及全内反射引发的局域振动可以有效地抑制超晶格的热运输，而声子的隧穿可引起热运输的适度恢复。基于声子波动模型的声子微观散射机制表明多种波动过程参与了超晶格的声子相干热运输并发挥重要作用。

2.3 非相干声子的引入

然而，上述分析采用了谐波和相位连续假设，只能考虑声子相干热运输，无法捕捉声子的非相干（类粒子）行为。为了扩展该模型，我们引入了层内声子散射及界面漫散射机制。将声子分成两个独立的组：波动组和粒子组，并由系统和声子的特征尺寸区分

类波和类粒子声子。超晶格的特征长度为其周期厚度 d_{SL} ，而声子波的特征长度为决定其界面散射模式的声子波波长。类粒子声子的计算使用玻尔兹曼输运方程，各层内或薄膜热导率由 Holland-Callaway 模型确定^[45, 46]，而每个界面的界面热导通过第一节中的单一界面声子波动模型计算。在声子非相干传输极限下的超晶格的热导 G_{inc} 由下式给出：

$$\frac{1}{G_{inc}} = \frac{2}{G_K} + \frac{d_A}{\kappa_A} + \frac{d_B}{\kappa_B} \quad (19)$$

式中， G_K 为单一界面的界面热导， κ_A 和 κ_B 分别为材料 A 和 B 层内的热导率。综合考虑相干和非相干声子的贡献，可得到超晶格的有效热导：

$$G_{SL} = G_{coh}|_0^{\omega_{cr}} + G_{inc}|_{\omega_{cr}}^{\omega_{max}} \quad (20)$$

式中， ω_{cr} 为区分类波和类粒子声子的临界频率， $\omega_{cr} = 2\pi v_p/d_{SL}$ 。根据该模型，我们计算了总长度 $L_{SL} = 200$ nm 的 Si/Ge 超晶格的热导率 κ_{SL} 随其周期厚度 d_{SL} 的变化，如图 5 所示。

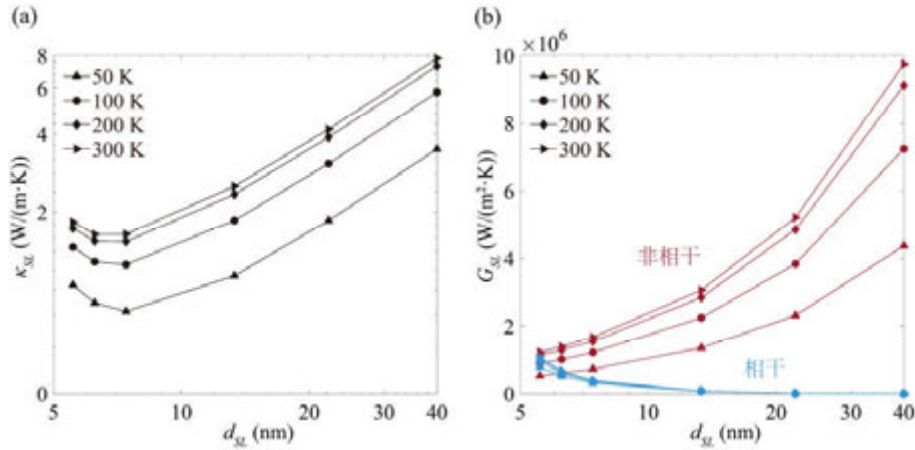


图 5 (a) 不同温度下总长度 $L_{SL} = 200$ nm 的 Si/Ge 超晶格的热导率 κ_{SL} 随周期厚度 d_{SL} 的变化；(b) 相干和非相干热运输对该 Si/Ge 超晶格的有效热导 G_{SL} 的贡献值

通过引入声子内部和界面散射，我们在图 5 中观察到，在声子相干和非相干运输的过渡区域，超晶格热导率出现最小值。该经典现象已在其他实验工作中被多次验证^[17, 47, 48]，而理解和量化热声子相干性是领域内一个长期的难题。声子波动模型的建立有助于对相干热调控微观机理的深入理解。

3 结 论

弹性动力学为微纳尺度热输运问题中的声子波动行为理解提供了有效的解决方案，具有对声子界面散射过程的简单数学描述，并可提供能流透射率的完整角度和频率谱。与原子级光滑界面的界面热导实验值的对比初步证明了弹性动力学理论框架下描述微观界面热传输问题的可行性。相比单一界面问题，更为复杂的层状结构的热传输在实际中有更广泛的应用。而多界面声子波动模型分析表明，相干热传输是多种波效应，即干涉、

隧道及局域振动之间相互作用的结果。并且通过引入层内声子散射和界面漫散射,可将声子波动模型拓展到相干与非相干热运输的过渡范围。虽然目前模型还缺乏对微观粒子的能量量子化的数学描述,仍需采用一定的近似方法。但相比量子计算和分子模拟,该模型可以有效处理大尺度的热运输问题,有望促进声子相干热运输在电子器件热管理及热电材料中的应用。

参考文献

- [1] Cahill D G, Ford W K, Goodson K E, et al. Nanoscale thermal transport [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(2): 793--818
- [2] Cahill D G, Braun P V, Chen G, et al. Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012 [J]. *Applied Physics Reviews*, 2014, 1(1): 011305
- [3] Memik S O. Heat management in integrated circuits: on-chip and system-level monitoring and cooling [M]. Institution of Engineering and Technology, 2016
- [4] Swartz E T, Pohl R O. Thermal boundary resistance [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1989, 61(3): 605--68
- [5] Chen J, Xu X, Zhou J, et al. Interfacial thermal resistance: Past, present, and future [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2022, 94(2): 025002
- [6] Losego M D, Grady M E, Sottos N R, et al. Effects of chemical bonding on heat transport across interfaces [J]. *Nature Materials*, 2012, 11(6): 502--6
- [7] Zhan T, Oda K, Ma S, et al. Effect of Thermal Boundary Resistance between the Interconnect Metal and Dielectric Interlayer on Temperature Increase of Interconnects in Deeply Scaled VLSI [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(19): 22347--56
- [8] Li X, Park W, Wang Y, et al. Reducing interfacial thermal resistance between metal and dielectric materials by a metal interlayer [J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 125(4): 045302
- [9] Song Q, Zhou J, Chen G. Significant reduction in semiconductor interface resistance via interfacial atomic mixing [J]. *Physical Review B*, 2022, 105(19): 195306
- [10] Tian Z, Esfarjani K, Chen G. Enhancing phonon transmission across a Si/Ge interface by atomic roughness: First-principles study with the Green's function method [J]. *Physical Review B*, 2012, 86(23): 235304
- [11] Gotsmann B, Lantz M A. Quantized thermal transport across contacts of rough surfaces [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(1): 59--65
- [12] Hopkins P E, Phinney L M, Serrano J R, et al. Effects of surface roughness and oxide layer on the thermal boundary conductance at aluminum/silicon interfaces [J]. *Physical Review B*, 2010, 82(8): 085307
- [13] Hopkins P E, Duda J C, Petz C W, et al. Controlling thermal conductance through quantum dot roughening at interfaces [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(3): 035438
- [14] Duda J C, Hopkins P E. Systematically controlling Kapitza conductance via chemical etching [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(11): 111602
- [15] Giri A, Hopkins P E. A Review of Experimental and Computational Advances in Thermal Boundary Conductance and Nanoscale Thermal Transport across Solid Interfaces [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019: 1903857

- [16] Luckyanova M N, Garg J, Esfarjani K, et al. Coherent Phonon Heat Conduction in Superlattices [J]. *Science*, 2012, 338(6109): 936--9
- [17] Ravichandran J, Yadav A K, Cheaito R, et al. Crossover from incoherent to coherent phonon scattering in epitaxial oxide superlattices [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(2): 168--72
- [18] Guo Y, Bescond M, Zhang Z, et al. Quantum mechanical modeling of anharmonic phonon-phonon scattering in nanostructures [J]. *Physical Review B*, 2020, 102(19): 195412
- [19] Latour B, Volz S, Chalopin Y. Microscopic description of thermal-phonon coherence: From coherent transport to diffuse interface scattering in superlattices [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(1): 014307
- [20] Anufriev R, Maire J, Nomura M. Review of coherent phonon and heat transport control in one-dimensional phononic crystals at nanoscale [J]. *APL Materials*, 2021, 9(7): 070701
- [21] Nomura M, Anufriev R, Zhang Z, et al. Review of thermal transport in phononic crystals [J]. *Materials today physics*, 2022, 22: 100613
- [22] Tian Y, Puurtinen T A, Geng Z, et al. Minimizing Coherent Thermal Conductance by Controlling the Periodicity of Two-Dimensional Phononic Crystals [J]. *Physical Review Applied*, 2019, 12(1): 014008
- [23] Zhang Z, Guo Y, Bescond M, et al. Heat Conduction Theory Including Phonon Coherence [J]. *Physical Review Letters*, 2022, 128(1): 015901
- [24] Hu R, Iwamoto S, Feng L, et al. Machine-Learning-Optimized Aperiodic Superlattice Minimizes Coherent Phonon Heat Conduction [J]. *Physical Review X*, 2020, 10(2): 021050
- [25] Roy Chowdhury P, Shi J, Feng T, et al. Prediction of Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ Interfacial Conductance and Superlattice Thermal Conductivity Using Molecular Dynamics Simulations [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(3): 4636--42
- [26] Deymier P A. *Acoustic Metamaterials and Phononic Crystals* [M]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013
- [27] Maldovan M. Phonon wave interference and thermal bandgap materials [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(7): 667--74
- [28] Budaev B V, Bogy D B. Heat transport by phonon tunneling across layered structures used in heat assisted magnetic recording [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(10): 104512
- [29] Yang S, Page J H, Liu Z, et al. Ultrasound tunneling through 3D phononic crystals [J]. *Physical Review Letters*, 2002, 88(10): 104301
- [30] Mauranyapin N P, Romero E, Kalra R, et al. Tunneling of Transverse Acoustic Waves on a Silicon Chip [J]. *Physical Review Applied*, 2021, 15(5): 054036
- [31] Hu R, Tian Z. Direct observation of phonon Anderson localization in Si/Ge aperiodic superlattices [J]. *Physical Review B*, 2021, 103(4): 045304
- [32] Roy Chowdhury P, Reynolds C, Garrett A, et al. Machine learning maximized Anderson localization of phonons in aperiodic superlattices [J]. *Nano Energy*, 2020, 69: 104428
- [33] Yoshihiro T, Nishiguchi N. Mode-conversion effects of phonons on Anderson localization [J]. *Physical Review B*, 2019, 100(23): 235441
- [34] Sheng P. *Introduction to Wave Scattering, Localization and Mesoscopic Phenomena* [M]. Springer Berlin

Heidelberg, 2006

- [35] Achenbach J. Wave propagation in elastic solids [M]. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1973
- [36] Auld B A. Acoustic fields and waves in solids [M]. New York: Wiley, 1973
- [37] Liu B, Khvesyuk V I. Analytical model for thermal boundary conductance based on elastic wave theory [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 159: 120117
- [38] Landauer R. Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction [J]. IBM Journal of Research and Development, 1957, 1(3): 223--31
- [39] Reddy P, Castelino K, Majumdar A. Diffuse mismatch model of thermal boundary conductance using exact phonon dispersion [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(21): 211908
- [40] Little W. The transport of heat between dissimilar solids at low temperatures [J]. Canadian Journal of Physics, 1959, 37(3): 334--49
- [41] Minnich A J, Johnson J A, Schmidt A J, et al. Thermal conductivity spectroscopy technique to measure phonon mean free paths [J]. Physical Review Letters, 2011, 107(9): 095901
- [42] Liu B, Khvesyuk V I, Barinov A A, et al. Effect of interfacial roughness on thermal boundary conductance: An elastic wave model using the Kirchhoff approximation [J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2022, 218: 106993
- [43] Stoneley R. Elastic waves at the surface of separation of two solids [J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1924, 106(738): 416--28
- [44] Liu B, Guo Y, Khvesyuk V I, et al. Heat conduction of multilayer nanostructures with consideration of coherent and incoherent phonon transport [J]. Nano Research, 2022, 15: 9492
- [45] Callaway J. Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures [J]. Physical Review, 1959, 113(4): 1046--51
- [46] Holland M. Analysis of lattice thermal conductivity [J]. Physical Review A, 1963, 132(6): 2461
- [47] Hołuj P, Euler C, Balke B, et al. Reduced thermal conductivity of TiNiSn/HfNiSn superlattices [J]. Physical Review B, 2015, 92(12): 125436
- [48] Saha B, Koh Y R, Feser J P, et al. Phonon wave effects in the thermal transport of epitaxial TiN/(Al,Sc)N metal/semiconductor superlattices [J]. Journal of Applied Physics, 2017, 121(1): 015109

基底表面形貌调控 MoS₂/Si 热输运性质

黄小娜, 刘文享, 岳亚楠*
(武汉大学动力与机械学院, 武汉 430072)
(Tel:18164101110, Email:yyue@whu.edu.cn)

摘要: 本文基于分子动力学模拟研究不同基底表面形貌下 MoS₂-Si 异质结构的热传输特性。结果表明, 基底表面引入浅纳米槽时, 单层 MoS₂ 的面内热传导率下降, 而异质结构界面热输运能力增强, 原因为浅纳米槽与 MoS₂ 间的范德华力使 MoS₂ 弯曲并贴近基底。此外, 随着纳米槽深度的增加, MoS₂ 形貌恢复到平坦, 其面内热导率和界面热阻比不引入沟槽时更高, 原因为纳米槽区域的基底效应消失。该工作可为微纳电子器件散热提供理论支撑。

关键词: MoS₂-Si 异质结构, 表面形貌调控, 面内热导率, 界面热阻。

0 前言

二维材料的应用并不孤立, 在实际的应用中, 基底是不可或缺的一部分, 因为大多数二维材料通常生长在基底上。过去的研究发现当二维材料置于基底上时, 二维材料的本征热物性被极大得改变。同时, 这种接触也产生界面热阻的问题, 界面热阻已经成为阻碍二维材料实际应用的主要问题之一, 因此, 研究基底对二维材料的影响并发现新的手段增强界面传热十分必要。

实验测量和理论分析已经发现基底支撑的二维材料的热输运特性与悬浮的二维材料相比有很大的不同^[1,2]。研究表明, 当石墨烯被放置在二氧化硅基底上时, 石墨烯的热导率从 3000 W/m·K 降低到 600 W/m·K。通过频谱能量密度分析发现, ZA 声子在存在基底的情况下会向高频漂移, 同时 ZA 声子与基底发生进一步的散射, 这都导致面内热传导率的降低^[3]。这种面内热导率被基底抑制的情况并不仅仅局限于石墨烯基的材料, 在其他二维材料系统也广泛出现, 例如 MoS₂-SiO₂^[4]和硅烯-非晶 SiO₂ 系统^[5]等。Park 等^[6]研究了 GaN 与不同基底(如金刚石、SiC、Si 等)间的界面热阻, 发现界面热阻随基底不同而改变。Farahani 等^[7]发现 MoS₂ 与晶体硅和无定型硅间界面热阻相近, 且随 MoS₂ 变化较小。基于上述研究结果, 界面间作用力是影响二维材料-基底结构热输运特性的主要原因。Zhang 等^[8]发现 MoS₂ 热导率随结合能增加而增大, 然而界面热阻增强。二维材料层数会减轻基底对二维材料热导率的影响, 当层数增加时, 二维材料热导率降低更少^[9]。此外, 有实验和理论研究了粗糙度对热输运特性的影响^[10-12]。Su 等^[13]测量了 AlN 薄膜与 SiC 间的界面热阻, 发现当粗糙度增大时界面热阻可以增大一个数量级。

本文研究表面形貌对界面传热的影响, 并且与前述研究不同, 将不局限于石墨烯材料, 扩展至其他二维材料, 如二硫化钼材料的研究中。在过去的研究中, 众多的实验和

基金项目: (国家重点研发计划项目: 2019YFE0119900, 国家自然科学基金面上项目: 52076156)

理论研究都认为凹凸的表面形貌对界面传热是不利的。在宏观上,认为凹凸的表面形貌导致材料不能紧密贴合,从而产生的空气层是导致热阻的重要原因之一,但在微纳米尺度下,两种材料贴合良好,上述理由就不再是主要因素之一,因此,探索在微纳尺度下,基底表面形貌对界面传热的影响是重要且有意义的,它能提供与宏观现象不同的见解。

1 模拟构型和细节

本模拟中的构型主要由两种不同的材料垛叠而成,即二硫化钼和硅。但是两种材料的晶格常数并不相同,对于二硫化钼, $a = 5.484 \text{ \AA}$, $b = 3.166 \text{ \AA}$,硅的晶格参数为: $a = b = 5.43 \text{ \AA}$,这也导致在应用周期性边界条件时会产生晶格失配的问题。因此选取 30×10 个单元格二硫化钼和 30×6 个单元格硅来最小化晶格失配。最终的沿着 x 和 y 方面的模拟面积为 $16.65 \times 3.17 \text{ nm}^2$,单层二硫化钼和衬底硅之间的晶格失配小于 3%。同时,沿平面外方向增加一个厚度为 2 nm 的真空层,二硫化钼和硅基底的厚度分别为 $6.15 \text{ \AA}$ 和 4.26 nm ,它们之间的初始距离被设置为 $3 \text{ \AA}$ ^[4]。实际情况下样品的粗糙表面构型是多种多样且没有规则的,但是为了计算方便,选择最简单的粗糙表面形貌,即在基底的中间挖出一定宽度和深度的纳米沟槽来表示表面形貌。构型构建完成后,整个系统将经历一个能量最小化的过程,以获得更稳定的构型。

基于非平衡分子动力学方法和来源于实验的激光泵浦方法计算热导率和界面热阻。但是因为具体构型不同,具体设置也存在一定差别。在计算基底支撑的二硫化钼的热导率时,分别对二硫化钼和基底施加四个热浴,同时固定边界,如图 1 所示。另外对于两种材料的温度梯度和热流也都分别计算,这样做的优点是可以同时分别获得二硫化钼和基底硅的热导率。

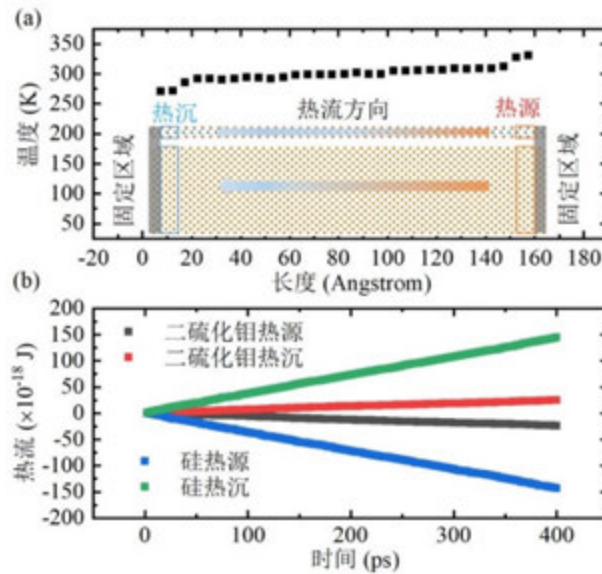


图 1 计算硅基底支撑二硫化钼的非平衡分子动力学的原理示意图

所有的计算和模拟都基于 LAMMPS 软件。沿着 x 方向和 y 方向为周期性边界条件, z 方向为自由边界条件,这样选择的目的是允许支撑的二硫化钼和基底之间的距离发生变化,达到最稳定的构型。选择由 Kandemir 等人^[14]和 Stilling 等人^[15]开发和优化的

Stillinger-Weber 势来描述层内的二硫化钼和硅的相互作用力，其具体表达式为：

$$E = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) \quad (5.1)$$

其中 ϕ_2 和 ϕ_3 分别表示对势项和多体势项。二硫化钼和硅基底之间的作用力同样通过 LJ 势表达，其具体参数如表 1 所示：

表 1 硅和二硫化钼的 LJ 势参数

	ε (eV)	σ (Å)
Si-Mo	0.00562	3.27
Si-S	0.01242	3.71

2 结果与讨论

2.1 基底表面形貌对热导率的影响

硅基底不同表面形貌对支撑二硫化钼的热导率的影响如图 2 所示。首先注意的是当基底平坦没有纳米沟槽的情况下，计算得到的热导率为 8.18 W/m·K，这远小于悬浮的单层二硫化钼的热导率(~38.1 W/m·K)。这种大幅度的降低也出现在其他基底支撑的二维材料，如石墨烯、硅烯等。基底支撑的二维材料热导率大幅降低的最主要原因是由于基底的存在，二维材料的 ZA 声子向高频移动，同时这也会增强二维材料与基底间的声子散射。此外，随着基底纳米沟槽深度的增加，从 0 nm 增加至 1.2 nm 时，热导率并不是线性变化，而是呈现先减后增的趋势。当深度足够大的时候，热导率值甚至高于深度为 0 的时候的热导率。

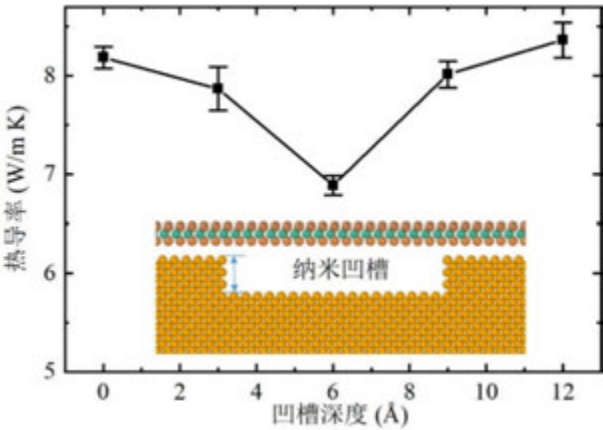


图 2 不同表面形貌下的二硫化钼的热导率值

通过观察对应的原子图像（图 3）可以发现，当纳米沟槽深度较浅的时候，单层二硫化钼和基底硅之间强烈的层间作用力会使得二硫化钼发生弯曲，使得二硫化钼紧紧贴附在硅基底表面。但是，当深度足够大 (> 0.6 nm)，随着层间作用力减弱，使得二硫化钼不再是紧紧贴合硅基底表面，而是悬浮于纳米沟槽之上，并形成巨大的空隙，因此层间作用力导致的二硫化钼弯曲被认为是热导率降低的主要原因。通过计算系综平均弯曲度来定量衡量弯曲对热导率的影响，其计算公式为：

$$D = \left\langle \sqrt{\sum_i^N (z_i - \bar{z})^2 / N} \right\rangle \quad (5.2)$$

其中 z_i 是第 i 个原子的 z 坐标， $\bar{z}$ 表示所有原子 z 方向坐标平均值，具体的计算结果如图 3 中所示。首先，平均弯曲度随着沟槽深度的增加而增加，直到沟槽深度达到 0.6 nm，然后再逐渐减少至接近没有纳米槽时的值。当沟槽深度达到 0.6 nm 时，由于二硫化钼和基底之间的层间作用力，在纳米凹槽区域上的二硫化钼被弯曲并与衬底紧密贴合，这使得单层二硫化钼面内产生明显的应力应变，而产生的应变导致二硫化钼的热导率下降，这与以前关于应变对热导率影响的研究一致^[16]。此外，由硅基底支撑的二硫化钼的最终稳定构型是两种力的综合作用结果，即本身面内拉应力和层间相互作用。当凹槽深度继续增加时，层间 vdW 力减，同时也导致应力的减少，结果是当深度足够大时，由于层间相互作用被削弱，支撑的二硫化钼变得平坦，平面内的热输运得到加强。同时，纳米沟槽区域的基底效应的消失也促进平面内的热输运，这使得热导率高于不存在纳米沟槽时，接近悬浮二硫化钼的热导率。

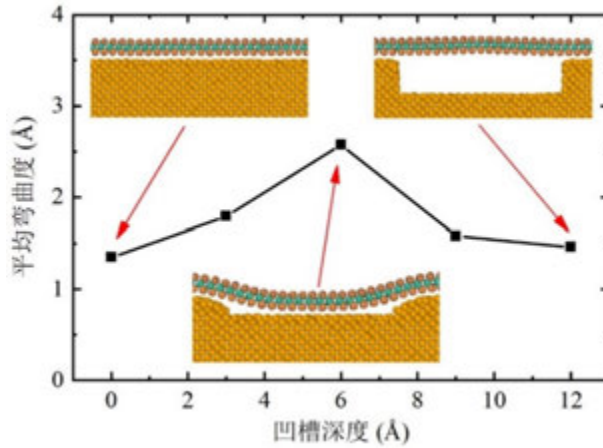


图 3 对应不同凹槽深度下的系综平均弯曲度

通过计算声子态密度谱图，可以进一步揭示其中的声子输运机理。声子态密度主要是通过计算速度自相关函数的快速傅里叶变换获得，结果如图 4 所示。计算的基底支撑二硫化钼声子态密度谱图与过去的研究一致，即相同的最大声子频率和最高峰值位置^[17]，同时，如图 4 (a) - (b) 所示，平面内声子模式（沿 x 和 y 方向的振动）在存在纳米沟槽后发生软化，峰值降低，而对于平面外的声子模式（ z 方向），在图 4 (c) 中发生蓝移，这种现象也出现在通过应变来调控二硫化钼热导率的研究中^[16]。图 4 (c) 为对应不同凹槽深度，0 nm 和 0.6 nm 情况下声子参与率。声子参与率可以衡量声子的局域化程度。当声子参与率为最大值 1 时，表示这个声子模式并没有被局域化，可以扩展到全局，这也说明，当声子参与率越小时，即表示这个频率下的声子模式更强烈地被局域化。声子的局域化会导致材料的热导率的降低，这也表明当一个材料的热导率降低时，它的声子被更多得局域化，声子参与率降低。声子参与率的具体计算公式^[18]如下：

$$P_{\lambda}^{-1} = N \sum_i \left(\sum_{\alpha} \varepsilon_{i\alpha,\lambda}^* \varepsilon_{i\alpha,\lambda} \right)^2 \quad (5.3)$$

其中 P 是声子参与率, $\varepsilon_{i\alpha,\lambda}$ 是第 i 个原子的特征模式 λ 的第 α^{th} 个特征向量成分。如图 4(c) 所示, 高频的声子参与率并没有明显变化, 但是对于低频的声子模式 ($< 2.5 \text{ THz}$), 尤其这些低频声子对导热占据主要贡献, 当存在凹槽时, 声子参与率产生一定的降低, 这也佐证, 在凹槽深度为 0.6 nm 时, 支撑二硫化钼热导率的降低。

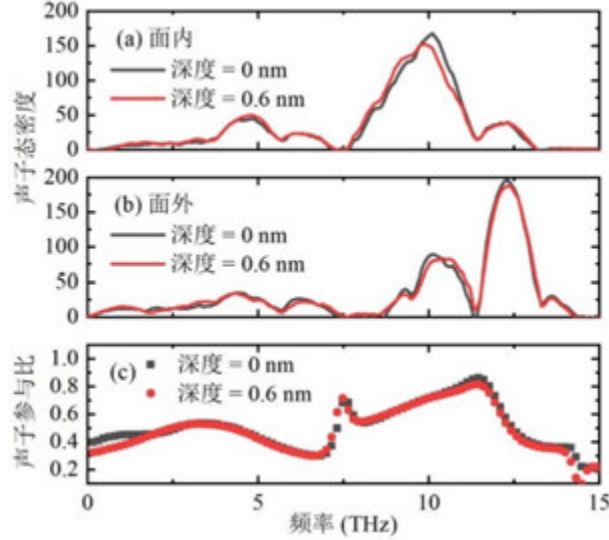


图 4 (a) 深度为 0 nm 和 (b) 0.6 nm 的面内和面外的声子态密度图谱以及 (c) 声子参与率

2.2 基底表面形貌对界面热阻的影响

基底表面形貌对界面传热的影响如图 5 所示。与传统的观点不同, 界面热阻并不随纳米沟槽深度的增加而明显增大, 而是呈现先减小后增大的趋势。当深度从 0 nm 增大到 0.6 nm 时, 界面热阻从 $6.38 \times 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{m}^2/\text{W}$ 降低至 $4.46 \times 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{m}^2/\text{W}$, 跌幅接近 29%, 随着深度进一步增大至 0.9 nm , 界面热阻急剧上升至 $8 \times 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{m}^2/\text{W}$ 。计算的结果证明: 凹凸的表面形貌并不一定阻碍界面热输运, 同样也可能强化传热。这种现象也在石墨烯-铜异质结构^[19]和石墨烯-硅异质结构^[12]中被发现。此外, 由于材料的不同, 与这些系统相比采用更大的宽度和更浅的深度, 因此发现更大幅度的热阻降低。

为解释和说明这个现象, 首先考虑力的分布。最终稳定的构型是由两个力决定的, 分别为层内的应力和层间的相互作用力。此外, 由于二者相互作用, 且层间作用力对界面传热的影响更为直观, 因此, 计算了最靠近硅基底的二硫化钼的一层原子与硅基底之间的层间作用力和总的在凹槽区域所有原子的平均受力, 计算结果如图 6 所示。其中图 (a) 和 (b) 分别为凹槽深度为 0 nm 和 0.6 nm 下每个原子所受的 vdW 力, 其中蓝色代表斥力, 红色代表引力。在图 6 (a) 中, 斥力和引力均匀分布, 这表示对于平衡状态的构型, 所受的总的 vdW 力应当接近为 0。而对于有纳米沟槽的构型, 如图 6 (b) 所示, 斥力和引力的分布并不均匀, 尤其是在靠近纳米沟槽的部分, 存在强烈的斥力, 但是此时, 因为构型整体处于平衡状态, 总力为 0, 在远离沟槽的被支撑的二硫化钼部分, 表现为强烈的引力。这种受力分布不均匀导致的局部压力是强化层间传热的关键。因此,

在沟槽部分的总体的层间力被计算用以定量描述上述局部应力，如图 6（c）所示。随着纳米沟槽深度的不断上升，受力呈现先增大后减小的趋势，这与层间热阻先减小后增大的趋势一致，这也进一步说明局部压力的增强导致了层间热阻的降低^[20]。

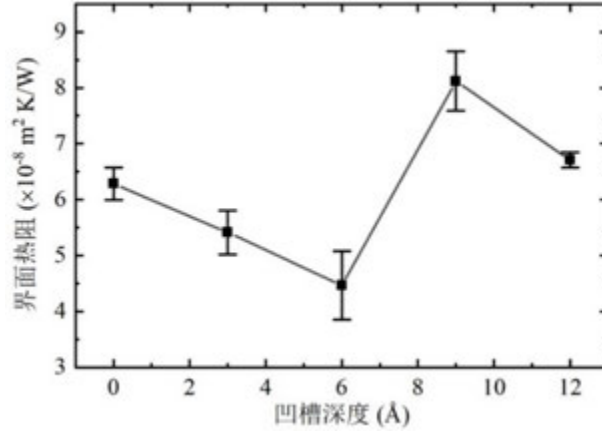


图 5 不同表面形貌下的界面热阻值

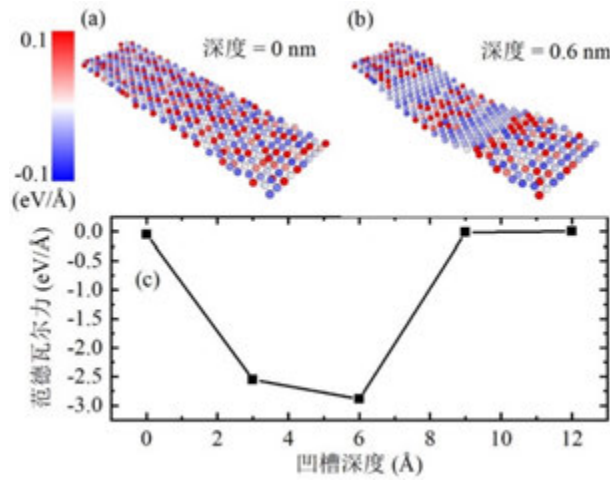


图 6 （a-b）深度为 0 nm 和 0.6 nm 的最靠近基底的二硫化钼层的层间 vdW 力分布图像以及（c）不同凹槽深度下凹槽上层二硫化钼的总的 vdW 力

另外，值得注意的是，在沟槽深度为 0.6-0.9 nm 之间，由图 6（c）可以发现此时的靠近凹槽部分的总的 vdW 力为零，这说明在这种条件下，支撑的二硫化钼并不存在局部不同的应力，也说明此时不存在弯曲的情况，但是与此同时界面热阻值突然急剧上升，这种突然的上升被认为是单层二硫化钼和基底硅之间发生分离的影响。与不存在凹槽的情况不同，当二硫化钼平坦地铺在基底上时，面内所以所有原子受力是相似的，但当存在凹槽时，且凹槽的深度过大，在凹槽上方的二硫化钼此时与基底之间的 vdW 力是远小于远离凹槽部分的 vdW 力，所以才导致的此时总的 vdW 力为 0。

通过计算不同深度下单层二硫化钼和基底硅之间径向分布函数，可以定量地表征这种分离现象，计算结果如图 7 所示。深度为 0 和 0.6 nm 的径向分布函数基本一致，表明此时单层二硫化钼和基底硅紧密贴合，并未发生分离。但是当深度增大至 0.9 nm 时，径向分布函数值降低，这表示沿着计算分布方向，更少的原子分布在中心原子附近，同

时也意味着层间发生一定的分离，对应着界面热阻的急剧上升。

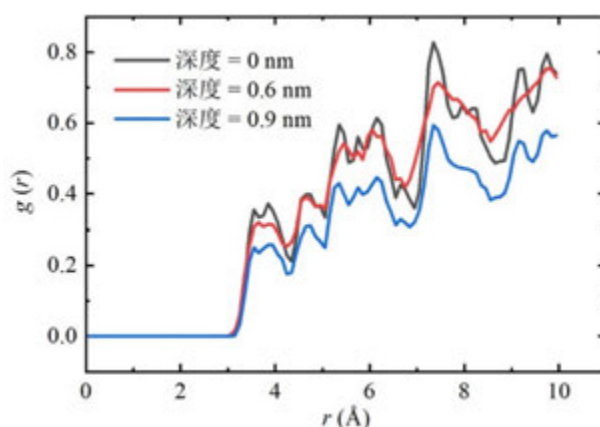


图 7 深度为 0 nm、0.6 nm 和 0.9 nm 的支撑二硫化钼的径向分布函数

3 结 论

本文在原子尺度上系统地研究了表面形貌对硅基底支撑二硫化钼界面传热的影响。通过分子动力学模拟计算支撑二硫化钼的热导率以及二硫化钼和硅异质结构的界面热阻。热导率呈现出随纳米沟槽深度增加先下降后上升的趋势。根据构型计算出的二硫化钼的平均弯曲度表明，在存在较浅的纳米沟槽后，拉伸应变在降低热导率方面起着主导作用。计算的二硫化钼的声子态密度谱和声子参与率进一步解释这一现象。当深度大于 0.6 nm 时，热导率的增加是由于此时基底的影响在逐渐削弱。在纳米槽深度为 1.2 nm 时，热导率要高于没有纳米槽时，这主要时因为在纳米槽区域的基底效应的消失。此外，当存在 0.6 nm 深度的纳米槽时，由于二硫化钼发生弯曲贴合基底表面，产生更大的接触面积，界面热输运惊异地产生增强，这与计算的层间 vdW 力的一致。随后，当深度大于 0.6 nm 时，界面热阻随着纳米槽深度的增加而增加，表明界面热输运被削弱，这是因为此时，二硫化钼和基底之间发生分离，界面传热被削弱。

参考文献

- [1] Yue, Yanan; Zhang, Jingchao; Wang, Xinwei; Micro/nanoscale spatial resolution temperature probing for the interfacial thermal characterization of epitaxial graphene on 4H - SiC, Small, 2011, 7(23): 3324-3333.
- [2] Li, Qin-Yi; Xia, Kailun; Zhang, Ji; Zhang, Yingying; Li, Qunyang; Takahashi, Koji; Zhang, Xing; Measurement of specific heat and thermal conductivity of supported and suspended graphene by a comprehensive Raman optothermal method, Nanoscale, 2017, 9(30): 10784-10793.
- [3] Chen, J.; Zhang, G.; Li, B. W.; Substrate coupling suppresses size dependence of thermal conductivity in supported graphene, Nanoscale, 2013, 5(2): 532-536.
- [4] Gabourie, A. J.; Suryavanshi, S. V.; Farimani, A. B.; Pop, E.; Reduced thermal conductivity of supported and encased monolayer and bilayer MoS₂, 2d Materials, 2021, 8(1)
- [5] Fan, Zheyong; Pereira, Luiz Felipe C.; Wang, Hui-Qiong; Zheng, Jin-Cheng; Donadio, Davide; Harju, Ari; Force and heat current formulas for many-body potentials in molecular dynamics

- simulations with applications to thermal conductivity calculations, *Physical Review B*, 2015, 92(9)
- [6] Park, K; Bayram, C; Thermal resistance optimization of GaN/substrate stacks considering thermal boundary resistance and temperature-dependent thermal conductivity, *Applied Physics Letters*, 2016, 109(15): 151904.
- [7] Farahani, Hamid; Rajabpour, Ali; Khanaki, Mansour; Reyhani, Ali; Interfacial thermal resistance between few-layer MoS₂ and silica substrates: A molecular dynamics study, *Computational Materials Science*, 2018, 142: 1-6.
- [8] Zhang, Lenan; Zhong, Yang; Qian, Xin; Song, Qichen; Zhou, Jiawei; Li, Long; Guo, Liang; Chen, Gang; Wang, Evelyn N; Toward optimal heat transfer of 2D–3D heterostructures via van der Waals binding effects, *ACS applied materials & interfaces*, 2021, 13(38): 46055-46064.
- [9] Moore, Arden L; Shi, Li; Emerging challenges and materials for thermal management of electronics, *Materials today*, 2014, 17(4): 163-174.
- [10] Liang, Zhi; Sasikumar, Kiran; Koblinski, Pawel; Thermal transport across a substrate–thin-film interface: effects of film thickness and surface roughness, *Physical review letters*, 2014, 113(6): 065901.
- [11] Zhang, Jingchao; Hong, Yang; Yue, Yanan; Thermal transport across graphene and single layer hexagonal boron nitride, *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(13): 134307.
- [12] Zhang, Jingchao; Wang, Yongchun; Wang, Xinwei; Rough contact is not always bad for interfacial energy coupling, *Nanoscale*, 2013, 5(23): 11598-11603.
- [13] Su, Zonghui; Freedman, Justin P; Leach, Jacob H; Preble, Edward A; Davis, Robert F; Malen, Jonathan A; The impact of film thickness and substrate surface roughness on the thermal resistance of aluminum nitride nucleation layers, *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(21): 213502.
- [14] Kandemir, A.; Yapicioglu, H.; Kinaci, A.; Cagin, T.; Sevik, C.; Thermal transport properties of MoS₂ and MoSe₂ monolayers, *Nanotechnology*, 2016, 27(5)
- [15] Stillinger, F. H.; Weber, T. A.; Computer-Simulation of Local Order in Condensed Phases of Silicon, *Physical Review B*, 1985, 31(8): 5262-5271.
- [16] Ding, Z. W.; Pei, Q. X.; Jiang, J. W.; Zhang, Y. W.; Manipulating the Thermal Conductivity of Monolayer MoS₂ via Lattice Defect and Strain Engineering, *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(28): 16358-16365.
- [17] Liu, X. J.; Zhang, G.; Pei, Q. X.; Zhang, Y. W.; Phonon thermal conductivity of monolayer MoS₂ sheet and nanoribbons, *Applied Physics Letters*, 2013, 103(13)
- [18] 崔柳; 张一迪; 魏高升; 空位缺陷对碳纳米管/石墨烯纳米带导热的影响, *工程热物理学报*, 2018, 39(04): 848-851.
- [19] Hong, Y.; Li, L.; Zeng, X. C.; Zhang, J. C.; Tuning thermal contact conductance at graphene-copper interface via surface nanoengineering, *Nanoscale*, 2015, 7(14): 6286-6294.
- [20] Ueki, Y.; Miyazaki, Y.; Shibahara, M.; Ohara, T.; Molecular dynamics study of thermal resistance of solid-liquid interface in contact with single layer of nanoparticles, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 120: 608-623.

基于统一的神经网络势对砷化硼声子局域化的研究

张君杰, 李泽晗, 刘德欢*, 杨荣贵*

(华中科技大学能源与动力工程学院, 湖北 武汉 430074)

(Tel:18162452339, Email:um202171135@hust.edu.cn)

摘要: 神经网络势 (NNP) 为评估无序系统中的材料特性提供了一种有效的方法。在这项研究中, 我们开发了一个统一的 NNP, 它准确地描述了原始和缺陷砷化硼 (BAs) 中的声子性质。我们发现砷空位的存在引入了额外的散射通道, 并导致振动模式的局域化程度增加, 特别是在 2.0 至 4.0THz 的频率范围内。这些效应显著降低了缺陷 BAs 的声子寿命和热导率。我们的研究证明了 NNP 准确预测固体晶体中声子输运性质的能力, 以从头算的精度解释了空位对声子局域化的影响。

关键词: 砷化硼; 神经网络; 声子局域化。

0 前言

电子设备的发展要求越来越小型化, 这反过来又导致了越来越高的热通量, 因此有助于促进散热的具有高导热性的材料对于设备的可靠性和效率至关重要^[1]。半导体中, 如氮化镓^[2-4]、碳化硅^[5-7]和砷化硼 (BAs)^[8-12], 都具有比硅更高的热导率, 并显示出作为高电子迁移率晶体管材料的巨大潜力。其中 BAs 具有最高的室温热导率 (1100~1300 W/m-K)^[9-11]、适当的带隙 (1.5~2.1 eV)^[13-17]和异常高的双极迁移率 (电子和空穴分别为~1400 和~2100 cm²/V-s)^[15, 18], 被称为“理想的半导体”^[12]。因此, 准确预测真实 BAs 的晶格热导率具有实际意义。为了实现这一目标, 有必要考虑声子和各种阻碍传热的因素之间的相互作用, 这些因素可能会导致热传输中的散射和振动局部化。

Lindsay 等人^[19]计算发现 BAs 的热导率与金刚石相当, 并将其归因于 BAs 中巨大的声子间隙和声学分支的聚束现象, 它们削弱了 aao (涉及两个声学声子和一个光学声子) 和 aaa (三个声学声子) 散射过程。冯等人^[20]确定了四声子相互作用会限制该系统中的声子输运。他们的计算得出了室温下接近 1300 W/m-K 的热导率, 随后三个独立的实验研究对这一结果进行了验证^[9-11]。BAs 高导热性的发现表明, 除了 Slack^[21]提出的四个原理外, 基原子中的大质量差可以作为识别高导热性材料的新角度。BAs 的高室温热导率部分归因于其较弱的声子同位素和声子-电子相互作用。当载流子浓度约为 10¹⁹ cm⁻³ 时, 仅导致热导率下降 2%^[11]。尽管现在可以在实验室中制备单晶面积约为 50×50 μm² 的高质量 BAs, 但在化学气相合成过程中总是会引入空位、反位对、杂质和孪晶边界^[22-25]等缺陷, 这会显著阻碍声子传输。将空位视为质量无序并不能准确反映物理现实, 因为原子的去除会显著改变空位周围的局部键序和力常数。因此, 像 Pearson 模型^[26]这样的质量扰动方法可能无法捕获空位的声子散射。评估声子空位散射截面的严格方法需要求解 Lippmann-Schwinger 方程^[27]。这需要复杂的数学处理和计算完全过渡矩阵 (T 矩阵) 所涉及的高计算量, 因为由于 BAs 的大质量比, 空位应被视为键缺陷而不是简单的质量缺陷。

最近, 机器学习在分子动力学 (MD) 模拟中的应用引起了相当大的关注^[28-34], 这不仅是因为它在预测机械^[35-38]、热学性能^[39-43]和相变^[44-47]方面实现了准确性和效率之间的平衡, 还因为在 MD 计算代码中实现了更直观的实现。从理论上讲, 通过长时间从头算分子动力学 (AIMD) 模拟, 机器学习原子间势可以通过体系能量、原子受力和维里应力的回归分析

生成, 这些能量、原子力和维里应力来自一个数据集, 该数据集由原子随机位移或长时间第一性原理分子动力学 (AIMD) 模拟快照的一系列构型组成。这确保了经典 MD 模拟中的原子运动能够映射出与第一性原理势能面密切相关的相空间流线。尽管先前的研究^[48]发现, 机器学习原子间势提供的原子轨迹通常涉及外推, 但如果训练集足够多样和全面, 结果仍然是可靠的。目前, 基于核函数的线性算法, 如支持向量机^[49]、高斯过程回归^[29]和非线性算法, 神经网络^[31], 已被开发用于生成金属^[50-52]、电介质绝缘体^[53-56]、半导体^[57-61]和低维材料^[62-65]的原子间势。两个研究小组率先将机器学习原子间势应用于立方 BAs 晶体。他们的工作涉及基于 AIMD 模拟训练矩张量势^[66]和高斯近似势^[67], 证明了对 BAs 中声子运输的高度准确预测。通过将相应的构型纳入数据集, 机器学习回归有助于研究具有长程紊乱和局部键序破坏的体系。这对于合金^[68-72]、玻璃材料^[73, 74]和缺陷晶体^[75-77]尤为重要。Allen 等人^[78]为这些无序固体中的振动量子提出了一个分类方案, 从波的传播到热传输中的定位, 这些量子可分为传播子、扩散子和定位子。目前, MD 模拟似乎是研究这类没有明确边界的准粒子运输的最佳方法^[79]。

在这项研究中, 我们利用神经网络训练了一种原子间势, 它能准确描述原始 BAs 和含有砷 (As) 空位的缺陷 BAs。除了将基态方法获得的声子特性与之前许多研究中的 DFT 结果进行标准比较外, 我们还评估了神经网络势 (NNP) 在分子动力学模拟中的可靠性。我们发现, 无论是使用有限差分法 (FDM)^[80]还是基于波动消散理论^[81]的晶格格林函数 (LGF)^[82], 我们的神经网络势都能准确地再现声子色散。此外, 在含有 As 空位的 BAs 中, NNP 还可以表征发生在声子带隙内的局部声子模态, 这是由晶格动力学理论预测的。为了定量分析 As 空位对热传输的影响, 我们研究了通过拟合光谱能量密度 (SED) 函数和声子参与比 (PR) 得到的声子寿命。此外, 由于原子振动中存在局部模式, 原子振动权重 (MWF) 在缺陷附近明显降低。这些发现表明, 统一的 NNP 能够预测原始和缺陷 BAs 的热输运性质。

1 计算方法

1.1 深度神经网络的训练

基于机器学习的势能面拟合需要大量具有第一性原理精度的数据。本文基于具有 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换相关泛函的广义梯度近似 (GGA)^[83], 使用 Vienna ab initio simulation package (VASP)^[84, 85]进行 AIMD 计算。对于完美晶格 BAs, 我们构建了一个由 $4 \times 4 \times 4$ 原胞组成的超胞, 其中每个原胞有 2 个原子。对于缺陷 BAs, 我们从超胞中去除一个 As 原子, 如图 1 (a) 所示。为了提高 NNP 对原始 BAs 的计算精度, 考虑了体积的 $\pm 1.0\%$ 缩放。平面波能量截止点设定为 400 eV, 动量空间为伽马点。力和能量的收敛阈值分别设定为 10^{-5} 和 10^{-6} 。为了考虑温度效应, 在 NPT 系综下, 系统在 25 至 800 K 的不同温度下以 1.0 fs 的时间步长模拟 0.6 ps。在 25 至 100 K 的工作温度中, 温度取样间隔设定为 25 K; 在 100 K 以上的工作温度中, 温度取样间隔设定为 50 K。然后每 5 个时间步收集原子受力、能量和维里应力, 为神经网络构建训练集和验证集。这些计算在 10 个初始构型中重复进行, 每个构型都存在微小的随机位移。我们总共生成了 72000 帧数据来训练 NNP; 其中 75% 的帧用作训练集, 其余 25% 用作验证集。

神经网络训练过程使用 DeePMD-kit 软件包进行^[31]。我们使用了一个三层嵌入式网络, 每层有 25、50 和 100 个节点, 将局部环境映射到一个嵌入式特征空间, 该空间保留了系统的平移、旋转和置换对称性。拟合网络是一个三层前馈神经网络, 每层有 240 个节点, 它将嵌入式特征映射为原子交互作用。学习率从 10^{-3} 到 10^{-8} , 每 5000 步以指数形式衰减一次, 总共训练 3×10^6 步。计算原子力、能量和维里应力的均方根误差 (RMSE), 以评估损失函数^[86]。

1.2 声子能谱能量密度的计算

给定波矢和频率的声子 SED 可通过下式计算 [87, 88]:

$$\Phi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\tau_0} \sum_p \left| \int_0^{\tau_0} \dot{\eta}(p\mathbf{q}, t) e^{-i\omega t} dt \right|^2, \quad (1)$$

其中 τ_0 是 MD 模拟时间, 该时间应大于系统中最长的声子寿命。 $\dot{\eta}(p\mathbf{q}, t)$ 是声子动能的常模振幅, 可通过下式给出:

$$\dot{\eta}(p\mathbf{q}, t) = \sum_{\alpha} \sum_b \sum_l \left(\frac{m_b}{N_l} \right)^{1/2} \dot{u}_{\alpha}^{lb}(t) \xi_{\alpha}^{b\dagger}(p\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}^0}, \quad (2)$$

其中, l 和 b 分别代表晶格和基底原子的索引, N_l 是单元格或晶格点数, m_b 是第 b 个原子的原子质量, $\xi_{\alpha}^{b\dagger}(p\mathbf{q})$ 是声子特征向量。任意给定时间内原子在系统中的位置由以下公式给出: $\mathbf{r}_{\alpha}^{lb}(t) = \mathbf{r}_{\alpha}^{l0} + \mathbf{r}_{\alpha}^{0b} + \Delta_{\alpha}^{lb}(t)$, 其中 $\mathbf{r}_{\alpha}^{l0}$ 是第 l 个晶格的位置, $\mathbf{r}_{\alpha}^{0b}$ 是第 b 个原子与其晶格点的距离, $\Delta_{\alpha}^{lb}(t)$ 是第 b 个原子在第 l 个晶格中的随时间变化的位移。时间导数用 $\dot{u}_{\alpha}^{lb}(t)$ 表示, 代表从 MD 模拟中获得的真实空间原子速度。在计算 SED 时, 原始 BAs 的单胞由 $4 \times 4 \times 4$ 原胞组成, 而缺陷 BAs 是通过从其中去除一个 As 原子而产生的, 空位浓度为 $6.92 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (0.098%)。对于两个系统, 模拟体系均由 $2 \times 2 \times 2$ 单胞组成, 前者包含 1024 个原子, 后者包含 1023 个原子。MD 模拟的时间步长为 2.0 fs。系统最初在正则系综中进行了 2.0 ns 的弛豫过程, 随后在微正则系综中模拟了 12.0 ns。所有原子的速度矢量每 10 个时间步记录一次, 并使用我们的 GK 代码计算 SED。为确保更清晰的轮廓, 最终 SED 取自五次独立 MD 运行的平均结果。

SED 中的波矢量并非随意选取, 而要取决于所考虑的晶胞数量。允许的波矢量由下式给出

$$\mathbf{q} = \sum_{\alpha} \frac{n_{\alpha}}{N_{\alpha}} \mathbf{g}_{\alpha}, \quad (3)$$

其中, $\mathbf{g}_{\alpha}$ 是倒数晶格矢量, 而 n_{α} 应该是一个从 $-N_{\alpha}/2$ 到 $N_{\alpha}/2$ 范围内的整数, 以便将晶格的尺寸 (N_{α}) 取为偶数。声子寿命可以通过洛伦兹函数拟合 SED [88] 中每个峰的最大值的半高宽来获得:

$$\Phi(\mathbf{q}, \omega) = \sum_p \frac{I_{p\mathbf{q}}}{(\omega_{p\mathbf{q}} - \omega)^2 + \Gamma_{p\mathbf{q}}^2}. \quad (4)$$

$I_{p\mathbf{q}}$ 和 $\Gamma_{p\mathbf{q}}$ 分别代表洛伦兹峰的强度和半高宽。声子寿命为 $\tau_{p\mathbf{q}} = 1/2\Gamma_{p\mathbf{q}}$ 。

2 结果分析

2.1 势函数的测试

在训练得到一个 NNP 后, 第一步是评估其对原子受力、体系能量和维里应力的预测精度, 因为这三个物理量被用于计算损失函数。图 1(b)至 1(d)分别显示了 NNP 和 DFT 计算的 18000 个构型 (原始 BAs 和缺陷 BAs 各占一半) 的原子受力、体系能量和维里应力的比较。黑色对角线表示 NNP 和 DFT 计算结果完全吻合的情况。在对原始 BAs 的测试中, 与原子受力、体系能量和维里应力相关的均方根误差分别为 $14.6 \text{ meV/\AA}$ 、 $1.75 \times 10^{-1} \text{ meV/atom}$ 和 1.70 meV/atom 。缺陷 BAs 的相应值分别为 $29.3 \text{ meV/\AA}$ 、 $2.31 \times 10^{-1} \text{ meV/atom}$ 和 4.05 meV/atom 。插图为预测误差直方图, 呈正态分布。较小的均方根误差证明了我们的 NNP 重构原子势能面的有效性。这为 NNP 对 BAs 的热传输特性的预测提供了很高的可信度。

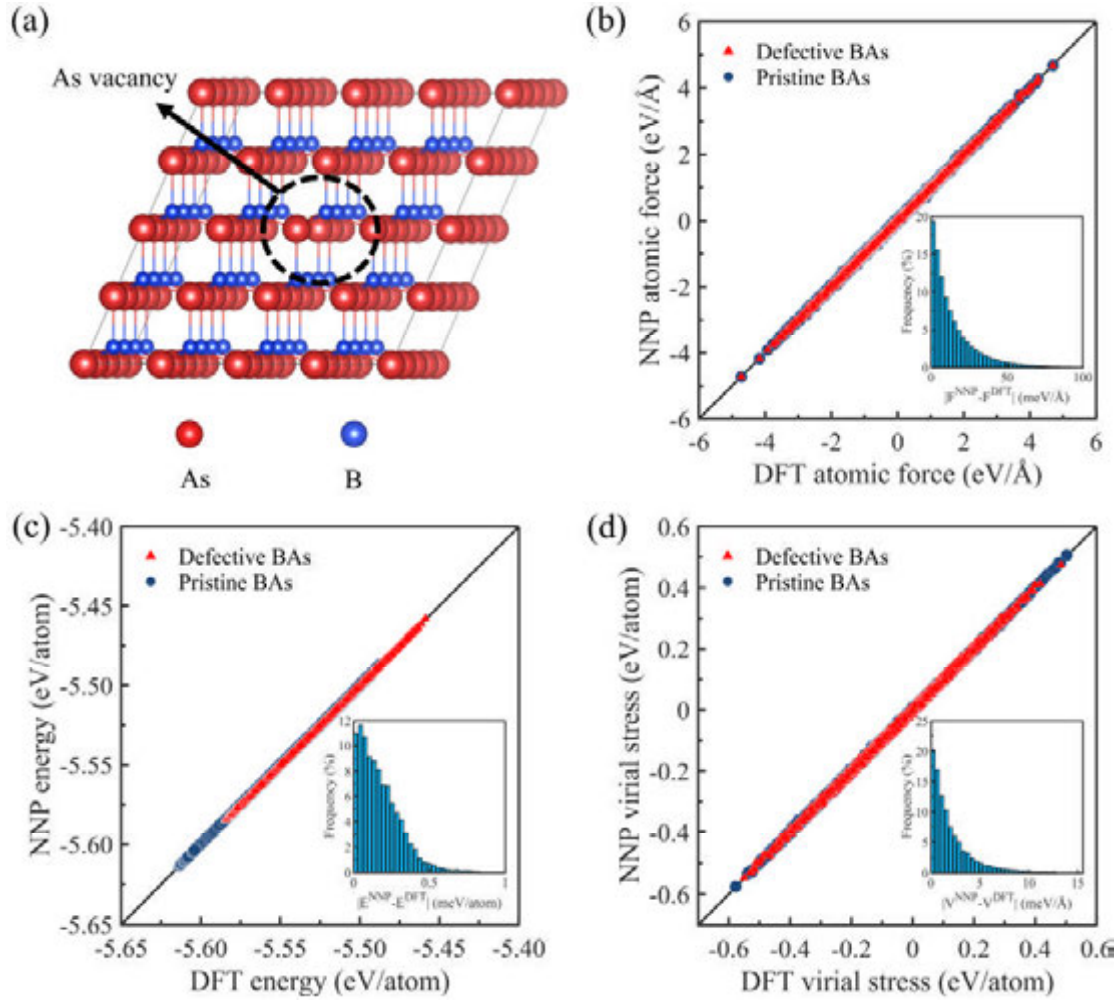


图 1. (a) 含一个 As 空位的缺陷 BAs 结构示意图。NNP 和 DFT 计算的 (b) 原子力、(c) 能量和 (d) 维里应力的比较。红色三角形和深蓝色圆圈分别代表缺陷和原始 BA。绝对误差的概率分布见插图。

2.2 声子色散关系的计算

晶格的热力学性质，如自由能、熵和比热，是由声子色散关系决定的。因此，声子频散曲线是进一步评估 NNP 精确度的合适基准。原始 BAs 的声子色散关系如图 2 (a) 所示。使用 NNP 计算出的 FDM 结果与 DFT 得到的结果非常吻合。为了研究有限温度引起的非谐波对晶格振动的影响，我们采用 LGF 方法计算了 300 和 700 K 时的声子色散。观察到轻微的声子软化现象，尤其是在光学模式中，这种现象在低频区域并不明显，主要是由于 BAs 频率上存在微弱的重正化效应，这在之前的研究中已经提到过^[11]。这些观察结果表明，我们的 NNP 可以准确地描述晶格振动引起的晶体势变化中的前导项（简谐波部分）。

另外，我们还计算了缺陷 BAs 的声子色散关系，如图 2(b)所示。该计算考虑了一个由 $3 \times 3 \times 3$ 单胞组成的超胞，其中每个单胞包含 $4 \times 4 \times 4$ 原胞，共有 3456 个原子。每个单胞都去除了一个 As 原子，从而产生了 $5.52 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (0.78%) 的空位浓度。因此，每两个空位之间的距离至少为 13 Å，这表明空位之间的相干性可以忽略不计。与原始 BAs 相比，缺陷 BAs 的局域化声子模态在带隙的 11.0 THz 附近和光分支的 21.2 THz 上方出现，其特点是频散更加扁平。在缺陷体系中，As 空位可粗略比作轻杂质 ($m=0$) 的极端情况，从而在声学和光学分支上方产生局域声子。根据晶格动力学理论，轻杂质的存在会略微提高声子频率。然而，我们基于 DFT 的计算显示，除了分裂局部模式外，频率总体上是

有所下降的。这是因为去除一个砷原子也会去除相邻的共价键，从而导致声子软化。这些结果表明，砷空位应被视为键缺陷，而不是质量无序，正如之前的第一性原理格林函数研究^[22]所得出的结论，并证明了使用统一 NNP 的必要性和优势。

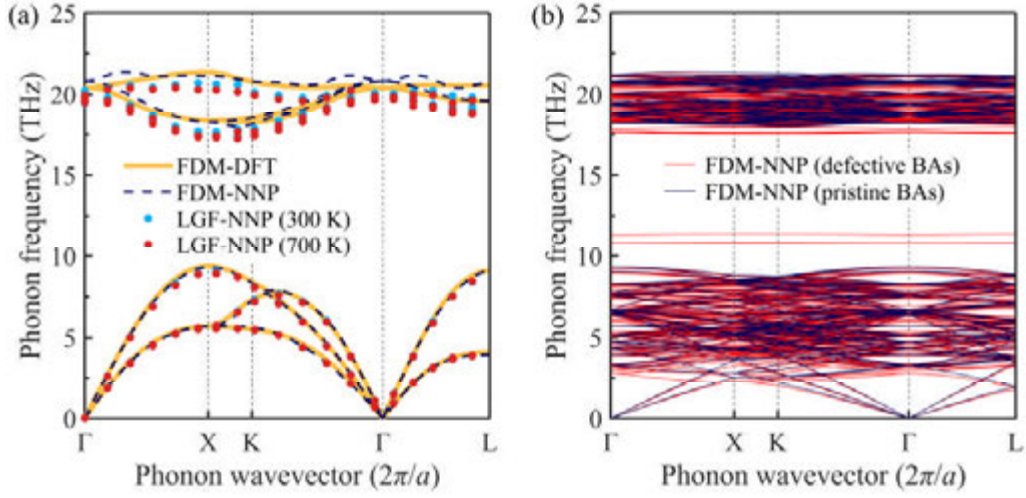


图 2.(a) 利用 FDM-DFT (黄色实线)、FDM-NNP (深蓝色虚线) 和 LGF-NNP (浅蓝色点表示 300 K, 红色点表示 700 K) 方法计算的 BAs 声子色散关系。(b) 利用 LGF-NNP 方法在 300 K 温度下计算的单胞含 128 和 127 (含一个 As 空位) 的 BAs 声子色散。

2.3 声子局域化的计算

声子的 SED 提供了振动模式在传播过程中的功率和强度信息，其中光谱中峰值的半高宽与声子散射率密切相关。图 5(a) 显示了室温下缺陷和原始 BAs 在 Γ 点的 SED。可以看出，与图 2(b) 中绘制的基态结果相比，频率偏移更为明显。由于重正化效应，局部模式被软化到大约 10.3 THz，这与温度有关。通过 MD 模拟拟合获得的声子寿命见图 5(b)。MD 结果从大约 2.0 THz 开始，因为允许的波矢量 (q 点分辨率) 受到超胞尺寸的限制。为了获得 2.0 THz 范围内的声子寿命，需要一个至少由 $6 \times 6 \times 6$ 个单胞组成的超胞。然而，在这种体系下，在相同的 MD 模拟持续时间内，每个 CPU 内核也需要超过 1.0 TB 的内存。在可获得的频率范围内，原始 BAs 的 MD 声子寿命的大小和趋势与 DFT 计算获得的结果基本一致。而对于缺陷 BAs，声子寿命仅为其五分之一，并且在可计算的频率范围内对动量的依赖性较弱。这种现象与有缺陷的硅^[89]和通过格林函数方法和第一性原理研究的 BAs^[67]的报告相似。Tang 等人报告的声子-空穴散射率 (参考文献^[67] 中的图 8) 在 2.0 到 10.0 THz 的频率范围内呈现出向下凹的分布，而声子-声子散射率在这一范围内呈现出向上凹的分布。当两种散射率相当时，产生的散射率和相应的寿命随频率的变化不大。我们注意到，缺陷 BAs 中局域化声子的寿命以前从未被报道过，因为以前的大多数研究都假定在计算 T 矩阵时晶体动力学矩阵和特征向量是完美的。我们的计算显示，局域声子的寿命较短，约为 0.7 ps。这一结果进一步证明了我们的 NNP 在预测 As 空位对缺陷 BAs 中声子传输的抑制作用方面的准确性。

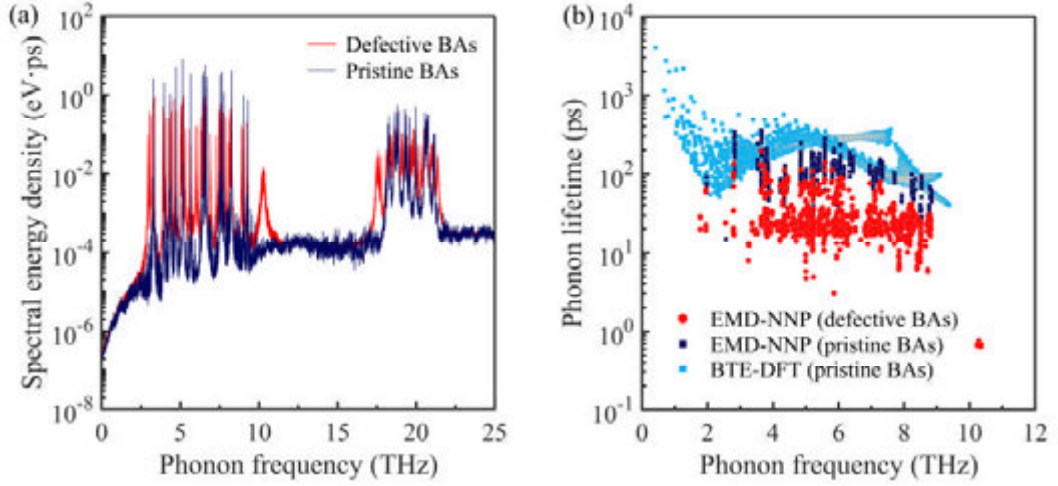


图 3. (a) 利用 EMD-NNP 方法在 Γ 点和 300 K 条件下得到的缺陷（红线）和原始（深蓝线）BAs 的声子 SED；(b) 缺陷（红色圆圈）和原始（深蓝方块）BAs 在 300 K 条件下的 SED 拟合计算的声子寿命。

局部模式通常集中在空位周围。为了评估 NNP 预测对局部声子振动行为的有效性，我们计算了每个声子模式的 PR。PR 的定义如下^[90, 91]：

$$P^{-1}(pq) = N \sum_b \left[\sum_a \xi_a^{b\dagger}(pq) \xi_a^b(pq) \right]^2, \quad (5)$$

其中， N 是单胞中的原子总数。声子特征向量根据图 2(b) 中使用的力常数可计算得出。PR 是一种谐波性质，利用柯希-施瓦茨不等式^[90]可以证明 PR 在 $1/N$ 到 1 的范围内。下限对应于单个原子对给定振动模式做出全部贡献的特定情况，而上限则代表所有原子对给定模式做出同等贡献的情况。图 6(a) 显示了 300 K 时缺陷和原始 BAs 中声学模式的 PR。As 空位对晶格振动的影响可在三个不同的频率范围内讨论。(i) 当频率小于 2.0 THz 时，PR 值基本不变，这表明 As 空位对长波晶格谐振的影响很小。这可以从图 2(b) 中声子谱的低频区域观察到，缺陷 BAs 的色散与原始 BAs 相似，只是由于力常数的减小导致声子群速度略有下降。(ii) 在 2.0 至 10.0 THz 的频率范围内，可以观察到缺陷 BAs 的 PR 显著降低。这表明 As 空位的存在导致参与中短波的原子以不利于能量传输的方式振动，从而降低了振动振幅。(iii) 局域化声子的 PR 值非常低，表明只有空位附近的一小部分原子的振动对其产生贡献。

为了从原子的角度分析声子局域化，我们还计算了 MWF，结果表明缺陷系统中的声子定位在 As 空位上。这也是前面讨论的结论。MWF 的计算公式为^[90]：

$$F_{\Omega}(pq) = \sum_{i \in \Omega} \sum_a \xi_a^{b\dagger}(pq) \xi_a^b(pq), \quad (6)$$

其中 Ω 代表包含相关原子的选定区域。MWF 值从 0 到 1 不等。图 6(b) 显示了缺陷和原始 BAs 的 MWF，其中考虑了空位次近邻原子（用 Ω_1 表示）和晶体中其他原子（用 Ω_2 表示）的。举例说明，原始 BAs 体系中的 Ω_1 区域代表与缺陷 BAs 中被移除的 As 原子的次近邻原子位置对应的原子。MWF 越大，表示相应区域的原子对晶格振动的贡献越大。以局域化声子为例，可以看出 Ω_1 区域的原子在 MWF 中占主导地位，而其他原子虽然占多数，但贡献较小。我们的重点是 Ω_1 区域（图 6(b) 中原始 BAs 为蓝色，缺陷 BAs 为红色）内原子的 MWF 以及对晶格振动的相关贡献。砷空位的引入导致空位附近原子的许多声子模式的 MWFs 显著增加。在增加的同时， Ω_2 区域原子的 MWFs 也相应减少。图 6(c) 显示了 Ω_1 区域原子的 MWF，投影到缺陷 BAs 的声子频散关系上。色条从 0.25 开始，与

图 6(b) 中的红色圆圈相对应。大于 0.25 的 MWF 可视为由于存在空位而变得更加局部化的振动模式。此图可用于确定在引入砷空位时，哪些振动模式表现出更强的局部化。我们还比较了在每个 1.0 THz 间隔内缺陷和原始 BAs 的平均 MWF，如图 6(d) 所示。从图中可以看出，在 2.0 至 4.0 THz 频率范围内，缺陷 BAs 的平均 MWF 明显较高。这表明 Ω_1 区域原子的运动在对这部分声子的贡献更高，因此这些声子在 As 空位附近更受限制。

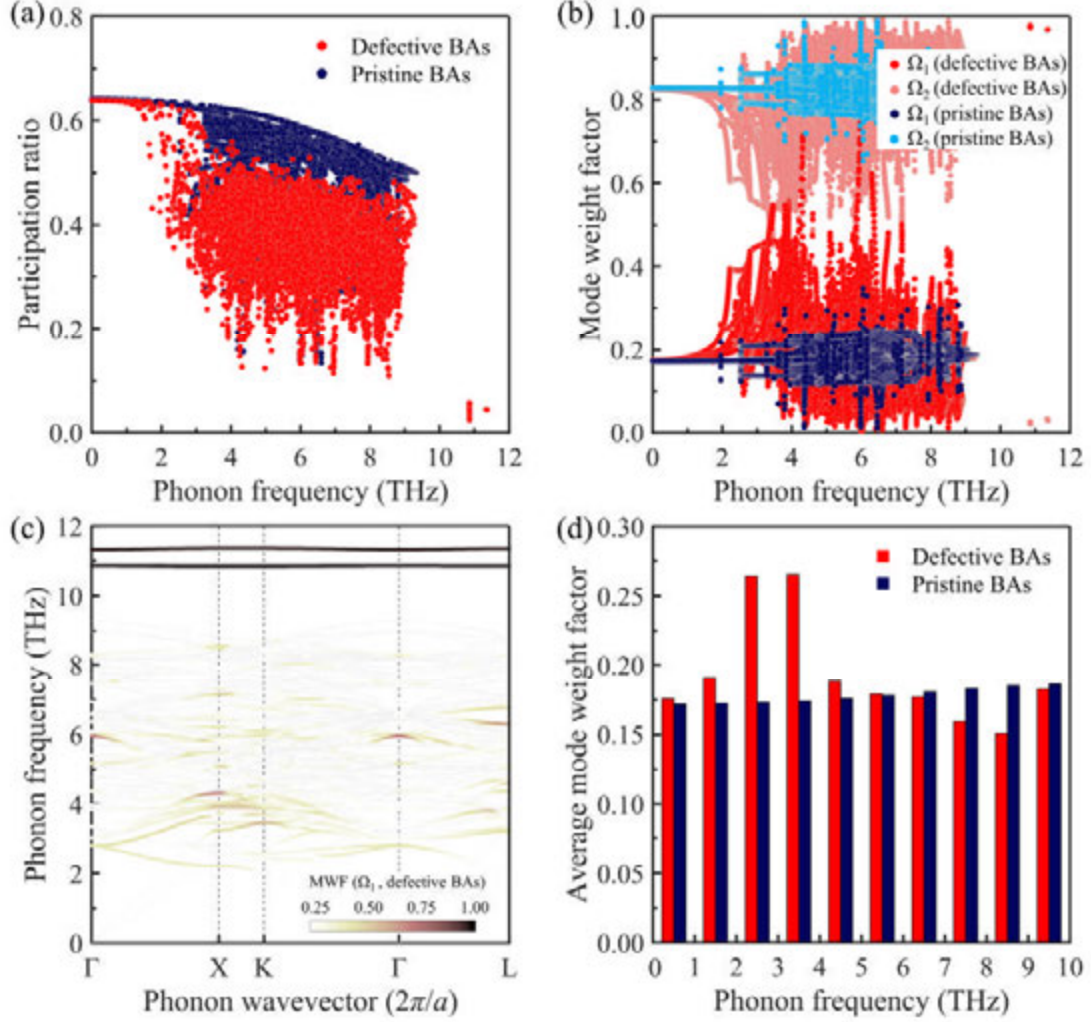


图 4. (a) 在 300 K 下使用 EMD-NNP 方法计算的缺陷（红色圆圈）和原始（深蓝圆圈）BAs 的 PR。浅红色和浅蓝色圆圈代表其他原子的贡献，用区域 Ω_2 表示。(c) Ω_1 中原子的 MWF 在缺陷 BAs 的声子色散关系上的投影。(d) 采样间隔 1.0 THz 下，缺陷（红色条）和原始（深蓝色条）BAs 的平均 MWF。

3 总结

本文中，我们开发出了一种统一的 NNP，可以在很宽的温度范围内准确描述原始和缺陷 BAs。我们的 NNP 可以捕捉到由于 As 空位而在带隙内和光-声学分支上方出现的局域化声子模态，以及随之而来的晶格软化。我们对声子 SED 中的洛伦兹峰进行拟合后发现，声子寿命缩短至原来的五分之一。砷空位的存在极大地限制了振动频率为 2.0 至 4.0 THz 的声子的传播。与原始 BAs 相比，对于许多声子，由距离空位最近的缺陷 BAs 原子范围内的原子产生的 MWF 都显著增加。通过将 MWFs 投影到频散曲线上，可以识别出这些局部声子。我们的研究强调了 MD 模拟与 NNP 结合在一起预测声子输运行为的适用性，为实际半导体中的声子工程提供了理论基础。

参考文献

- [1] BALL P. Feeling the heat: The more that microcircuits are shrunk, the hotter they get. Engineers are on the hunt for ways to cool off computing. *Nature*, 2012, 492(7428): 174-7.
- [2] MION C, MUTH J, PREBLE E, et al. Accurate dependence of gallium nitride thermal conductivity on dislocation density. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(9): 092123.
- [3] MOHAMMAD S N, SALVADOR A A, MORKOC H. Emerging gallium nitride based devices. *Proceedings of the IEEE*, 1995, 83(10): 1306-55.
- [4] BALIGA B J. Gallium nitride devices for power electronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, 2013, 28(7): 074011.
- [5] SLACK G A. Thermal conductivity of pure and impure silicon, silicon carbide, and diamond. *Journal of Applied physics*, 1964, 35(12): 3460-6.
- [6] MABOUDIAN R, CARRARO C, SENESKY D G, et al. Advances in silicon carbide science and technology at the micro-and nanoscales. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2013, 31(5): 050805.
- [7] SARRO P M. Silicon carbide as a new MEMS technology. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2000, 82(1-3): 210-8.
- [8] LINDSAY L, BROIDO D A, REINECKE T L. First-principles determination of ultrahigh thermal conductivity of boron arsenide: a competitor for diamond?. *Phys Rev Lett*, 2013, 111(2): 025901.
- [9] KANG J S, LI M, WU H, et al. Experimental observation of high thermal conductivity in boron arsenide. *Science*, 2018, 361(6402): 575-8.
- [10] LI S, ZHENG Q, LV Y, et al. High thermal conductivity in cubic boron arsenide crystals. *Science*, 2018, 361(6402): 579-81.
- [11] TIAN F, SONG B, CHEN X, et al. Unusual high thermal conductivity in boron arsenide bulk crystals. *Science*, 2018, 361(6402): 582-5.
- [12] KANG J S, LI M, WU H, et al. Integration of boron arsenide cooling substrates into gallium nitride devices. *Nature Electronics*, 2021, 4(6): 416-23.
- [13] BUSHICK K, MENGLE K, SANDERS N, et al. Band structure and carrier effective masses of boron arsenide: Effects of quasiparticle and spin-orbit coupling corrections. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(2): 022101.
- [14] SONG B, CHEN K, BUSHICK K, et al. Optical properties of cubic boron arsenide. *Applied Physics Letters*, 2020, 116(14): 141903.
- [15] YUE S, TIAN F, SUI X, et al. High ambipolar mobility in cubic boron arsenide revealed by transient reflectivity microscopy. *Science*, 2022, 377(6604): 433-6.
- [16] BUCKERIDGE J, SCANLON D O. Electronic band structure and optical properties of boron arsenide. *Physical Review Materials*, 2019, 3(5): 051601.
- [17] KANG J S, LI M, WU H, et al. Basic physical properties of cubic boron arsenide. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(12): 122103.
- [18] LIU T-H, SONG B, MEROUEH L, et al. Simultaneously high electron and hole mobilities in cubic boron-V compounds: BP, BAs, and BSb. *Physical Review B*, 2018, 98(8): 081203.
- [19] LINDSAY L, BROIDO D, REINECKE T. First-principles determination of ultrahigh thermal conductivity of boron arsenide: A competitor for diamond?. *Physical review letters*, 2013, 111(2): 025901.
- [20] FENG T, LINDSAY L, RUAN X. Four-phonon scattering significantly reduces intrinsic thermal conductivity of solids. *Physical Review B*, 2017, 96(16): 161201.
- [21] SLACK G A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *Journal of Physics and Chemistry of*

- Solids, 1973, 34(2): 321-35.
- [22] PROTIK N H, CARRETE J, KATCHO N A, et al. Ab initio study of the effect of vacancies on the thermal conductivity of boron arsenide. *Physical Review B*, 2016, 94(4): 045207.
 - [23] ZHENG Q, POLANCO C A, DU M-H, et al. Antisite pairs suppress the thermal conductivity of BAs. *Physical review letters*, 2018, 121(10): 105901.
 - [24] CHEN X, LI C, XU Y, et al. Effects of impurities on the thermal and electrical transport properties of cubic boron arsenide. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(17): 6974-82.
 - [25] KUTSUKAKE K, ABE T, USAMI N, et al. Formation mechanism of twin boundaries during crystal growth of silicon. *Scripta Materialia*, 2011, 65(6): 556-9.
 - [26] LI W, CARRETE J, A. KATCHO N, et al. ShengBTE: A solver of the Boltzmann transport equation for phonons. *Computer Physics Communications*, 2014, 185(6): 1747-58.
 - [27] LIPPMANN B A, SCHWINGER J. Variational principles for scattering processes. I. *Physical Review*, 1950, 79(3): 469.
 - [28] BEHLER J, PARRINELLO M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces. *Physical review letters*, 2007, 98(14): 146401.
 - [29] BARTÓK A P, PAYNE M C, KONDOR R, et al. Gaussian approximation potentials: The accuracy of quantum mechanics, without the electrons. *Physical review letters*, 2010, 104(13): 136403.
 - [30] BABAEI H, GUO R, HASHEMI A, et al. Machine-learning-based interatomic potential for phonon transport in perfect crystalline Si and crystalline Si with vacancies. *Physical Review Materials*, 2019, 3(7): 074603.
 - [31] WANG H, ZHANG L, HAN J, et al. DeePMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics. *Computer Physics Communications*, 2018, 228: 178-84.
 - [32] CHMIELA S, TKATCHENKO A, SAUCEDA H E, et al. Machine learning of accurate energy-conserving molecular force fields. *Science advances*, 2017, 3(5): e1603015.
 - [33] VANDERMAUSE J, TORRISI S B, BATZNER S, et al. On-the-fly active learning of interpretable Bayesian force fields for atomistic rare events. *npj Computational Materials*, 2020, 6(1): 20.
 - [34] MISHIN Y. Machine-learning interatomic potentials for materials science. *Acta Materialia*, 2021, 214: 116980.
 - [35] TANG L, YANG Z, WEN T, et al. Short-and medium-range orders in Al₉₀Tb₁₀ glass and their relation to the structures of competing crystalline phases. *Acta Materialia*, 2021, 204: 116513.
 - [36] CHAABENE W B, FLAH M, NEHDI M L. Machine learning prediction of mechanical properties of concrete: Critical review. *Construction and Building Materials*, 2020, 260: 119889.
 - [37] KADULKAR S, SHERMAN Z M, GANESAN V, et al. Machine Learning-Assisted Design of Material Properties. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2022, 13: 235-54.
 - [38] DAI F-Z, WEN B, SUN Y, et al. Theoretical prediction on thermal and mechanical properties of high entropy (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}) C by deep learning potential. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 43: 168-74.
 - [39] LI R, LEE E, LUO T. A unified deep neural network potential capable of predicting thermal conductivity of silicon in different phases. *Materials Today Physics*, 2020, 12: 100181.
 - [40] DENG J, STIXRUDE L. Thermal conductivity of silicate liquid determined by machine learning potentials. *Geophysical Research Letters*, 2021, 48(17): e2021GL093806.
 - [41] QIAN X, YANG R. Machine learning for predicting thermal transport properties of solids. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2021, 146: 100642.
 - [42] JUNG J H, SRINIVASAN P, FORSLUND A, et al. High-accuracy thermodynamic properties to the

- melting point from ab initio calculations aided by machine-learning potentials. *npj Computational Materials*, 2023, 9(1): 3.
- [43] KOROTAEV P, NOVOSELOV I, YANILKIN A, et al. Accessing thermal conductivity of complex compounds by machine learning interatomic potentials. *Physical Review B*, 2019, 100(14): 144308.
 - [44] ZHANG L, WANG H, CAR R, et al. Phase diagram of a deep potential water model. *Physical review letters*, 2021, 126(23): 236001.
 - [45] SOSSO G, BERNASCONI M. Harnessing machine learning potentials to understand the functional properties of phase-change materials. *Mrs Bulletin*, 2019, 44(9): 705-9.
 - [46] KOSTIUCHENKO T, KÖRMANN F, NEUGEBAUER J, et al. Impact of lattice relaxations on phase transitions in a high-entropy alloy studied by machine-learning potentials. *npj Computational Materials*, 2019, 5(1): 55.
 - [47] BRAECKEVELT T, GOEMINNE R, VANDENHAUTE S, et al. Accurately Determining the Phase Transition Temperature of CsPbI₃ via Random-Phase Approximation Calculations and Phase-Transferable Machine Learning Potentials. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(19): 8561-76.
 - [48] BYGGMÄSTAR J, NIKOULIS G, FELLMAN A, et al. Multiscale machine-learning interatomic potentials for ferromagnetic and liquid iron. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2022, 34(30): 305402.
 - [49] CHEN K-C, CHEN C Y-C. Stroke prevention by traditional Chinese medicine? A genetic algorithm, support vector machine and molecular dynamics approach. *Soft Matter*, 2011, 7(8): 4001-8.
 - [50] NISHIYAMA T, SEKO A, TANAKA I. Application of machine learning potentials to predict grain boundary properties in fcc elemental metals. *Physical Review Materials*, 2020, 4(12): 123607.
 - [51] VANDENHAUTE S, COOLS-CEUPPENS M, DEKEYSER S, et al. Machine learning potentials for metal-organic frameworks using an incremental learning approach. *npj Computational Materials*, 2023, 9(1): 1-8.
 - [52] PASSERONE D, SAIDI W A, ANDOLINA C M, et al. Robust, Multi-Length-Scale, Machine Learning Potential for Ag–Au Bimetallic Alloys from Clusters to Bulk Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(31): 17438-47.
 - [53] KIM C, PILANIA G, RAMPRASAD R. Machine learning assisted predictions of intrinsic dielectric breakdown strength of ABX₃ perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(27): 14575-80.
 - [54] ZHANG L, CHEN M, WU X, et al. Deep neural network for the dielectric response of insulators. *Physical Review B*, 2020, 102(4): 041121.
 - [55] KIM C, PILANIA G, RAMPRASAD R. From Organized High-Throughput Data to Phenomenological Theory using Machine Learning: The Example of Dielectric Breakdown. *Chemistry of Materials*, 2016: acs.chemmater.5b04109.
 - [56] GUPTA P, RUZICKA E, BENICEWICZ B C, et al. Dielectric Properties of Polymer Nanocomposite Interphases Using Electrostatic Force Microscopy and Machine Learning. 2023.
 - [57] GAN Y, WANG G, ZHOU J, et al. Prediction of thermoelectric performance for layered IV-V-VI semiconductors by high-throughput ab initio calculations and machine learning. *npj Computational Materials*, 2021, 7(1): 176.
 - [58] HUANG Y, YU C, CHEN W, et al. Band gap and band alignment prediction of nitride-based semiconductors using machine learning. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(11): 3238-45.
 - [59] TESKE J D, HUMPOHL S, OTTEN R, et al. A Machine Learning Approach for Automated Fine-Tuning of Semiconductor Spin Qubits. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2019, (13).
 - [60] REISER P, KONRAD M, FEDIAI A, et al. Analyzing dynamical disorder for charge transport in organic

- semiconductors via machine learning. *Journal of chemical theory and computation*, 2021, 17(6): 3750-9.
- [61] DHALIWAL G, NAIR P B, SINGH C V. Machine learned interatomic potentials using random features. *计算材料科学(英文)*, 2022, (1): 10.
 - [62] TANAKA K, HACHIYA K, ZHANG W, et al. Machine-learning analysis to predict the exciton valley polarization landscape of 2D semiconductors. *ACS nano*, 2019, 13(11): 12687-93.
 - [63] ZHU Z, DONG B, GUO H, et al. Fundamental band gap and alignment of two-dimensional semiconductors explored by machine learning. *Chinese Physics B*, 2020, 29(4): 046101.
 - [64] MORTAZAVI B, NOVIKOV I S, PODRYABINKIN E V, et al. Exploring Phononic Properties of Two-Dimensional Materials using Machine Learning Interatomic Potentials. *Applied Materials Today*, 2020, 20: 100685.
 - [65] LYU R, MOORE C, LIU T, et al. Predictive Design Model for Low-Dimensional Organic-Inorganic Halide Perovskites Assisted by Machine Learning. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(32): 12766-76.
 - [66] OUYANG Y, YU C, HE J, et al. Accurate description of high-order phonon anharmonicity and lattice thermal conductivity from molecular dynamics simulations with machine learning potential. *Physical Review B*, 2022, 105(11): 115202.
 - [67] TANG J, LI G, WANG Q, et al. Competition between phonon-vacancy and four-phonon scattering in cubic boron arsenide by machine learning interatomic potential. *Physical Review Materials*, 2023, 7(4): 044601.
 - [68] WEN C, ZHANG Y, WANG C, et al. Machine learning assisted design of high entropy alloys with desired property. *Acta Materialia*, 2019, 170: 109-17.
 - [69] LIU X, XU P, ZHAO J, et al. Material machine learning for alloys: Applications, challenges and perspectives. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022: 165984.
 - [70] ISLAM N, HUANG W, ZHUANG H L. Machine learning for phase selection in multi-principal element alloys. *Computational Materials Science*, 2018, 150: 230-5.
 - [71] HART G, MUELLER T, TOHER C, et al. Machine learning for alloys. *Nature Reviews Materials*.
 - [72] JAFARY-ZADEH M, KHOO K H, LASKOWSKI R, et al. Applying a machine learning interatomic potential to unravel the effects of local lattice distortion on the elastic properties of multi-principal element alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 803: 1054-62.
 - [73] TANG L, KRAMER M J, HO K-M, et al. Phase selection in aluminum rare-earth metallic alloys by molecular dynamics simulations using machine learning interatomic potentials. *Physical Review Materials*, 2023, 7(2): 025601.
 - [74] BAPST V, KECK T, GRABSKA-BARWIŃSKA A, et al. Unveiling the predictive power of static structure in glassy systems. *Nature Physics*, 2020, 16(4): 448-54.
 - [75] FREY N C, AKINWANDE D, JARIWALA D, et al. Machine learning-enabled design of point defects in 2d materials for quantum and neuromorphic information processing. *ACS nano*, 2020, 14(10): 13406-17.
 - [76] GORYAEVA A M, DÉRÈS J, LAPOINTE C, et al. Efficient and transferable machine learning potentials for the simulation of crystal defects in bcc Fe and W. *Physical Review Materials*, 2021, 5(10): 103803.
 - [77] FREITAS R, CAO Y. Machine-learning potentials for crystal defects. *MRS Communications*, 2022: 1-11.
 - [78] ALLEN P B, FELDMAN J L, FABIAN J, et al. Diffusons, locons and propagons: Character of atomic vibrations in amorphous Si. *Philosophical Magazine B*, 1999, 79(11-12): 1715-31.
 - [79] SEYF H R, HENRY A. A method for distinguishing between propagons, diffusions, and locons. *Journal of Applied Physics*, 2016, 120(2): 025101.
 - [80] CHAPUT L, TOGO A, TANAKA I, et al. Phonon-phonon interactions in transition metals. *Physical Review B*, 2011, 84(9): 094302.

- [81] KUBO R. The fluctuation-dissipation theorem. Reports on progress in physics, 1966, 29(1): 255.
- [82] JOYCE G. Lattice Green function for the simple cubic lattice. Journal of Physics A: General Physics, 1972, 5(8): L65.
- [83] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, 1996, 77(18): 3865.
- [84] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. Computational materials science, 1996, 6(1): 15-50.
- [85] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. Physical review b, 1999, 59(3): 1758.
- [86] ZHANG L, HAN J, WANG H, et al. Deep potential molecular dynamics: a scalable model with the accuracy of quantum mechanics. Physical review letters, 2018, 120(14): 143001.
- [87] THOMAS J A, TURNEY J E, IUTZI R M, et al. Predicting phonon dispersion relations and lifetimes from the spectral energy density. Physical Review B, 2010, 81(8): 081411.
- [88] LARKIN J, TURNEY J, MASSICOTTE A, et al. Comparison and evaluation of spectral energy methods for predicting phonon properties. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2014, 11(1): 249-56.
- [89] SUBRAMANIYAN A K, SUN C. Continuum interpretation of virial stress in molecular simulations. International Journal of Solids and Structures, 2008, 45(14-15): 4340-6.
- [90] FELDMAN J L, KLUGE M D, ALLEN P B, et al. Thermal conductivity and localization in glasses: Numerical study of a model of amorphous silicon. Physical Review B, 1993, 48(17): 12589.
- [91] SCHELLING P K, PHILLIPOT S R. Mechanism of thermal transport in zirconia and yttria - stabilized zirconia by molecular - dynamics simulation. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(12): 2997-3007.

金属基体表面甲烷水合物合成过程研究

肖玉华, 王照亮*

(中国石油大学(华东)能源与动力工程系, 新能源学院, 山东, 青岛, 266000)

(Tel: 15954667263, Email: wzhaoliang@upc.edu.cn)

摘要: 金属壁面的存在影响甲烷水合物的合成。本文采用分子动力学模拟铁和铝表面甲烷水合物的合成过程, 提取 F_4 序参数、笼型结构等特征量, 对比不同金属表面甲烷水合物的合成情况, 通过固体与液态水间的相互作用能阐释不同金属对于水合物合成的影响机理。研究表明液态水与铁的相互作用能为其与铝相互作用能的 4.29 倍, 甲烷水合物在铝表面的合成效果优于其在铁表面的合成效果, 且水合物易在远离基体位置成核。

关键词: 金属壁面, 甲烷水合物, 合成, 相互作用能

0 前言

在油气集输过程中, 管道中的高压、低温区域易形成天然气水合物, 造成管道堵塞^[1-2]。研究发现, 水合物堵塞问题不仅发生在管道壁面, 在高压、低温的设备内壁也时有发生, 因此掌握固体壁面上水合物的形成原理和规律, 对于有效防止集输领域水合物堵塞管道问题至关重要。

管道材质和管内流体成分复杂, 不同固体表面水合物的合成过程差距较大, 针对固体表面尤其是金属表面水合物合成过程的研究并不完善。Hu^[3]等针对碳钢表面甲烷水合物形成过程的研究表明碳钢促进水合物成核, 经腐蚀的碳钢增强该促进作用。Zi^[4]等模拟粗糙和光滑含油金属表面甲烷水合物的形成过程, 发现轻质油抑制甲烷水合物的形成, 粗糙金属表面水合物优先于凹槽内成核。Yan^[5]等发现纳米孔隙通过改变甲烷扩散速率影响水合物的形成。白冬生^[6]模拟二氧化碳水合物在固体表面的生成, 结果表明二氧化碳水合物易在弱亲水性的固体表面发生成核现象。Du^[7]等研究层状双氢氧化物中甲烷水合物的合成和相行为, 结果表明受限空间内形成的水合物具有低稳定性。Wang^[8]等研究高岭石和蒙脱石表面甲烷水合物生长现象, 发现高岭石表面缩短水合物成核过程的诱导时间, 蒙脱石表面抑制水合物的形成。Liu^[9]等研究金属纳米颗粒对甲烷水合物合成的促进作用, 表明纳米颗粒的导热性能是促进作用存在差异的原因之一。目前针对金属表面水合物的合成过程仅涉及单一金属体系, 仅采用简单的动力学参数或体系构象表征合成过程, 罕见对金属壁面影响水合物笼型结构形成的机理进行研究。本文从相互作用能的角度构建“相互作用能—分子分布—水合物成核”的关联机制, 研究金属壁面对水合物成核过程的影响机理。此外, 现有研究模型以水和甲烷的预混体系为主, 此类体系影响水合物成核过程中客体分子的扩散过程。本文采用非预混体系研究水合物的成核过程, 并对基体与水合物成核位置的关联性进行分析。

本文模拟铝和铁表面甲烷水合物的合成过程, 采用体系 F_4 序参数和笼型结构数目等参数表征合成过程, 描述水合物笼型结构形成的微观过程, 研究基体对于水合物成核位

置的影响，并从相互作用能角度揭示金属基体影响甲烷水合物合成过程的微观机理。

1 计算方法

1.1 模拟体系及模拟方法

本文建立两种不同金属基体的初始模型，如图 1 所示。模型由 X、Y、Z 方向尺寸为 28.35Å、24.30Å 和 8.10Å 的金属基体、512 个水分子、900 个甲烷分子组成，体系沿 X、Y、Z 方向尺寸大小为 28.35Å、24.30Å 和 75.41Å。

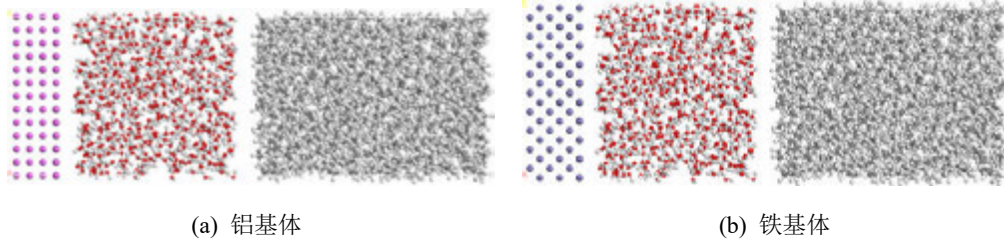


图 1 初始模型

(a) Aluminum matrix; (b) Iron matrix

Fig.1 Initial configuration of simulation system

采用 LAMMPS 软件模拟甲烷水合物合成过程，模拟过程水分子选用 TIP4P-Ew 计算模型^[10]，甲烷分子采用 OPLS-AA 全原子模型^[11]。采用 EAM 势函数描述金属原子间非键结相互作用，其它原子间非键结相互作用采用 Lennard-Jones 势函数进行描述，部分原子间 L-J 势能参数及其所带电荷^[12]如表 1 所示。

表 1 水和甲烷模型参数

Table 1 Parameters of water and methane models

模型	原子类型	$\varepsilon/(kcal/mol)$	$\sigma/\text{\AA}$	Q^-/e	Q^+/e
TIP4P-Ew	O	0.163	3.164	-1.0484	0
	H	0	0	0	0.5242
OPLS-AA	C	0.066	3.5	-0.24	0
	H	0.03	2.5	0	0.06

不同原子间的 L-J 势能参数采用 Lorentz-Berthelot 混合规则计算，如式(1)所示。

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (1)$$

分子间相互作用势包含 L-J 势和静电势，计算方法如式(2)所示。

$$U(r_{ij}) = \sum_{i,j} 4\varepsilon_{ij} \chi \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2)$$

模拟过程 X、Y、Z 方向均采用周期性边界条件，采用速度-Verlet 算法求解牛顿运动方程，时间步长设置为 1fs。分子相互作用的 L-J 势和长程库伦力的截断半径分别设置为 9.5Å 和 8.5Å，采用 PPPM/tip4p 算法计算长程库伦力，计算精度为 10⁻⁶。体系的初始温度设置为 270K，压力设置为 5MPa，模拟步骤如下。

(1) 采用 velocity 和 fix setforce 命令对金属基体进行固定处理，将体系置于 NVT 系综，设置温度为 270K，进行 40ps 弛豫；

(2) 将体系转入 NPT 系综，设置温度为 270K，压力为 5MPa，进行 40ps 弛豫；

(3) 将体系转入 NPT 系综，设置温度为 270K，压力为 5MPa，进行 50ns 模拟。

1.2 参数介绍

(1) 序参数

水合物的合成过程伴随着体系内水分子状态的变化，本文采用四体序参数 F_4 统计体系中形成氢键的两水分子最外侧氢原子及水分子中氧原子组成的二面角，其计算方法如式(3)所示^[13]

$$F_4 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \cos 3\varphi_i \quad (3)$$

式中， n 为体系中氢键的数目， φ_i 为形成氢键的两水分子的二面角。根据 F_4 表征水合物合成过程的原则为，当水分子 $F_4 > 0.7$ 时，可判定其为固相水分子。

(2) 甲烷分子溶解量

客体分子扩散溶解进入液态水是水合物合成的基础，本文采用 Liu^[14]提出的标准计算甲烷分子溶解量，即碳原子周围 0.55nm 范围内水分子数目大于 15 且 0.45nm 范围内无其它碳原子，可认为该碳原子已溶解。

(3) 笼型结构

笼型结构数目作为水合物合成过程最直观的表征参数之一，其识别算法主要有 FSICA^[15]、CHILL^[16]、GRADE^[17]等。水合物的笼型结构由水分子根据氢键网络连接构成，不同类型的水合物具有不同结构及数量的笼型结构，SI 型甲烷水合物由 2 个 5¹² 笼和 6 个 5¹²6² 笼构成；SII 型甲烷水合物由 16 个 5¹² 笼和 8 个 5¹²6⁴ 笼构成。笼型结构的计算可判断体系内笼型结构的生成数量及生成水合物的类型。

本文采用 GRADE 算法识别体系中的笼型结构，根据算法中“环—半笼—笼”的思想即首先识别体系中五元环等环结构，通过环的连接关系识别体系中的半笼(5⁶)，最终由半笼识别体系中完整笼型结构的数目及位置。

2 结果与讨论

2.1 合成表征

采用 VMD 软件观察各时刻体系内水合物合成构象，以铝基体为例，如图 2 所示。7.6ns 时体系内出现首个 5¹² 笼型结构，合成过程呈现笼型结构聚集生长和破裂再重组的特点，某时刻存在的笼型结构在下一时刻会发生部分或完全破裂，部分破裂的笼型结构可与周围其它游离水分子结合形成新的笼型结构，单个游离的笼型结构较易破裂。

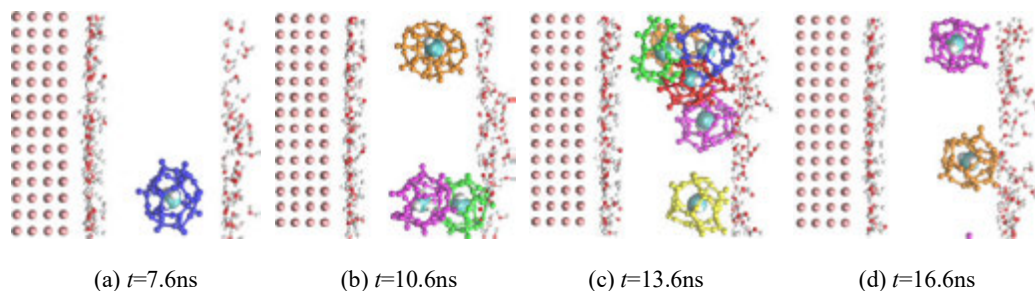


图2 铝体系不同时刻水合物笼型团簇构象

Fig.2 Conformations of hydrate caged clusters at different times in aluminum system

追踪首个出现的笼型结构生成的微观过程如图3所示。2.2ns时，构成笼型结构的水分子分散于体系内；4.8ns时，少量水分子间形成氢键；6.1ns时，多个水分子在氢键作用下相互连接；6.4ns时，半笼结构已初步形成，且半笼结构与成核客体分子的相对位置不再变化，游离水分子在氢键作用下聚集，半笼结构维持稳定后吸附客体分子进入内部；7.2ns时，客体分子被笼型结构完全包裹，笼型结构基本形成，图3(f)表明游离水分子在与笼型结构相连的其它水分子氢键作用下向结构移动；7.6ns时笼型结构完全形成，图3(h)表明在笼型结构周围存在大量无规则氢键，此类氢键的存在是笼型结构的破裂或聚集生长的主要原因。

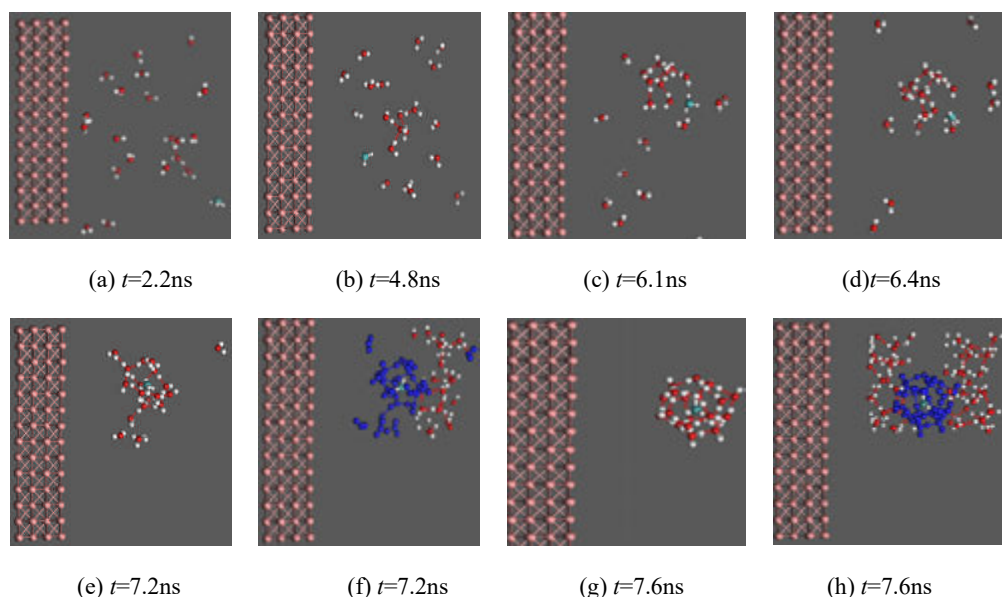


图3 水合物成核过程演化

Fig.3 Evolution of hydrate nucleation process

为直观对比不同金属表面甲烷水合物的合成过程，分别计算不同体系 F_4 序参数、 5^{12} 笼数目、 5^6 半笼数目、五元环数目，如图4所示。两体系 F_4 序参数均呈现先增大后稳定的趋势，铝体系 F_4 维持在 0.25 左右，铁体系 F_4 则维持在 0.05 左右。7.6ns 时铝体系笼型结构数量开始增多，合成过程受游离水分子数量及液相区域范围的影响，体系内完整笼型结构时刻伴随“形成—破裂—再重组”的过程，半笼结构数目呈现与完整笼型结构

数目一致的变化规律。铁体系内直至 50ns 仍无笼型结构的生成，半笼型结构维持在较低的数量；两体系内五元环数量均呈现先减少后稳定的特点，铝体系内五元环数量多于铁体系。

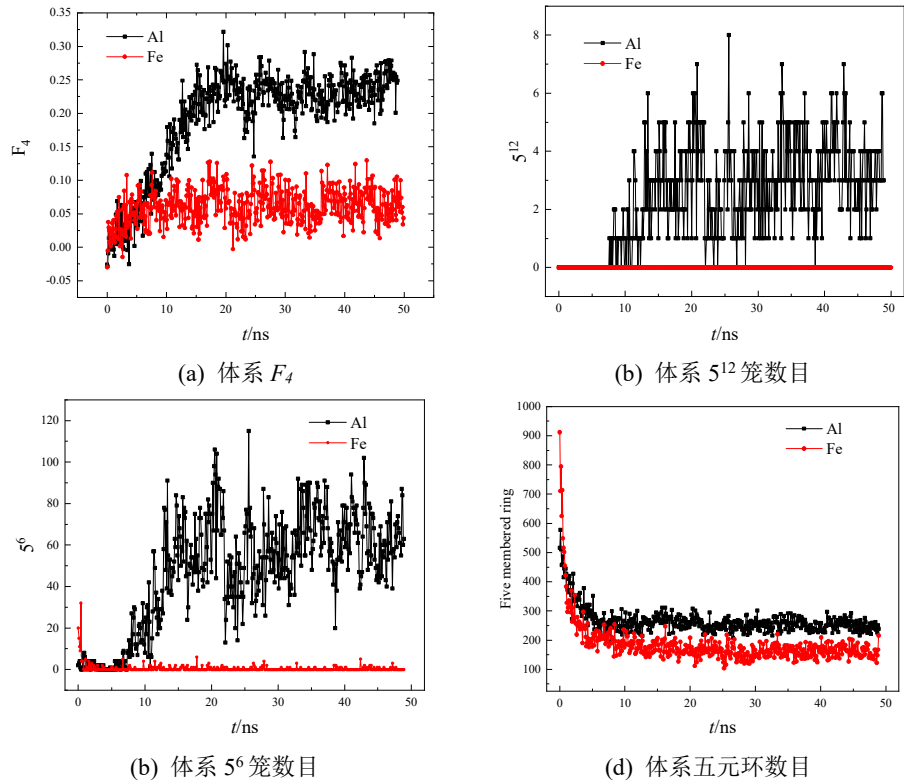


图 4 过程表征参数

(a) F_4 of the system; (b) Number of 5^{12} cages of the system; (c) Number of 5^6 cages of the system; (d) Number of five-membered rings of the system

Fig.4 Parameters for process characterization

2.2 基体影响分析

2.2.1 基体对于水合物合成位置的影响

计算不同时刻体系内水合物笼型团簇距金属基体和气液界面的距离，结果如表 2 所示，结合图 2 不同时刻的体系构象可发现，不同时刻体系内水合物笼型团簇均位于距离基体较远的位置。

表 2 不同时刻水合物笼型团簇距离不同界面距离

Table 2 The distance of hydrate cage clusters from different interfaces at different times

时刻/ns	团簇距金属基体距离/Å	团簇距气液界面距离/Å
7.6	13.4401	10.0940
10.6	15.5386	8.4330
13.6	15.1122	8.9861
16.6	16.3941	8.4482

为进一步研究基体对水合物成核位置的影响，计算体系甲烷分子质量密度沿 Z 方向

分布情况，分层计算体系液相甲烷分子数随时间变化，结果如图 5 所示。图 5(a)中 Layer1 描述近基体液相区域，范围为 7-18Å；Layer2 描述近气体液相区域，范围为 18-32Å。图 5(a)表明近气液相区域内甲烷分子数多于近基体液相区域内甲烷分子数，图 5(b)表明近基体液相区域内甲烷分子多数吸附于基体表面，游离甲烷分子数量过少。综上，铝表面水合物优先于近气体液相区域内成核。

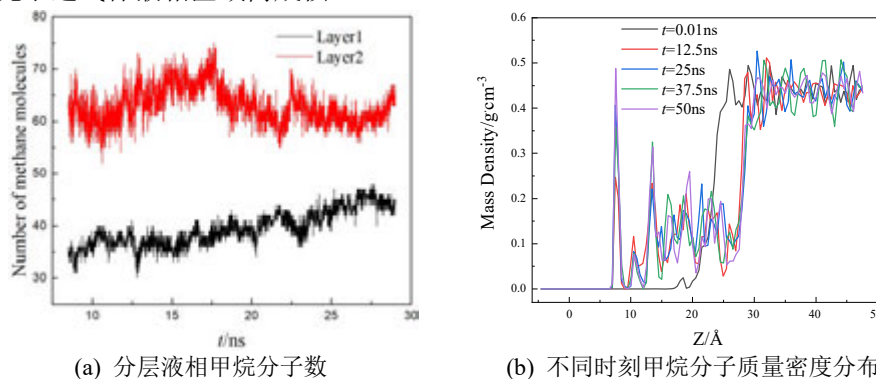


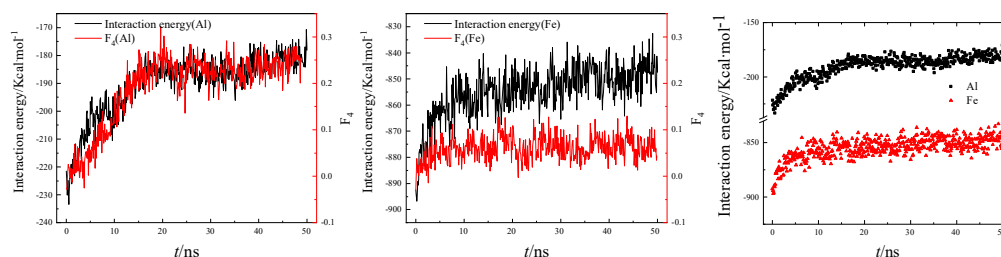
图 5 铝体系液相甲烷分子数及甲烷分子质量密度

(a) Number of methane molecules in liquid phase of different layers; (b) Mass density distribution of methane molecules at different times

Fig.5 Number of methane molecules in liquid phase and mass density of methane molecule of aluminum system

2.2.2 基体对于水合物合成效果的影响

对比铝与铁表面甲烷水合物合成过程发现，铝表面甲烷水合物合成情况优于铁表面，计算基体与液态水间的相互作用能分析其影响机理，如图 6 所示。图 6(a)和 6(b)分别为金属基体与水分子间相互作用能及体系 F_4 变化，随甲烷分子扩散溶解进入液态水，金属基体与水分子之间的相对距离不断减小，直至液相内甲烷分子数达到饱和，二者间的相互作用能先减小后稳定， F_4 先增大后稳定。铝与液态水间的相互作用能为-190.25 kcal/mol，铁与液态水间的相互作用能为-854.77 kcal/mol，铁与液态水间的强相互作用能影响水分子向有序性变化，导致铁体系 F_4 在相互作用能减小时只能增大到 0.05 左右。



(a) 铝与水间作用能及体系 F_4 (b) 铁与水间作用能及体系 F_4 (c) 不同基体与液态水间作用能

图 6 基体与液态水间相互作用能及体系 F_4

(a) Interaction energy between aluminum and water and system F_4 ; (b) Interaction energy between iron and water and system F_4 ; (c) Interaction energy between different matrix and liquid water

Fig.6 Interaction energy between matrix and liquid water and F_4

除水分子外，甲烷分子对水合物的合成过程也存在影响，计算体系水分子质量密度

分布、液相甲烷分子数及氢键数量，如图 7 所示。图 7(a)和 7(b)分别为不同金属体系分子质量密度分布，合成过程中金属表面存在致密水层，由于铁与液态水间的强相互作用能，铁表面致密水层内的水分子数量多于铝表面，体系内游离水分子数量相对减少。图 7(c)为不同金属体系液相甲烷分子数量变化。影响相互作用能的主要因素为原子间 L-J 势能的势阱深度，势阱深度越大，相互作用能越大，铝原子、铁原子分别与碳原子间的势阱深度为 0.1826 kcal/mol 和 0.6341 kcal/mol，甲烷分子与铁基体间的作用能大于其与铝基体间的作用能，铁体系液相甲烷分子数多于铝体系。图 7(d)为体系内氢键数量变化，两体系内初始氢键数量基本一致，氢键数量先增大后稳定，受基体与液态水间作用能的影响铁体系氢键数量少于铝体系。综上，基体与液态水间的相互作用影响水分子和甲烷分子的分布，铁体系液相内甲烷分子数量较多，游离水分子数量较少，气多水少的环境抑制水合物成核；铁与液态水间的强相互作用阻碍氢键的形成，水合物的笼型结构难以形成。

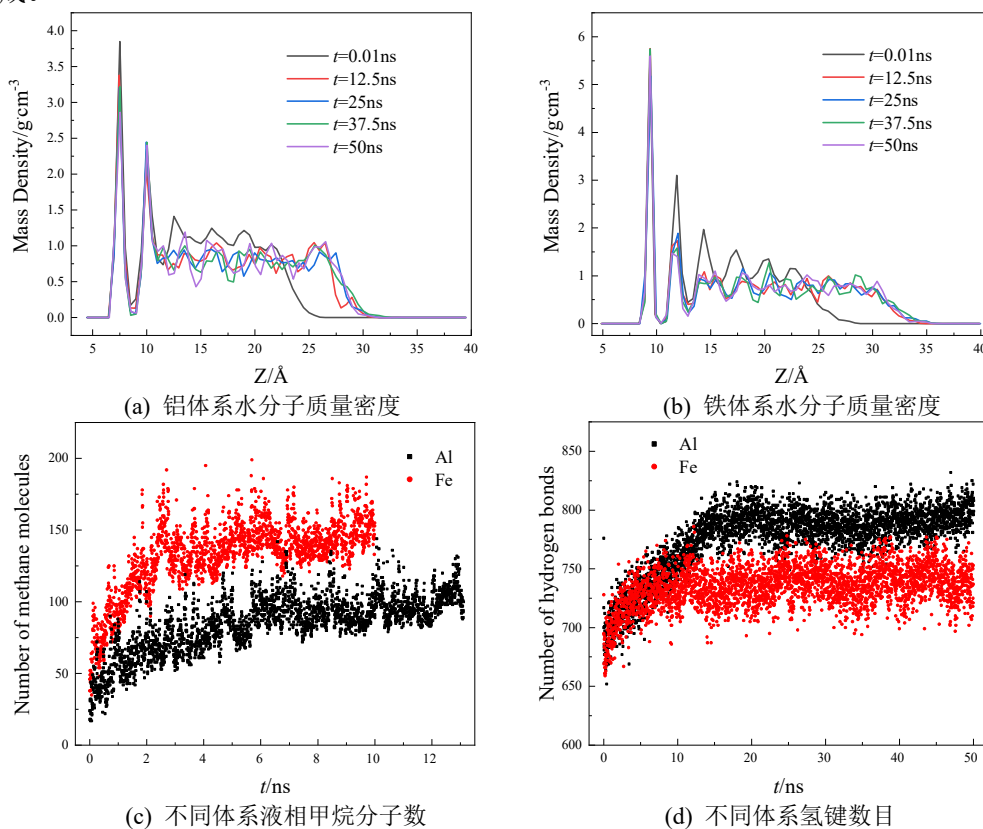


图 7 不同体系影响参数

(a) Mass density of water molecules in aluminum system; (b) Mass density of water molecules in iron system;
 (c) Number of methane molecules in liquid phase of different systems; (d) Number of hydrogen bonds in different systems

Fig.7 Influencing parameters of different systems

3 结 论

本文模拟铝与铁基体表面甲烷水合物的合成过程。研究发现：

(1) 相较于铝表面，甲烷水合物难以在铁表面合成，铁体系五元环、半笼数目等维持在较低数量。铝体系近气相的液相区域内甲烷分子数多于近基体液相区域，水合物

优先于远离基体位置处成核。

(2)铝、铁基体分别与液态水间的相互作用能为-190.25 kcal/mol 和-854.77 kcal/mol, 强相互作用能抑制水合物的合成; 甲烷与铁间的相互作用能大于其与铝间的相互作用能, 导致铁体系液相内甲烷分子数量过多, 抑制甲烷水合物笼型结构的形成。

参考文献

- [1] 张伟东. 气田水合物治理及节能降耗措施. 石油石化节能, 2022, 12(7): 54-58.
Zhang W D. Gas field hydrate treatment and energy- saving measures. Energy Conservation in Petroleum & PetroChemical Industry, 2022, 12(7): 54-58.
- [2] Zerpa L E, Salager J L, Koh C A, et al. Surface Chemistry and Gas Hydrates in Flow Assurance. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(1): 188-197.
- [3] Hu P, Chen D, Zi M, et al. Effects of carbon steel corrosion on the methane hydrate formation and dissociation. Fuel, 2018, 230: 126-133.
- [4] Zi M, Chen D, Wu G. Molecular dynamics simulation of methane hydrate formation on metal surface with oil. Chemical Engineering Science, 2018, 191: 253-261.
- [5] Yan K F, Li X S, Chen Z Y, et al. Molecular Dynamics Simulation of the Crystal Nucleation and Growth Behavior of Methane Hydrate in the Presence of the Surface and Nanopores of Porous Sediment. Langmuir, 2016, 32(31): 7975-7984.
- [6] 白冬生. 气体水合物成核与生长的分子动力学模拟研究: [博士论文]. 北京: 北京化工大学, 2013.
Bai D S. Molecular dynamics simulation of gas hydrate nucleation and growth: [Ph.D. Thesis]. Beijing: Beijing University of chemical technology, 2013
- [7] Du S, Han X, Zheng L, et al. Synthesis and Phase Behavior of Methane Hydrate in a Layered Double Hydroxide: An Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(14): 7889-7897.
- [8] Wang R, Liao B, Wang J, et al. Microscopic molecular insights into methane hydrate growth on the surfaces of clay minerals: Experiments and molecular dynamics simulations. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138757.
- [9] Liu N, Li T, Liu T, et al. Molecular dynamics simulations of the effects of metal nanoparticles on methane hydrate formation. Journal of Molecular Liquids, 2022, 356: 118962.
- [10] Jorgensen W L, Chandrasekhar J, Madura J D, et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. The Journal of Chemical Physics, 1983, 79(2): 926-935.
- [11] Weiner S J, Kollman P A, Nguyen D T, et al. An all atom force field for simulations of proteins and nucleic acids: An All Atom Force Field. Journal of Computational Chemistry, 1986, 7(2): 230-252.
- [12] 韩晓敏. 天然气水合物形成分子动力学模拟研究: [硕士论文]. 北京: 北京化工大学, 2020.
Han X M. Molecular dynamics simulation of natural gas hydrate formation: [Master Thesis]. Beijing: Beijing University of chemical technology, 2020
- [13] Rodgera P M, Foresterb T R, Smithb W. Simulations of the methane hydrate / methane gas interface near hydrate forming conditions. Fluid Phase Equilibria, 1996, 116(1) .

- [14] Liu N, Liu T. Different pathways for methane hydrate nucleation and crystallization at high supercooling: Insights from molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 328: 115466.
- [15] Guo G J, Zhang Y G, Liu C J, et al. Using the face-saturated incomplete cage analysis to quantify the cage compositions and cage linking structures of amorphous phase hydrates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(25): 12048.
- [16] Nguyen A H, Molinero V. Identification of Clathrate Hydrates, Hexagonal Ice, Cubic Ice, and Liquid Water in Simulations: the CHILL+ Algorithm. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(29): 9369-9376.
- [17] Mahmoudinobar F, Dias C L. GRADE: A code to determine clathrate hydrate structures. *Computer Physics Communications*, 2019, 244: 385-391.

低矿化度表面活性剂驱对原油流动的影响

王殿吉¹, 张嘉欣², 张云鹏², 刘悦¹, 陈昊¹, 巴清心³, 李雪芳^{2,*}

(1. 山东大学高等技术研究院, 济南 250061;

2. 山东大学热科学与工程研究中心, 济南 250061;

3. 山东大学机械工程学院, 济南 250061)

(Tel: 0531-88393000, Email: lixf@email.sdu.edu.cn)

摘要: 为了探究低矿化度表面活性剂驱油的机理, 本研究基于微流控实验系统, 在不同矿化度条件下探究表面活性剂种类、浓度对原油-盐水界面性质的影响。实验生成的原油流型均为滴式, 可用液滴尺寸表征界面张力的大小。结果表明, 在低矿化度条件下, 表面活性剂可以降低油水界面张力, 从而减小液滴尺寸。但在不同的复配体系下, 矿化度和表面活性剂对于液滴生成规律的影响并不一致。本研究结果可为地下油藏开采技术提供参考。

关键词: 低矿化度水驱; 表面活性剂; 微流控; 界面特性

1 引言

随着工业的发展, 石油的需求逐年上涨, 如何高效地开采石油成为关注的焦点。石油开采过程一般分为三个阶段, 分别为一次采油、二次采油和三次采油。一次采油是指利用油层的天然能量对石油进行开采, 在进行一次采油后, 油层压力下降, 通过二次采油技术向油层注入水、气, 给油层补充能量, 使油层恢复压力, 从而继续开采石油。研究表明, 在进行一、二次采油后仍有 65% 以上的油藏未被开采^[1], 因此需引入三次采油技术来对残余油进行开采。三次采油是指用化学物质来改善油、气、水及岩石相互之间的性能, 以开采出更多的石油^[2]。其中二次采油和三次采油又被称为提高采收率 (EOR, Enhanced Oil Recovery) 方法。

目前, 水驱是应用最广泛、最成熟的二次采油技术, 适用于大多数油藏。但是越来越多的油田已进入中高含水期^[3], 且水驱对于稠油的开发存在一定的局限性, 需要对水驱模式进行改进, 目前水驱正在向复合模式发展。近年来, 低矿化度水驱作为一种新型 EOR 方法被广泛应用到实际驱油过程中。低矿化度水驱是指将矿化度相对较低的水注入油藏, 以降低残油饱和度, 改变岩石润湿性, 从而提高原油采收率^[4]。低矿化度水因其来源广泛, 加工工艺简单, 对环境污染小等优势^[5], 在石油开采中有广阔的应用前景。在此基础上, 将低矿化度水驱和表面活性剂驱相结合^[6], 利用表面活性剂降低油水界面张力、转变岩石润湿性和乳化油水混合物的能力^[7], 可进一步提升原油采收率。已有研究表明, 与单独使用低矿化度驱或表面活性剂驱相比, 低矿化度表面活性剂驱的采收率更高^{[8][9]}。实际应用过程中, 不同的表面活性剂对矿化度的适应能力并不相同, 因此在这种低矿化度表面活性剂驱大规模应用到现场之前, 需要对不同种类的低矿化度水-表面活性剂复配体系提高原油采收率的影响进行深入研究。

在低矿化度表面活性剂驱中, 盐水的矿化度和离子组成会对表面活性剂的性能造成有一定影响^[10]。张建国^[11]通过实验对低矿化水和表面活性剂复配体系的驱油效果进行评价, 研究表明, 在低矿化度的条件下表面活性剂更易吸附在岩心孔隙表面, 改变了岩石表面的润湿性, 从而使驱油效率更高。Hosseinzade 等人^[12]通过实验发现仅使用 NaCl 的低矿化度表面活性剂驱会使岩石具有更好的水湿性且原油采收率更高。在实际驱油过程中, 需根据盐水

的情况来搭配不同类型的表面活性剂使用。使用单一种类的表面活性剂难以将油水界面张力降至超低水平，因此 Liu 等人^[13]将不同类型的表面活性剂搭配使用，发现当阳离子表面活性剂与阴离子表面活性剂联用时，原油采收率更高。Karnanda 等人^[14]根据液滴尺寸计算出油水界面张力，发现非离子表面活性剂在降低油水界面张力上比阴离子表面活性剂更有效。以往的研究多借助岩心驱替实验对各种驱油剂的驱油效果进行评价，缺少微观孔隙尺度上原油流动状态的研究。为了探究微通道内原油的流动状态，揭示低矿化度表面活性剂驱提高原油采收率的机理，分析矿化度、表面活性剂种类以及浓度对原油液滴生成规律的影响，本研究基于微流控实验平台，使用高速成像系统直观地展示原油在微通道内流动的过程，通道尺寸与实际地下储层的岩心孔隙相当，并对所生成的原油液滴进行分析。

2 材料和实验

2.1 材料

实验使用低矿化度水与表面活性剂的混合溶液作为连续相流体，使用原油作为离散相流体。低矿化度水的矿化度分别为 840 mg/L 和 2100 mg/L，其离子组成如表 1 所示。

表 1 低矿化度水离子组成
Table 1 Composition of ions in low salinity water

矿化度 (mg/L)	浓度 (mM)				离子强度 (mM/kg)
	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	
2100	29.400	0.063	0.950	2.890	40.900
840	11.760	0.025	0.378	1.154	16.400

为探究不同的表面活性剂与低矿化度水搭配的驱油效果，采用了三种表面活性剂，分别是：两性甜菜碱型表面活性剂 1618 醇、非离子表面活性剂 op-10 和阴离子表面活性剂 SDS。表 2 给出了实验所用到的复配溶液的的成分和浓度。实验所用原油粘度为 5.2 mPa·s (75°C)，属于轻质原油，其中 C₁-C₄ 占比 34.2%，C₅-C₃₆ 占比 63.8%。

表 2 低矿化度水和表面活性剂复配体系
Table 2 Lowsalinity water and surfactant compounding system

盐水矿化度 (mg/L)	表面活性剂种类	表面活性剂浓度 (ppm)
840	无	
	1618	500、1000、2000
	op-10	500、1000、2000
	SDS	500、1000、2000
2100	无	
	1618	500、1000、2000
	op-10	500、1000、2000
	SDS	500、1000、2000

2.2 微流控实验系统

实验所用的微芯片如图 1 所示，流体通道深度为 38 μm，液滴受连续相的冲击挤压在两种流体交汇处形成。考虑到通道壁面需要具有较好的化学惰性及亲水性，实验所用芯片为玻璃材质，采用湿法刻蚀工艺进行加工。

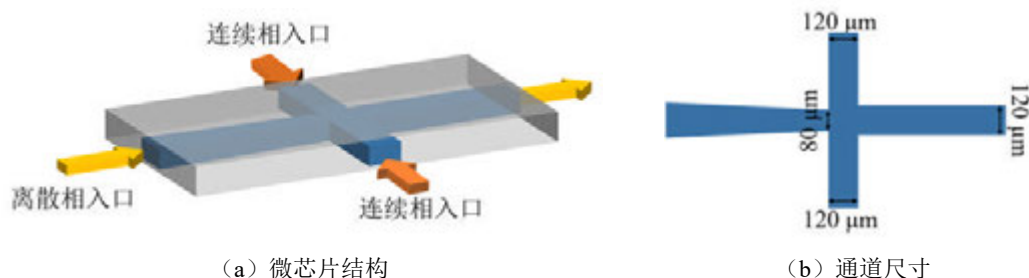


图 1 微芯片

Figure 1 Microchip

实验所用的微流控实验系统如图 2 所示，通过压力控制器，离散相流体和连续相流体由双通道注入微流控芯片，并在十字型结构处交汇生成液滴，液滴随连续相流体向下游流动。离散相流体和连续相流体均由压力控制，其中离散相流体的入口压力为 210 mbar，连续相流体的入口压力为 220 mbar。在实验开始时，需对显微镜视野亮度进行调节，使不同流体之间的分界线清晰地展现在视野当中，便于后期利用图像处理软件通过创建液滴轮廓对液滴进行识别。随后开启连续相流体通道的压力阀，使连续相流体充满整个微流控芯片通道后再开启离散相通道压力阀，待液滴稳定生成后，使用高速摄像机耦合光学显微镜进行观察和记录，拍摄帧率为 10000 fps。

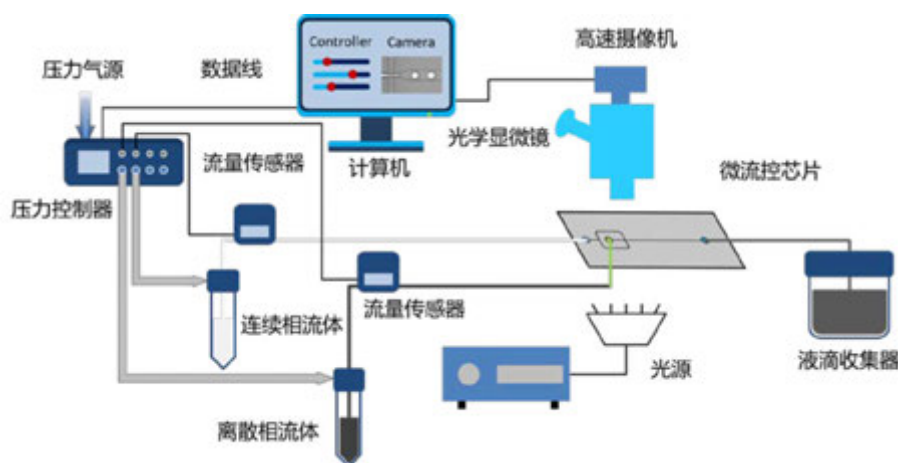


图 2 微流控实验系统

Figure 2 The microfluidics experiment system

3 结果和讨论

3.1 原油流动状态

原油在微通道内的流动状态分为滴式和喷式两种。在本次实验中，液滴的流动状态均为滴式。以矿化度为 840 mg/L 且 1618 表面活性剂浓度为 500 ppm 时的液滴生成过程为例，图 3 给出了在该复配体系下一个液滴的生成过程。上一个液滴刚刚脱离的时间记为 0 ms，此后 0-16 ms 为生长阶段，此阶段占据了大部分的液滴生成过程。此时界面张力处于主导地位，离散相完全附着在管口，随着离散相的注入，液滴头部尺寸不断增大。16-20 ms 为脱离阶段，离散相的润湿半径出现减小的趋势，液滴颈部随时间推移向下游移动，并在剪切力和界面张力的作用下变得细长，直到剪切力克服了油水界面张力，颈部发生断裂，液滴完成脱离。在液滴脱离离散相后，最初离散相的界面呈锥形，在界面张力的作用下，离散相界面迅速发生回弹，并开始进入到下一个液滴的生成过程。

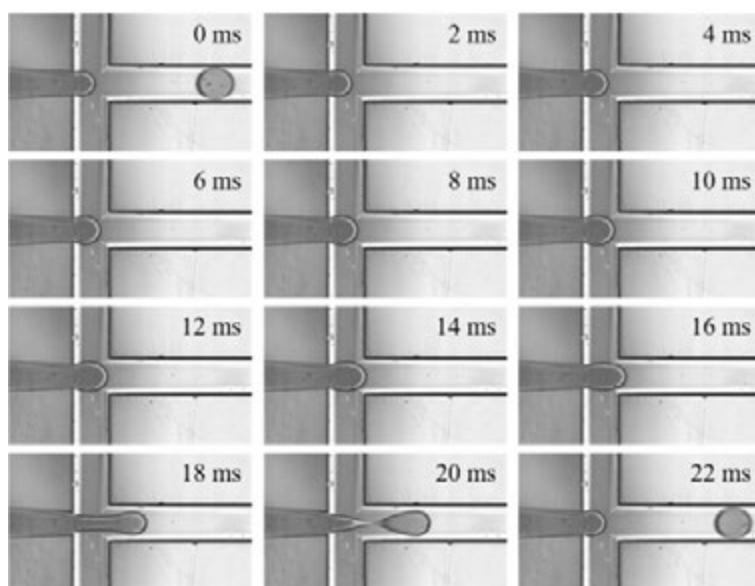


图3 液滴生成过程（矿化度为 840 mg/L 且 1618 表面活性剂浓度为 500 ppm）

Figure 3 Droplet generation process (Salinity of 840 mg/L and 1618 surfactant concentration of 500 ppm)

该滴式流型下所生成的 100 个液滴的尺寸分布和生成时间分布如图 4 所示，液滴尺寸分布在 $12000 \sim 13282 \mu\text{m}^2$ 之间，液滴生成时间分布 $18 \sim 25 \text{ ms}$ 之间，可以发现在该滴式流型下，液滴的生成过程周期性强，尺寸分布集中。

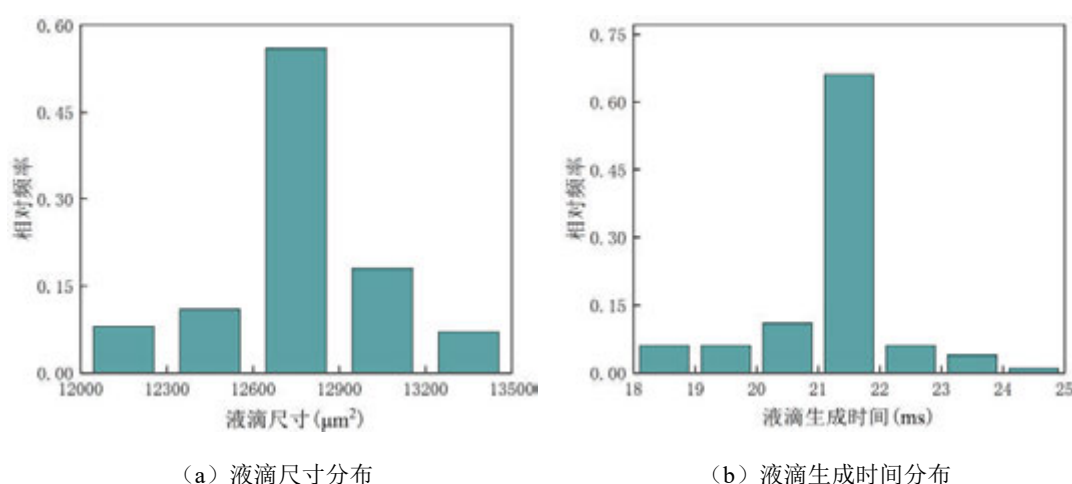


图4 液滴尺寸和液滴生成时间分布直方图

Figure 4 The histogram of droplet size and generation time

3.2 低矿化度表面活性剂驱对液滴尺寸的影响

通过在低矿化度水中添加表面活性剂，可以降低油水界面张力。不同的表面活性剂对油水界面张力的影响存在较大的差异，为了直观地展现这种差异，本研究利用原油液滴尺寸的变化来体现原油-盐水界面张力的变化。

图 5 展示了在低矿化度水和 1618 表面活性剂复配体系下的液滴尺寸。矿化度为 840 mg/L 时，液滴尺寸随 1618 表面活性剂浓度的增大而减小。而在矿化度为 2100 mg/L 时，液滴尺寸随着表面活性剂浓度的增大呈现出先减小后增大的趋势，并且当表面活性剂浓度达到 2000 ppm 时，液滴尺寸超过未添加表面活性剂时的液滴尺寸。

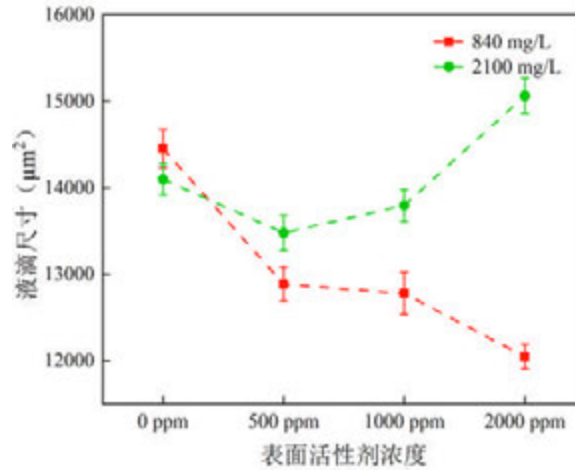


图 5 低矿化度水和 1618 表面活性剂复配体系的液滴尺寸变化比较

Figure 5 Comparison of droplet size for different low salinity water and 1618 surfactant systems

如

图 6 所示，在矿化度为 840 mg/L、2100 mg/L 时，添加 op-10 表面活性剂均可以有效降低油滴尺寸，并且液滴尺寸随着浓度的增大呈现出先减小后不变的趋势。这主要归因于吸附在油水界面的 op-10 分子随着表面活性剂浓度的增大而增多，而当 op-10 表面活性剂浓度增大到 1000 ppm 时，op-10 分子在油水界面上的分布排列紧密，油水界面对表面活性剂分子的吸附能力达到饱和，导致油水界面张力不再降低，液滴尺寸达到最小。在矿化度为 840 mg/L 时，op-10 表面活性剂减小液滴尺寸的效果更好。

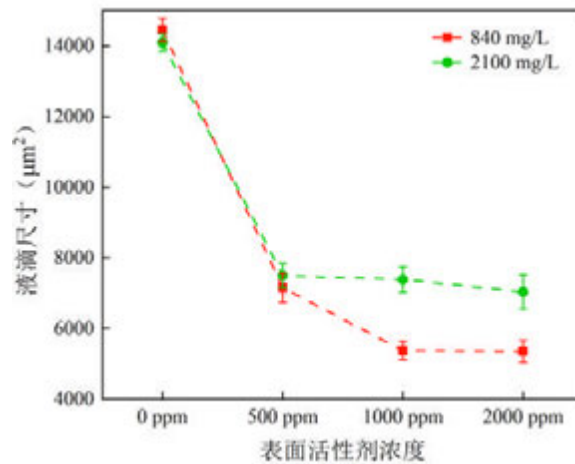


图 6 低矿化度水和 op-10 表面活性剂复配体系的液滴尺寸变化比较

Figure 6 Comparison of droplet size for different low salinity water and op-10 surfactant systems

由于 SDS 是阴离子表面活性剂，当 SDS 分子吸附在油水界面时，头部基团之间会产生静电而相互排斥，所以油水界面张力并不会随着 SDS 表面活性剂浓度的增大而持续减小。如图 7 所示，随着 SDS 表面活性剂浓度的增大，液滴尺寸先减小后增大再减小。这是因为当表面活性剂浓度较低时，静电排斥的效果并不明显，吸附在油水界面上的 SDS 分子随着表面活性剂浓度的增大而逐渐分布紧密，油水界面张力持续降低。但当浓度增加到 500 ppm 时，静电排斥效果开始显现，SDS 分子在油水界面上的分布逐渐变得疏松，降低油水界面张力的能力下降，导致液滴尺寸回升。当浓度继续增大到 1000 ppm 时，盐水相与原油相中 SDS 表面活性剂的浓度差增大，SDS 分子继续从水相向油相中扩散，吸附在油水界面上的 SDS 分子数量变多、分布更加紧密，使油水界面张力又开始继续减小。

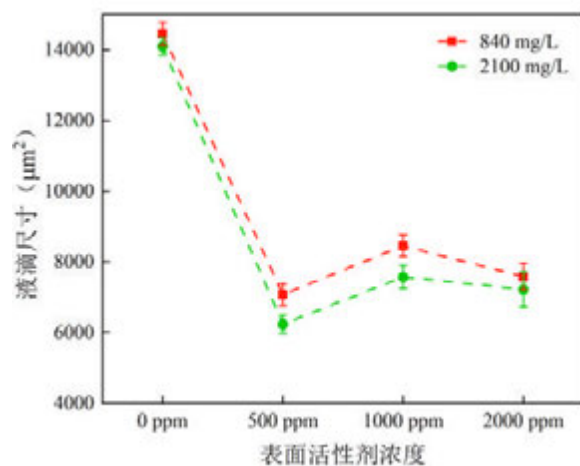


图 7 低矿化度水和 SDS 表面活性剂复配体系的液滴尺寸变化比较

Figure 7 Comparison of droplet size for different low salinity water and SDS surfactant systems

3.3 低矿化度表面活性剂驱对液滴生成频率的影响

当添加高浓度的 1618 表面活性剂时, 连续相的黏度增大, 导致连续相和离散相流动受阻, 连续相对离散相施加的剪切力变小, 从而使得颈部难以断裂, 单个液滴生成时间变长。由图 8 可知, 液滴生成频率随 1618 表面活性剂浓度的增大而先增大后减小, 随矿化度的增大而减缓。

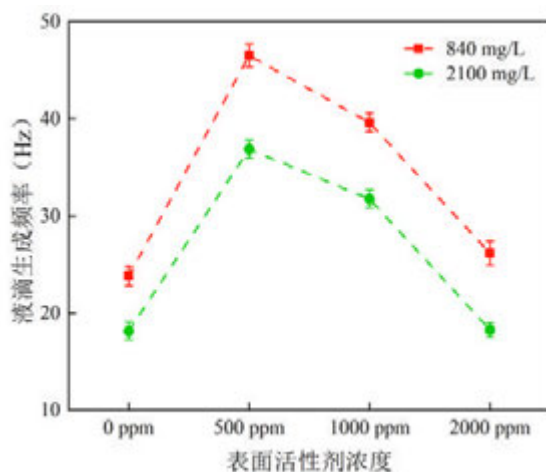


图 8 低矿化度水和 1618 表面活性剂复配体系的液滴生成频率变化比较

Figure 8 Comparison of droplet generation frequency for different low salinity water and 1618 surfactant systems

如图 9 所示, 液滴生成频率随着 op-10 表面活性剂浓度的增大而增大, 同时随着矿化度的增加而减小。这是由于在添加 op-10 表面活性剂时, 黏度并没有显著增加, 连续相与离散相流速较快, 导致在液滴的生成过程中连续相施加的剪切力增大。同时 op-10 表面活性剂使油水界面张力减小, 低界面张力难以维持液滴头部的形状, 使得颈部更易发生断裂, 从而加快了液滴生成。由图 10 可知, 在两种矿化度下, 添加任意浓度的 SDS 表面活性剂均可以加快液滴生成, 但当 SDS 表面活性剂浓度达到 500 ppm 及以上时, SDS 表面活性剂浓度对液滴生成频率的影响呈现出相反的趋势。在矿化度为 840 mg/L 时, 液滴生成频率随着表面活性剂浓度的增大而增大。而在矿化度为 2100 mg/L 时, 液滴生成频率却随着表面活性剂浓度的增大而呈现先增大后减小的趋势, 但总体的液滴生成频率大于矿化度为 840 mg/L 条件下的频率。

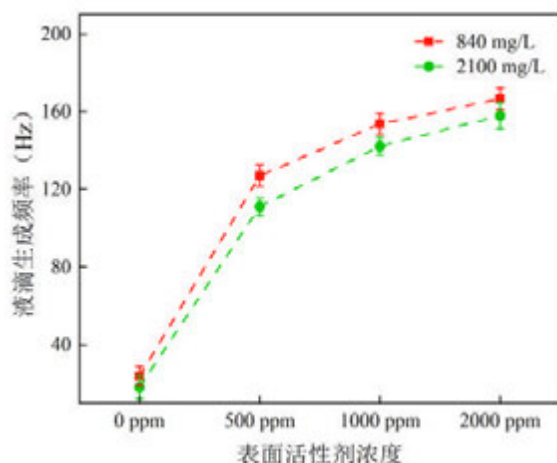


图 9 低矿化度水和 op-10 表面活性剂复配体系的液滴生成频率变化比较

Figure 9 Comparison of droplet generation frequency for different low salinity water and op-10 surfactant systems

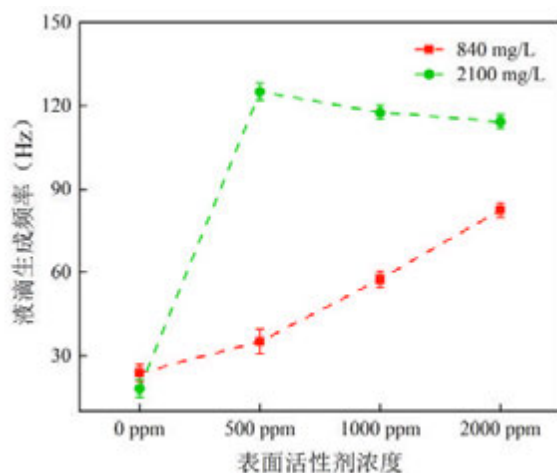


图 10 低矿化度水和 SDS 表面活性剂复配体系的液滴生成频率变化比较

Figure 10 Comparison of droplet generation frequency for different low salinity water and SDS surfactant systems

4 结论

本研究基于微流控实验系统,对原油在十字型微通道内的流动状态和所生成的液滴进行了分析。结果表明,在低矿化度水和表面活性剂复配体系下,原油流型均为滴式流动。液滴的生成过程分为生长阶段和脱离阶段,其中生长阶段占整个过程的绝大部分。在这种滴式流动下,原油可以稳定生成尺寸集中、周期性强的液滴。

低矿化度表面活性剂驱主要通过减小油水界面张力来减小原油液滴尺寸。但在不同的复配体系下,矿化度和表面活性剂对于液滴尺寸和液滴生成频率的影响并不一致,其中:

(1)在矿化度为 840 mg/L 时,液滴尺寸随着 1618 表面活性剂浓度的增大而逐渐减小。而当矿化度的提高到 2100 mg/L 时,液滴尺寸随着 1618 表面活性剂浓度的增大而先减小后增大。同时,液滴生成频率随着 1618 表面活性剂浓度的增大呈现出先增大后减小的趋势。

(2)当使用 op-10 表面活性剂时,随着 op-10 表面活性剂浓度的增大,液滴尺寸呈现出先减小后不变的趋势,且液滴生成频率逐渐加快。但随着矿化度的提高,op-10 表面活性剂减小液滴尺寸和加快液滴生成的效果逐渐减小。

(3)随着 SDS 表面活性剂浓度的增大,液滴尺寸呈现出先减小后增大再减小的趋势。当矿化度为 840 mg/L 时,液滴生成频率随着表面活性剂浓度的增大逐渐加快。但当矿化度为 2100 mg/L 时,液滴生成频率呈现先增大后减小的趋势。随着矿化度的提高,SDS 表面活

性剂减小液滴尺寸和加快液滴生成的效果更加显著。

本研究有助于了解在不同低矿化度水和表面活性剂复配体系下,矿化度和表面活性剂的种类及浓度对原油流动状态和所生成液滴的影响,对实际工程中使用低矿化度表面活性剂驱油具有指导意义。

参考文献

- [1] Takeya M, Shimokawara M, Elakneswaran Y, et al. Predicting the electrokinetic properties of the crude oil/brine interface for enhanced oil recovery in low salinity water flooding[J]. *Fuel*, 2019, 235: 822-831
- [2] 李广超. 国内油田三次采油提高采收率主体技术进展(上)[J]. *油田化学*, 2023, 40(01): 168-174
LI Guang-Chao. Progress of Main Enhanced Oil Recovery Technologies for Oilfields in China(I)[J]. *OILFIELD CHEMISTRY*, 2023, 40(01): 168-174
- [3] Cao C, Lin M. Present situation and development trend of water drive development technology in the oil field: Take China as an example[J]. *Advances in Resources Research*, 2022, 2(4): 99-119
- [4] Dang C, Nghiem L, Nguyen N, et al. Mechanistic modeling of low salinity water flooding[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 146: 191-209
- [5] 闫飏, 范洪富, 伍国栋. 低矿化度水驱提高原油采收率研究进展[J]. *油田化学*, 2022, 39(03): 554-563
YAN Biao, Fan Hong-Fu, Wu Guo-Dong. Research Progress of Low Salinity Water Flooding for EOR[J]. *OILFIELD CHEMISTRY*, 2022, 39(03): 554-563
- [6] 栗原君, 夏楠, 李艳萍. 低矿化度水及十六烷基羟丙基磺基甜菜碱表面活性剂的驱油作用[J]. *油田化学*, 2016, 33(03): 487-491
LI Yuan-Jun, XIA Nan, LI Yan-Ping. Oil Displacement Effect of Low Salinity Water and Hexadecyl Hydroxypropyl Sulfo Betaine Surfactant[J]. *OILFIELD CHEMISTRY*, 2016, 33(3): 487-491
- [7] 候华晶. 表面活性剂驱油提高采收率原理及影响因素分析[J]. *化工设计通讯*, 2022, 48(04): 28-30
HOU Hua-Jing. Principle and Influencing Factors Analysis of Enhanced Oil Recovery by Surfactant Flooding[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2022, 48(04): 28-30
- [8] Alagic E, Skauge A. Combined low salinity brine injection and surfactant flooding in mixed- wet sandstone cores[J]. *Energy & fuels*, 2010, 24(6): 3551-3559
- [9] Spildo K, Johannessen A M, Skauge A. Low salinity waterflood at reduced capillarity[C]//SPE improved oil recovery symposium. OnePetro, 2012
- [10] Belhaj A F, Elraies K A, Mahmood S M, et al. The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2020, 10: 125-137
- [11] 张建国. 低矿化度水/表面活性剂复合驱提高采收率技术[J]. *断块油气田*, 2019, 26(05): 609-612, 637
ZHANG Jian-Guo. Alternative injection of low salinity water/surfactant to improve recovery[J]. *Fault-Block Oil and Gas Field*, 2019, 26(05): 609-612, 637
- [12] Hosseinzade Khanamiri H, Baltzersen Enge I, Nourani M, et al. EOR by low salinity water and surfactant at low concentration: impact of injection and in situ brine composition[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(4): 2705-2713
- [13] Liu J, Liu S, Zhong L, et al. Ultra-low Interfacial Tension Anionic/Cationic Surfactants System with Excellent Emulsification Ability for Enhanced Oil Recovery[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023: 121989
- [14] Karnanda W, Benzagouta M S, AlQuraishi A, et al. Effect of temperature, pressure, salinity, and surfactant concentration on IFT for surfactant flooding optimization[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2013, 6: 3535-3544

粗糙表面去离子水蒸发的动力学分析

刘斌¹, 李卓睿¹, 毕丽森¹, 胡恒祥¹, 曾涛¹, 李睿¹

(1 天津商业大学, 天津市制冷技术重点实验室, 天津 300134)

(Tel:15822518582, Email: lbtjcu@tjcu.edu.cn)

摘要: 本文对三种粗糙度的玻璃基底上的去离子水滴蒸发进行了实验研究。结果表明, 整个蒸发过程可分为 5 个阶段。即膨胀阶段、第一粘滞阶段、第二粘滞阶段、跳跃阶段和最后蒸发阶段。粗糙度为 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.15\mu\text{m}$ 和 $0.2\mu\text{m}$ 的玻璃基底上, 第一粘滞阶段, 其平均蒸发速率分别为 $0.005\mu\text{l/s}$ 、 $0.0058\mu\text{l/s}$ 、 $0.064\mu\text{l/s}$, 第二粘滞阶段, 其平均蒸发速率分别为 $0.0025\mu\text{l/s}$ 、 $0.0026\mu\text{l/s}$ 、 $0.0027\mu\text{l/s}$, 液滴的整体热质传递以非均匀蒸发效应为主。此外, 还用吉布斯自由能解释了钉扎-去钉扎的机理。

关键词: 固着液滴; 蒸发模式; 基底粗糙度; 钉扎-去钉扎

0 前言

固着液滴蒸发是一个极为普遍又相对复杂的过程。关于固着液滴蒸发的研究在喷雾冷却^[1]、印刷和涂层^[2-4]等工业生产及应用领域中具有重要意义。因此, 固着液滴蒸发仍然是当前科学研究的热点。

目前学者们已经使用了大量的实验、理论和模拟方法对固着液滴蒸发过程中的热质传递和蒸发动力学行为进行了深入研究。研究表明, 由于液滴蒸发受到基底温度、界面能量、润湿特性、基底热导率以及基底粗糙度等因素的影响^[5-11], 三种蒸发模式会在固着液滴的蒸发过程中不定出现, 其蒸发动力学行为不同。其中, 基底粗糙度对于固着液滴蒸发的影响比较复杂。Erbil^[12]等人发现基底粗糙度会影响液滴蒸发的速率, 从而影响液滴蒸发模式的转变。Wang 等人^[13-14]从能垒的角度解释了液滴的钉扎-去钉扎现象。Zheng^[15]等人研究了正弦函数表示的粗糙表面上的液滴润湿行为, 发现液滴接触角随表面粗糙度变化显著。Lin^[16]等人发现液滴在粗糙亲水表面常表现为 Wenzel 润湿状态, 基底粗糙度会增加液滴钉扎的概率。Chen^[17]等人发现在粗糙超疏水表面上, 液滴蒸发以固定接触角模式为主, 直到液滴蒸发达到临界特征尺寸, 液滴的润湿状态从 Cassie-Baxter 状态转变为 Wenzel 状态, 蒸发模式从恒定接触角模式转变为恒定接触半径模式。

目前对于粗糙度影响固着液滴蒸发这方面的研究, 重点关注了粗糙结构的形状和几何排列对于固着液滴蒸发特性的影响。没有具体分析粗糙度对固着液滴蒸发特性的影响。为此, 本文通过实验研究了去离子水液滴在粗糙结构形状相同但粗糙度不同的基底上的蒸发。分析了粗糙度对去离子水固着液滴蒸发动力学及蒸发过程中传热传质的影响。

1 材料和方法

1.1 实验材料

实验选取无色澄清透明的去离子水（天津商业大学生物食品学院），最高电阻率为 18 MΩ·cm，基底选取粗糙度（Ra）为 0.1 μm、0.15 μm 以及 0.20 μm，材质为光学玻璃的比较样板，样板正面中上部刻有尺寸为 10 mm×18 mm 的矩形粗糙图案。

1.2 实验方法

实验主要采用液滴形状分析系统，如图 1 所示，我们拍摄并记录了基底温度为 30℃时，三种粗糙基底上蒸发的去离子水液滴。在记录过程中，液滴形状分析仪可以自动确定液滴蒸发过程中的接触角和接触半径。所有实验都是在相同的室内通风和照明环境下进行的。环境温度控制在 25±0.2℃，相对湿度控制在 30%左右。

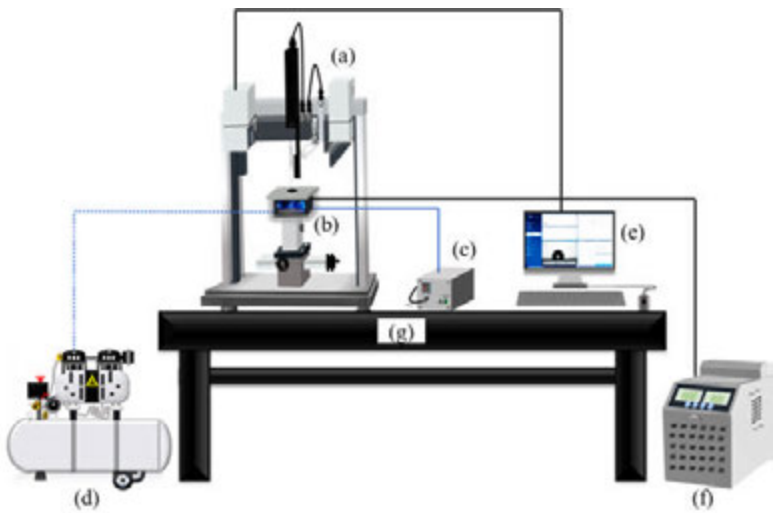


图 1 液滴形状分析仪示意图 (a) 液滴形状分析仪, (b) 恒温恒湿箱, (c) 温控箱, (d) 循环水泵, (e) 电脑, (f) 低温恒温槽, (g) 减震平台

2 结果分析

2.1 基底粗糙度对蒸发模式的影响

图 2 展示了液滴在不同粗糙度（Ra = 0.10 μm、Ra = 0.15 μm、Ra = 0.20 μm）基底上蒸发过程中接触角和接触半径随蒸发时间的演化规律。

如图 2 所示，液滴在不同粗糙度基底上的蒸发过程均可分为五个典型阶段：膨胀阶段、第一粘滞阶段、第二粘滞阶段、跳动阶段以及最后蒸发阶段。液滴在膨胀阶段，接触角和接触半径同时增大，蒸发模式为 Mixed 模式。在第一粘滞阶段，液滴在粗糙度为 0.10 μm、0.15

μm 以及 $0.20\ \mu\text{m}$ 基底上接触半径的变化率分别为 $-5.5\times 10^{-4}\ \text{mm/s}$ 、 $-8.84\times 10^{-4}\ \text{mm/s}$ 、 $-10.1\times 10^{-4}\ \text{mm/s}$ ，而接触角的变化率分别为 $-0.12\ ^\circ/\text{s}$ 、 $-0.125\ ^\circ/\text{s}$ 、 $-0.13\ ^\circ/\text{s}$ 。接触半径缓慢变化而接触角不断减小。该阶段液滴的蒸发模式为 CCR 模式。液滴在第二粘滞阶段的演化规律与第一粘滞阶段类似，液滴的蒸发模式同样为 CCR 模式。液滴在跳动阶段的显著特点为接触半径突然减小而接触角则突然增大，该阶段液滴的蒸发模式为 Mixed 模式。液滴在最后蒸发阶段，接触半径和接触角均迅速减小，该阶段液滴的蒸发模式为 Mixed 模式。

综上所述，液滴在不同粗糙度基底上的蒸发模式均为 CCR 模式和 Mixed 模式。随着基底粗糙度的增大，液滴的蒸发模式并没有出现明显变化，但由于基底粗糙度的增大，液滴初始接触角增大，初始接触半径减小，使得液滴在不同粗糙度基底上所受的钉扎力和去钉扎力不同，同时液滴与不同粗糙度基底的传热效率也不相同。因此，对于不同粗糙度的基底而言，液滴的每个阶段持续时间略有不同，且每个阶段液滴接触角和接触半径的变化速率也略有不同。

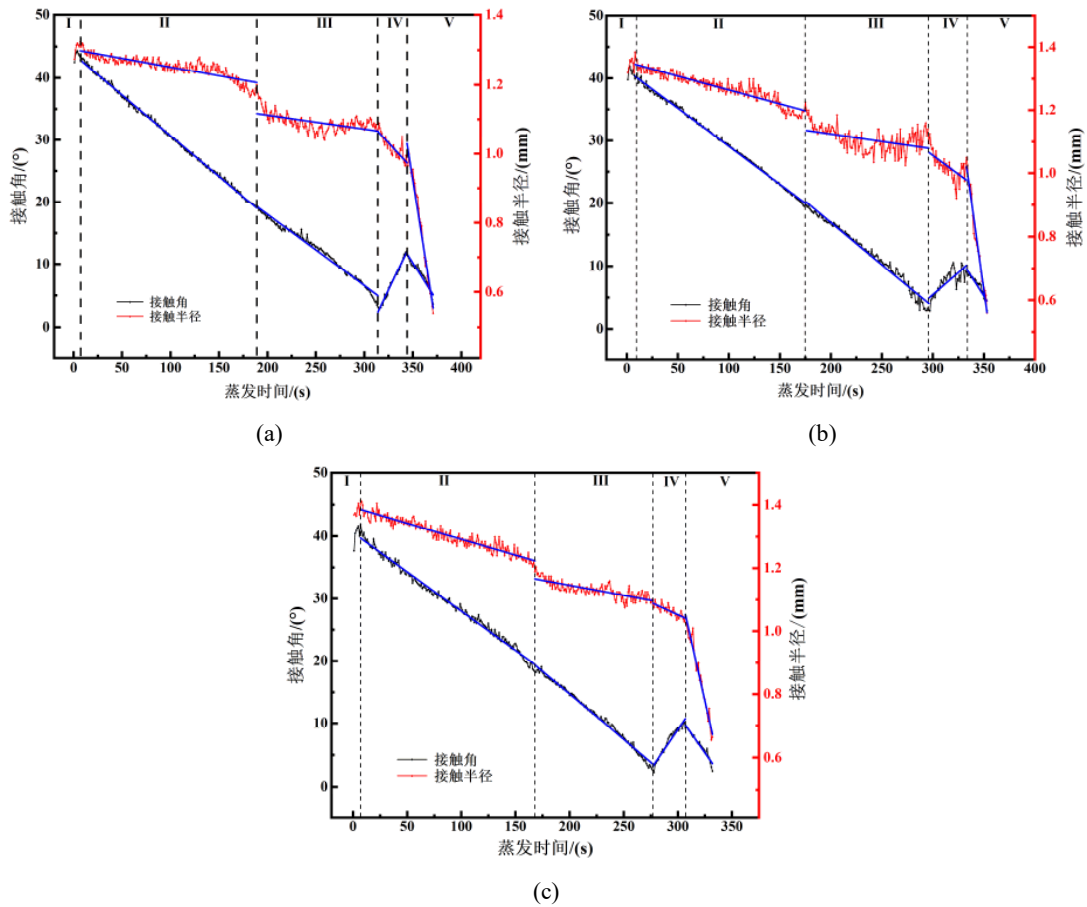
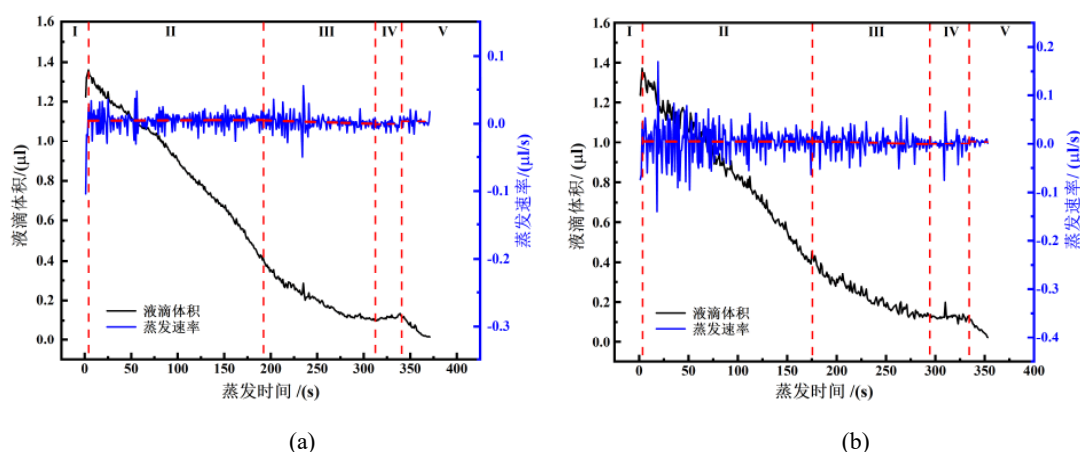


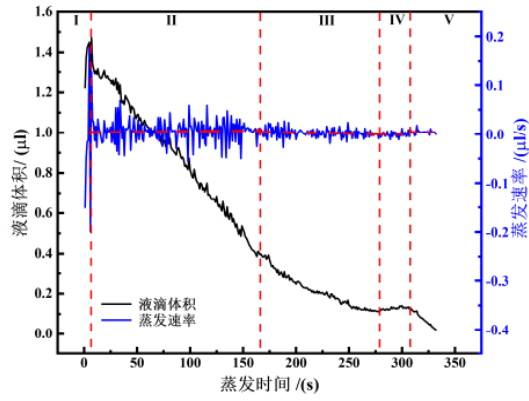
图 2 液滴在不同粗糙度基底上蒸发过程中接触角和接触半径随时间的演化，(a) $R_a = 0.10\ \mu\text{m}$, (b) $R_a = 0.15\ \mu\text{m}$, and (c) $R_a = 0.20\ \mu\text{m}$

2.2 基底粗糙度对整体传热传质的影响

图3展示了三种不同粗糙度的 ($Ra = 0.10\mu\text{m}$ 、 $Ra = 0.15\mu\text{m}$ 、 $Ra = 0.20\mu\text{m}$) 基底上的液滴蒸发过程中体积和蒸发速率的演化。液滴在不同粗糙度基底上蒸发过程中的传热传质依然可分为五个典型阶段。在膨胀阶段,液滴体积迅速增大,液滴蒸发速率整体呈负值。在第一粘滞阶段,液滴在粗糙度为 $0.10\mu\text{m}$ 、 $0.15\mu\text{m}$ 以及 $0.20\mu\text{m}$ 的基底上的平均蒸发速率分别为 $0.005\mu\text{l/s}$ 、 $0.0058\mu\text{l/s}$ 、 $0.064\mu\text{l/s}$, 另外,该阶段液滴在粗糙度为 $0.10\mu\text{m}$ 、 $0.15\mu\text{m}$ 以及 $0.20\mu\text{m}$ 的基底上蒸发速率的变化率分别为 $5.44\times 10^{-6}\mu\text{l/s}^2$ 、 $9.92\times 10^{-6}\mu\text{l/s}^2$ 、 $2.19\times 10^{-5}\mu\text{l/s}^2$ 。液滴体积迅速减小,液滴蒸发速率不断增大。并且随着基底粗糙度的增大,液滴蒸发速率提升的更快。在第二粘滞阶段,液滴在粗糙度为 $0.10\mu\text{m}$ 、 $0.15\mu\text{m}$ 以及 $0.20\mu\text{m}$ 的基底上的平均蒸发速率分别为 $0.0025\mu\text{l/s}$ 、 $0.0026\mu\text{l/s}$ 、 $0.0027\mu\text{l/s}$, 液滴体积仍然持续下降,但与第一粘滞阶段相比,液滴体积的下降速率明显减缓,此时液滴蒸发速率呈下降趋势。在跳动阶段,液滴体积不发生明显变化,液滴蒸发速率趋近于0。在液滴的最后蒸发阶段,液滴体积迅速减小至0,液滴蒸发速率短暂上升。

综上所述,液滴在不同粗糙度基底上的蒸发过程中,液滴体积均呈先短暂上升随后逐渐下降的变化趋势,液滴蒸发速率均呈先上升后下降而后短暂上升的变化趋势。另外,液滴在不同粗糙度基底上蒸发过程中的传热传质均由非均匀蒸发效应主导,且随着基底粗糙度的增大,液滴蒸发过程中的传热传质得到促进。



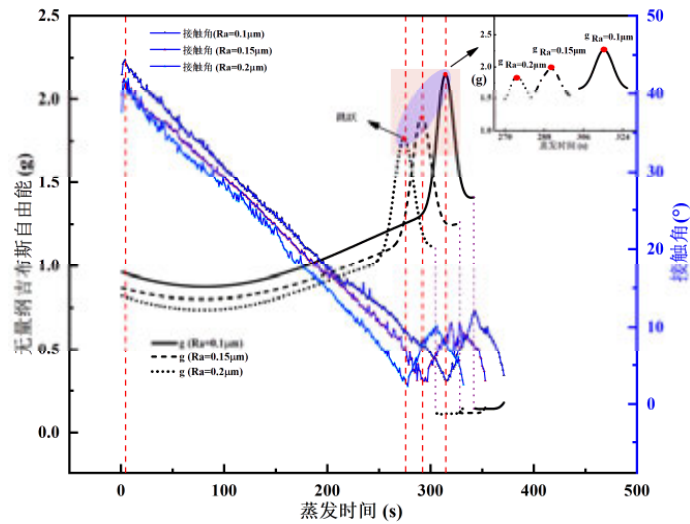


(c)

图 5 液滴在 (a) $Ra = 0.10 \mu\text{m}$, (b) $Ra = 0.15 \mu\text{m}$, and (c) $Ra = 0.20 \mu\text{m}$ 基底上蒸发过程中体积和蒸发速率的演化

2.3 基底粗糙度对液滴粘-滑过程的影响

图 7 展示了无量纲吉布斯自由能(g)和无量纲过剩吉布斯自由能(δg)随蒸发时间的变化。液滴在不同粗糙度基底上的蒸发过程中,无量纲吉布斯自由能(g)和无量纲过剩吉布斯自由能(δg)的变化,均可对应以上章节中提到的 5 个蒸发阶段。



(a)

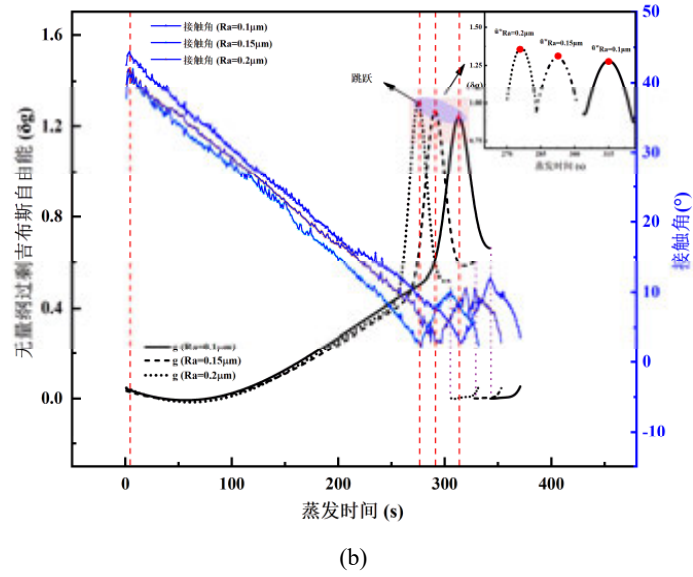


图 7 (a)不同粗糙度的基底上，液滴接触角和无量纲吉布斯自由能随蒸发时间的变化，(b) 不同粗糙度的基底上，液滴接触角和无量纲过剩吉布斯自由能随蒸发时间的变化

对于粗糙度相同的基底而言，液滴的初始平衡接触角相同。在体积膨胀阶段，液滴的非平衡接触角略有增加，液滴的无量纲吉布斯自由能和无量纲过剩吉布斯自由能略有减小。在第一粘滞阶段和第二粘滞阶段，液滴处于钉扎状态，无量纲吉布斯自由能和无量纲过剩吉布斯自由能均逐渐增加。固有能垒理论^[18-19]表明，固着液滴蒸发时，系统存在一个固有能垒，当液滴三相接触线附近的过剩自由能大于系统的固有能垒时，液滴将不能保持粘滞状态发生跳跃。因此，在跳跃阶段，液滴的接触角逐渐增大直至达到新的平衡值。此时无量纲吉布斯自由能和无量纲过剩吉布斯自由能逐渐减小。当跳跃阶段结束，液滴获得新的平衡接触角，无量纲吉布斯自由能骤减至最小值，无量纲过剩吉布斯自由能骤减为 0。在最后蒸发阶段，随着液滴接触角的减小，无量纲吉布斯自由能和无量纲过剩吉布斯自由能再次逐渐增加。对于粗糙度不同的基底而言，我们发现在第一粘滞阶段和第二粘滞阶段，随着粗糙度的增加，无量纲过剩吉布斯自由能的增加速率变慢，且其峰值（即系统的固有能垒）增大。

总的来说，基底粗糙度的增加，液滴的无量纲过剩吉布斯自由能峰值增大，即系统的固有能垒增大。也就是说，随着粗糙度的增大，液滴更不易出现跳动阶段。这也再次验证了 Wenzel 润湿理论^[20]，基底粗糙度的增大使得亲水表面更为亲水，从而增加蒸发过程中钉扎现象产生的几率。

3 结论

本文选取表面粗糙图案为矩形条纹的三种不同粗糙度的玻璃基底，通过实验研究了去离

子水液滴在上述基底上的蒸发过程，分析了基底粗糙度对于去离子水液滴蒸发特性的影响。研究结论如下：

（1）对于液滴的蒸发模式而言，液滴在不同粗糙度基底上的蒸发模式均为 CCR 模式和 Mixed 模式，且液滴在不同粗糙度基底上的蒸发过程均可分为膨胀阶段、第一粘滞阶段、第二粘滞阶段、跳动阶段以及最后蒸发阶段。随着基底粗糙度的增大，液滴的蒸发模式并没有出现明显变化，但由于液滴所受的钉扎力及去钉扎力的不同，使得液滴每个阶段的持续时间略有不同，且每个阶段液滴接触角和接触半径的变化速率也略有不同。

（2）对于液滴蒸发过程中的整体传热传质而言，液滴在不同粗糙度基底上蒸发过程中的传热传质均由非均匀蒸发效应主导。另外，基底粗糙度的增大会促进液滴蒸发过程中的传热传质。

（3）最后，我们从能量的角度分析了液滴的钉扎-去钉扎机理，发现随着粗糙度增加，固着液滴蒸发时系统的固有能垒增大，液滴钉扎的几率增加。

参考文献

- [1] Santangelo, P. E.; Corticelli, M. A.; Tartarini, P. Experimental and Numerical Analysis of Thermal Interaction Between Two Droplets in Spray Cooling of Heated Surfaces. *Heat Transf. Eng.* 2018, 39 (3), 217–228.
- [2] Bigioni, T. P.; Lin, X.-M.; Nguyen, T. T.; Corwin, E. I.; Witten, T. A.; Jaeger, H. M. Kinetically Driven Self Assembly of Highly Ordered Nanoparticle Monolayers. *Nat. Mater.* 2006, 5 (4), 265–270.
- [3] Xia, D.; Brueck, S. R. J. A Facile Approach to Directed Assembly of Patterns of Nanoparticles Using Interference Lithography and Spin Coating. *Nano Lett.* 2004, 4 (7), 1295–1299.
- [4] Jing, J.; Reed, J.; Huang, J.; Hu, X.; Clarke, V.; Edington, J.; Housman, D.; Anantharaman, T. S.; Huff, E. J.; Mishra, B.; Porter, B.; Shenker, A.; Wolfson, E.; Hiort, C.; Kantor, R.; Aston, C.; Schwartz, D. C. Automated High Resolution Optical Mapping Using Arrayed, Fluid-Fixed DNA Molecules. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1998, 95 (14), 8046–8051.
- [5] Lopes, M. C.; Bonaccorso, E.; Gambaryan-Roisman, T.; Stephan, P. Influence of the Substrate Thermal Properties on Sessile Droplet Evaporation: Effect of Transient Heat Transport. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2013, 432, 64–70.
- [6] Zhang, J.; Müller-Plathe, F.; Leroy, F. Pinning of the Contact Line during Evaporation on Heterogeneous Surfaces: Slowdown or Temporary Immobilization? Insights from a Nanoscale Study. *Langmuir* 2015, 31 (27), 7544–7552.
- [7] Maheshwari, S.; Van Der Hoef, M.; Lohse, D. Line Tension and Wettability of Nanodrops on Curved Surfaces. *Langmuir* 2016, 32 (1), 316–321.
- [8] Xie, C.; Liu, G.; Wang, M. Evaporation Flux Distribution of Drops on a Hydrophilic or Hydrophobic Flat Surface by Molecular Simulations. *Langmuir* 2016, 32 (32), 8255–8264.
- [9] Yu, J.-J.; Tang, R.; Li, Y.-R.; Zhang, L.; Wu, C.-M. Molecular Dynamics Simulation of Heat Transport through Solid–Liquid Interface during Argon Droplet Evaporation on Heated Substrates. *Langmuir* 2019, 35 (6), 2164–2171.
- [10] Zhang, J.; Huang, H.; Lu, X.-Y. Pinning–Depinning Mechanism of the Contact Line during Evaporation of

- Nanodroplets on Heated Heterogeneous Surfaces: A Molecular Dynamics Simulation. *Langmuir* 2019, 35 (19), 6356–6366.
- [11] Liu, B.; Li, Z.; Bi, L.; Theodorakis, P. E.; Liu, Y.; Song, J.; Chen, A.; Zhu, Z.; Song, J. Characteristics of HFE7100 Droplets Evaporation on Substrates with Different Thermal Conductivity. *Therm. Sci. Eng. Prog.* 2023, 40, 101771.
- [12] Erbil, H. Y.; McHale, G.; Newton, M. I. Drop Evaporation on Solid Surfaces: Constant Contact Angle Mode. *Langmuir* 2002, 18 (7), 2636–2641.
- [13] Wang, F.; Wu, H. Pinning and Depinning Mechanism of the Contact Line during Evaporation of Nano-Droplets Sessile on Textured Surfaces. *Soft Matter* 2013, 9 (24), 5703.
- [14] Wang, F.; Wu, H. Molecular Origin of Contact Line Stick-Slip Motion during Droplet Evaporation. *Sci. Rep.* 2015, 5 (1), 17521.
- [15] Zheng, L.; Rücker, M.; Bultreys, T.; Georgiadis, A.; Mooijer-van Den Heuvel, M. M.; Bresme, F.; Trusler, J. P. M.; Müller, E. A. Surrogate Models for Studying the Wettability of Nanoscale Natural Rough Surfaces Using Molecular Dynamics. *Energies* 2020, 13 (11), 2770.
- [16] Lin, T.-S.; Zeng, Y.-H.; Tsay, R.-Y.; Lin, S.-Y. Roughness-Induced Strong Pinning for Drops Evaporating from Polymeric Surfaces. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016, 62, 54–59.
- [17] Chen, X.; Ma, R.; Li, J.; Hao, C.; Guo, W.; Luk, B. L.; Li, S. C.; Yao, S.; Wang, Z. Evaporation of droplets on superhydrophobic surfaces: Surface roughness and small droplet size effects. *Phys. Rev. Lett.* 2012, 109(11), No. 116101.
- [18] Shanahan, M. E. R. Simple Theory of “Stick-Slip” Wetting Hysteresis. *Langmuir* 1995, 11 (3), 1041–1043.
- [19] Moffat, J. R.; Sefiane, K.; Shanahan, M. E. R. Effect of TiO₂ Nanoparticles on Contact Line Stick–Slip Behavior of Volatile Drops. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113 (26), 8860–8866.
- [20] Wenzel, R. N. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Ind. Eng. Chem.* 1936, 28 (8), 988–994.

GaN 晶体管中弹道导热的 反射热成像实验研究

刘智珂, 李含灵, 沈扬, 曹炳阳

(清华大学航天航空学院, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

(Tel: 010-62794531, Email: caoby@tsinghua.edu.cn)

摘要: 准确评估 GaN 晶体管中的声子弹道扩散效应具有重要意义。本文通过在 GaN-on-SiC 顶部制作一系列 Au 加热电极, 利用反射热成像系统的高分辨率优势测量了窄至 500 nm 热源的温度分布, 并结合声子蒙特卡罗-傅里叶定律耦合模拟, 对器件中的弹道-扩散热输运进行了研究。实验与模拟结果具有较好一致性, 均表明声子弹道效应导致热点温度显著增加。随着热源尺寸的减小, 基于傅里叶定律的预测偏差逐渐增大, 表明了电子器件热模拟中考虑声子弹道输运的必要性。

关键词: 弹道热输运, GaN 晶体管, 反射热成像, 声子蒙特卡罗-傅里叶定律耦合方法。

0 前言

GaN 高电子迁移率晶体管 (High Electron Mobility Transistor, HEMT) 凭借其高击穿电压和宽带隙的优势, 成为高压和高频电力电子器件的理想选择^[1,2]。但是, GaN HEMT 功率提升引起的高功率密度 ($> 40 \text{ W/mm}^2$)^[3]和高结点温度, 导致设备面临严重的热管理挑战^[4,5]。数据显示, 结温每升高 2°C , 电子器件的可靠性将下降 10%^[6]; 55%以上的电子器件失效都与高温有关, 且这个比例随着温度的升高进一步增大^[7]。因此, 准确地评估 GaN HEMT 的结温对预测器件寿命和制定有效的热管理策略至关重要^[8]。

GaN HEMT 的结构自上而下主要包括沟道层、成核层和衬底, 其运行时主要在栅极下方的靠近漏极的一侧的沟道层产生热量^[9,10], 发热区宽度为百纳米量级至微米量级, 厚度约为 1 nm ^[11]。沟道层的厚度通常为 $1\text{-}3 \mu\text{m}$, 而衬底厚度大于 $100 \mu\text{m}$ 。而 GaN 的声子的平均自由程 (Mean Free Path, MFP) 约为 100 nm 至 $10 \mu\text{m}$ ^[12], 与发热区的宽度和沟道层的厚度相当。在此尺度下, 部分声子发生弹道输运, 部分声子发生扩散输运, 对应的导热机制称为弹道扩散导热^[13], 傅里叶导热定律将不再适用, 并且对热点温度严重低估^[14]。为了准确预测结温, 必须清楚了解声子弹道效应的热源尺寸依赖性及其对温度的影响。

在文献中已经观察到, 在给定的功率密度下, 当发热区的特征尺度变得与材料的特

征尺度相当时，热源的温度将比傅里叶定律预计的更高。研究者尝试通过实验对这一现象进行定量评估，采取的方法包括脉冲/调制激光热反射法^[15]、X 射线衍射法^[16]、瞬态热光栅法^[17]、极紫外热声测量法^[18]等。但是这些方法存在一些局限性。一方面，上述方法很少测量实际的温度分布，而是间接地从与热相关的参数推断声子弹道输运产生的预测偏差；另一方面，上述方法通常假设了准一维热流的条件，但这与实际器件热输运模型不完全符合^[19]。反射热成像(Thermoreflectance thermal imaging, TTI)方法作为一种非接触式光学测温手段，可以实现百纳米级别的高分辨率温度场测量，能够准确探测电子器件栅极附近的高温热点^[20]。它已经被成功地用于研究多种器件中的温度分布和传热性能，包括晶体管^[21, 22]、二极管^[23]、微电子器件^[24]、互连器件^[25]、热电元件^[26]和太阳能电池^[27]等。与上文提到的方法相比，它可以直接测定给出器件表面二维温度场信息^[28]，探测声子弹道传输对热点温度的影响，能够更加直观地对比傅里叶定律的预测，对于本文探讨的热源与声子 MFP 尺度相当的热输运问题，是一种合适的测试方法。

在本文中，针对 GaN HEMT 声子弹道输运问题，采用 TTI 温度场测试技术进行研究，观察了微尺度热源产生的弹道效应。声子弹道输运使得实验和模拟得到的样品热点温度及热阻都高于傅里叶导热定律的预测，且电极尺寸越小，弹道效应越强，与傅里叶定律解的偏差越大。利用考虑弹道输运机制的声子蒙特卡罗(Monte Carlo, MC)-傅里叶定律耦合方法对实验结果进行了对比验证。

1 实验方法

1.1 TTI 系统

TTI 利用材料反射率随温度的变化关系实现测温。光束照射材料表面时会发生反射，当材料的温度发生变化时，反射光的强度也会随之改变。在电子器件的常见工况下，相对反射率变化对温度的依赖关系是线性的，可以表示为

$$\frac{\Delta r}{r} = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial T} \right) \Delta T = C_{TR} \Delta T \quad (1)$$

其中 r 表示材料反射率， C_{TR} 表示反射率温度系数^[29]。 C_{TR} 与材料种类、照射光波长以及样品表面粗糙度有关。对于常见的金属以及半导体材料， C_{TR} 的大小通常在 10^{-5} K^{-1} — 10^{-2} K^{-1} 范围内^[30]。借助光学手段测量样品表面不同位置对特定波长光源的反射率变化，代入式(1)就能获得样品表面的温度分布。而根据衍射极限的定义

$$d = \frac{\lambda}{2NA} \quad (2)$$

其中 λ 为光源波长， NA 为物镜数值孔径，由物镜自身性质决定，因此，在相同物镜的情况下，降低光的波长，可以提高光学成像技术的最高空间分辨率^[31]。由于 C_{TR} 在大多数波长下都是非零的，所以 TTI 的探测光可采用可见光乃至紫外光波段，与红外成像技术相比，使用相同的物镜时，TTI 方法的分辨率可以大幅提高，最高可达百纳米量级，因此能够准确探测电子器件栅极附近的高温热点。例如，采用 530 nm 光源、数值孔径为 0.75 的 100×物镜时，其分辨率可达 353 nm。

TTI 实验系统的主要结构如图 1 所示，包括功能不同的 5 个子系统。实验测试时，

信号激励子系统对固定于支架上的待测器件（Device Under Test, DUT）施加激励信号，照明光源子系统提供稳定的入射光，入射光经显微光学子系统照射到待测器件表面，待测器件表面的反射光再经显微光学子系统回到 CCD 探测器。激励信号使待测器件表面产生温升，温升使得 CCD 探测到的反射光强度发生变化，数据处理子系统实现 CCD 探测器的数据转换，再结合相应材料的反射率温度系数 C_{TR} 就能提取出表面温度分布。激励信号的时序设置、入射光的控制都由仪器控制子系统完成。

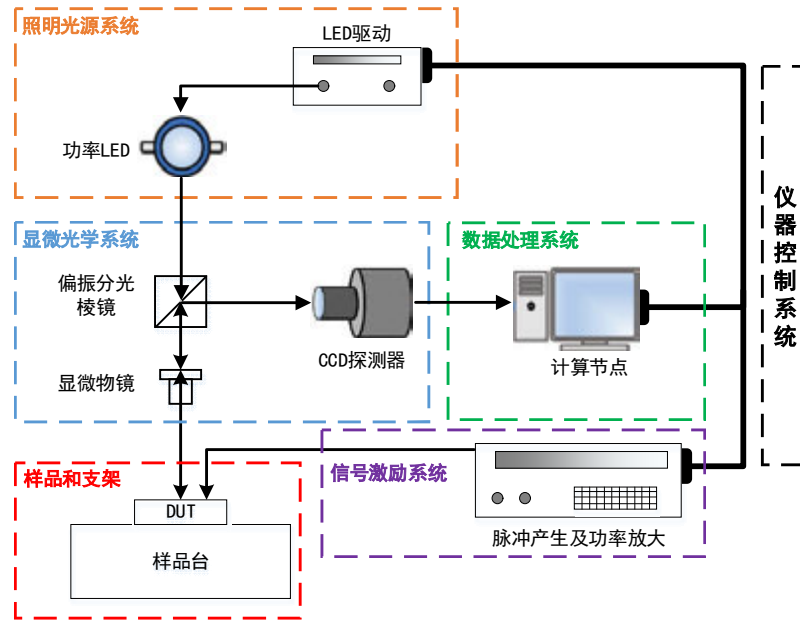


图1 TTI 系统结构示意图

1.2 样品加工

在本实验中，待测样品是典型的 4H-SiC 衬底 GaN 薄外延异质结构 (GaN-on-SiC)，图 2 所示。该样品采用标准的金属有机化合物化学气相沉积 (Metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 工艺制备。首先在 350 μm 4H-SiC 衬底上生长~ 50 nm 的 AlN 过渡层，用于缓冲 GaN 薄膜和衬底间的晶格失配和热膨胀失配引起的应力，提高 GaN 的外延生长质量，然后在 AlN 上继续生长~ 2.1 μm 的 GaN 外延层。为了避免电极漏电，在 GaN 层上继续用等离子增强化学气相沉积 (Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 工艺沉积了~ 25 nm 的 SiO_2 绝缘层。接下来在样品的 SiO_2 上表面依次进行清洗、电子束光刻 (Electron beam lithography, EBL)、金属化、剥离等工艺，完成电极加工。电极宽度 w_g (x 方向尺寸) 决定着热源的尺寸，通过比较不同 w_g 对应的模拟及实验结果，可以分析样品中非傅里叶效应对热点温度的影响。为了便于利用四线法加热和测量，在加热电极外部连接了 4 个 $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ 的接触垫 (Pad)。电极和 Pad 材料为 90 nm Au/10 nm Cr (Cr 为粘接层)。图 3 为 CCD 拍摄的样品表面，白色区域为一对连接有四个 Pad 的电极，灰色部分为氮化镓层的上表面。为防止意外烧蚀，成对加工了宽度相同的电极。

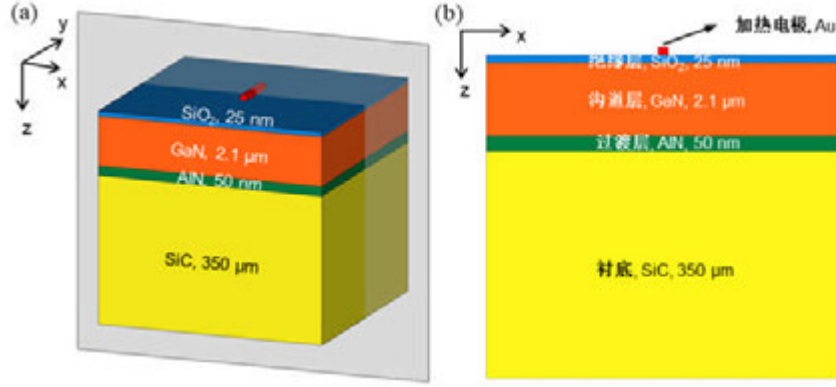


图2 样品结构示意图：(a) 三维结构；(b) 横截面

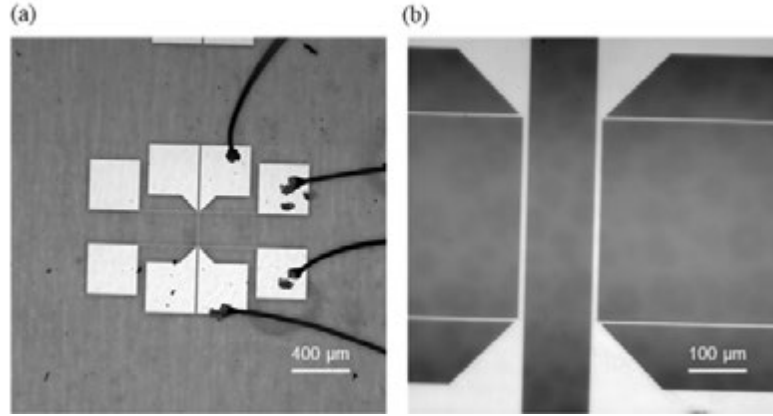


图3 CCD 相机拍摄的样品上表面，白色区域为金电极：(a) 5x 物镜；(b) 20x 物镜

2 结果与分析

2.1 TTI 实验测试结果

首先对样品进行反射率温度系数 C_{TR} 的测定。本文重点关心的区域是金电极，因此采用对金较敏感的 530 nm 波长 LED 光源进行探测^[32, 33]。利用样品台升降温，测定样品在温差 20℃ 下的反射率之差，可根据式(1)计算得到样品 C_{TR} 。以 $w_g = 2 \mu\text{m}$ 的电极为例，如图 4 浅绿色区域所示，金电极表面的 C_{TR} 分布基本恒定，其值约为 $-2.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 。

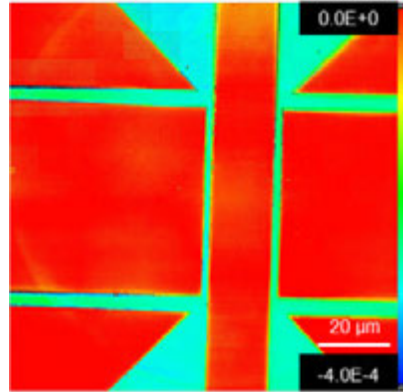


图4 金电极表面的反射率温度系数 C_{TR} 分布

得到 C_{TR} 后，对利用不同尺寸的电极对 GaN 样品进行加热，测定样品加热时的温度场，TTI 系统给出的样品金电极上表面温升结果如图 5 所示。以 $w_g = 2 \mu\text{m}$ 为例，加热电极所在的位置温度较周围明显更高，形成了热点区域，热点区域的最大温升接近 25°C ；离开电极区域后样品温升迅速减小，大部分非加热区的温度都和环境温度相近。

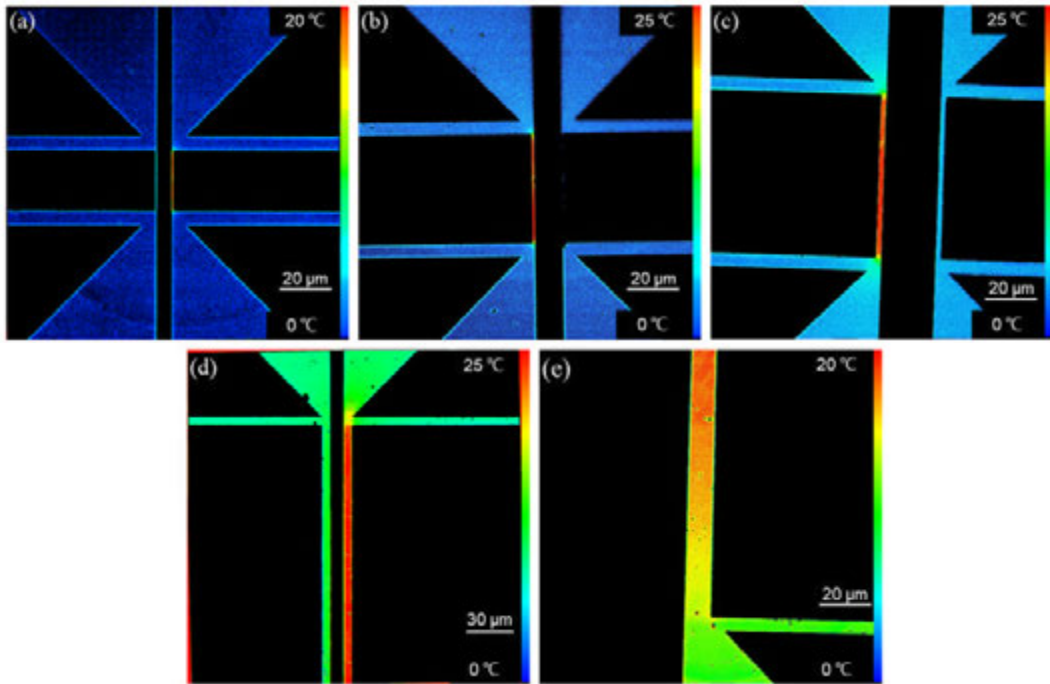


图5 不同尺寸电极加热时 GaN 样品表面温升的实验测量结果：(a) $w_g = 0.5 \mu\text{m}$ ；(b) $w_g = 1 \mu\text{m}$ ；(c) $w_g = 2 \mu\text{m}$ ；(d) $w_g = 5 \mu\text{m}$ ；(e) $w_g = 10 \mu\text{m}$

根据热激励的输入信号计算加热功率，统计电极区域的平均温升作为样品热点温升，在不同功率下测试了相应的温度。如图 6 所示，以 $5 \mu\text{m}$ 电极为例，温度和功率基本呈线性关系，其线性拟合的斜率即为热阻数值 (75.52 K/W)。由于加热器线能够承受的电流强度受其尺寸限制，因此需要根据 w_g 的值调整功率以防止烧毁。

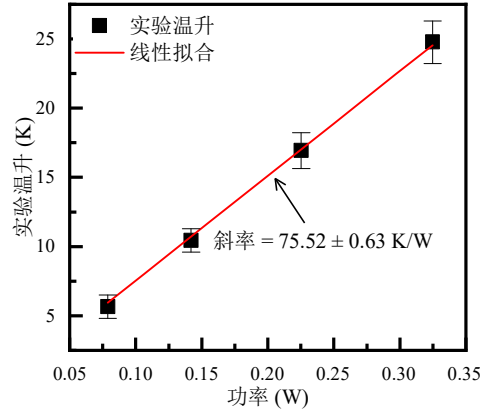


图6 TTI 测得的热点温升与加热功率呈线性关系，其中拟合线的斜率为样品热阻

图 7 显示了热阻随 w_g 变化的情况，包括测量得到的热阻 R_{TTI} 、基于傅里叶定律的有限元方法(Finite Element Method, FEM)计算得到的热阻 R_{FEM} ，以及 R_{TTI} 和 R_{FEM} 之间的比值。在 FEM 模型中，对图 2 所示的 GaN 样品结构进行建模，GaN 和 SiC 的热导率分别设置为 168 W/(m·K)^[34]和 350 W/(m·K)^[35]。如图 7 所示，随着 w_g 的减小， R_{TTI} 和 R_{FEM} 都迅速增大，这可以部分归因于热扩展效应的增强^[36]。当热量从一个小区域热源扩散到一个更大的区域时，会出现显著的扩展热阻，且随着热源尺寸的减小而增加^[37]。然而需要注意的是，当 w_g 足够小，即 $w_g < 1 \mu\text{m}$ 时， R_{TTI} 显著高于 R_{FEM} ，并且其比值随着 w_g 的减小而增大，这表明随着热源尺寸的减小，声子弹道效应得到增强，从而导致更高的结温。而对于 w_g 大于 $2 \mu\text{m}$ 的情形，此尺度上弹道效应的影响减弱，声子-声子散射增强，传热机制趋近于扩散导热，实验热阻结果与 FEM 的预测基本一致。

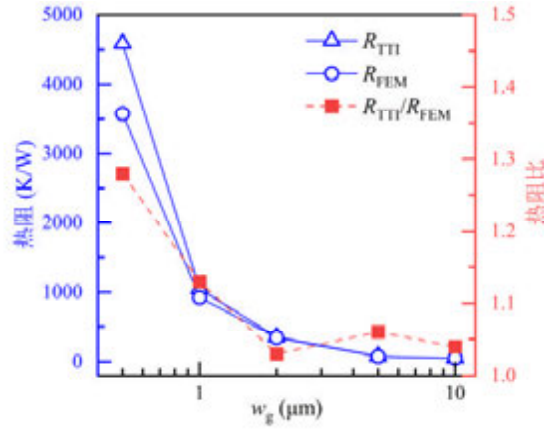


图7 样品热阻和热阻比随热源尺寸的变化，其中热阻比是 TTI 测量的热阻与 FEM 预测的热阻之比

2.2 与声子 MC-傅里叶定律耦合方法的对比

由于基于傅里叶定律的传统模拟仿真方法无法预测声子弹道扩散导热机制，因此，采用本课题组发展的声子 MC-傅里叶定律耦合方法^[37, 38]对本文样品结构的传热进行模

拟，该方法可考虑跨尺度的弹道扩散导热，从而清楚地说明声子输运在热阻上的影响。考虑到声子输运的弹道效应主要存在于边界和热源周围，因此采用分区计算方式进行耦合，将整个器件分为三个部分：覆盖产热区和顶部边界的顶部 MC 区、覆盖底部边界的底部 MC 区和中部扩散区，扩散区和 MC 区之间存在重叠区，用于传递信息和检验收敛性。声子 MC 模拟仅在 MC 区域内进行，其作用是准确计算声子边界散射对传热过程的影响，扩散区内进行有限元模拟，其作用是利用傅里叶定律加快声子 MC 模拟的求解速度，重叠区的作用是通过信息交换将两种方法耦合起来，并根据这两种方法得到的热性质是否相等来判断耦合的效果。顶部 MC 模拟区包括整个沟道层以及从界面出发伸入衬底两个声子 MFP 范围内的区域，底部 MC 区域和重叠区域的厚度分别为两个和一个声子 MFP 范围，这样的设置能够在计算精度和效率之间取得较好的平衡。

使用基于傅里叶定律的有限元模拟结果 R_{FEM} 作为参考值，分别计算 TTI 和耦合方法模拟得到的热阻比 R/R_{FEM} ，其值随着电极宽度 w_g 的变化如图 8 所示。为了进行比较，还给出了从相似文献^[19, 39]提取的一些值。在 R/R_{FEM} 中消除了热扩展效应的因素，因此该比值可以反映声子输运对器件热阻的影响。从图 8 中可以看出，随着 w_g 的减小， R/R_{FEM} 增大，意味着声子弹道效应增强。在近结热输运过程中，存在两种声子弹道效应^[37]：一种是由声子-边界散射引起的薄膜法向导热弹道效应，其由 GaN 薄膜的厚度决定；另一种是热源尺寸与声子 MFP 相当所引起的弹道效应。由于 FEM 模型采用了厚度依赖的 GaN 薄膜热导率， R/R_{FEM} 和 1 之间的偏差可以反映热源尺寸引起的弹道效应对热输运过程的影响。结果表明，热源尺寸与 MFP 相当的弹道效应随热源尺寸减小而显著增强。因此，只在 FEM 模拟中使用厚度依赖的热导率将低估声子弹道效应，可能导致预测的结温过低，而且这种低估带来的偏差会随着热源尺寸的减小而增大，在小热源场景下尤为严重。例如，在处于负偏置状态的 GaN HEMTs 内，产热高度将集中于栅极靠近漏极的一侧，宽度低至百纳米级^[39]。上述结果凸显了高分辨率温度场实验和跨尺度热仿真相结合对准确预测器件结温的重要性。

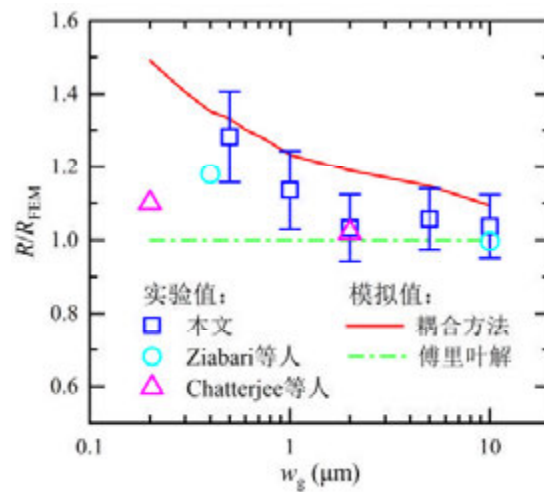


图8 实验和模拟得到的热阻比随热源尺寸的变化，实验参考值来自文献^[19, 39]

3 结论

针对 GaN HEMT 跨尺度热输运问题, 采用 TTI 温度场测试技术进行研究, 观察和验证了尺度与声子 MFP 相当及更小的热源引起的弹道效应。在 GaN-on-SiC 样品顶部制备了不同宽度的 Au 电极, 以模拟 GaN 晶体管运行过程中不同的热源分布。借助 TTI 系统的百纳米级高空间分辨率优势, 得到了 Au 电极表面温升分布, 再通过线性拟合计算出与热点温度相对应的热阻值。实验结果表明, 热阻随着电极宽度的减小而增加, 但这不能仅通过热扩展效应来解释。当加热电极的尺寸从 10 μm 减小到 500 nm 时, 传热机制从扩散过渡到弹道输运, 导致热阻偏离傅里叶定律的预测值。进一步地, 进行了基于声子 MC-傅里叶定律耦合方法的跨尺度仿真。结果表明, 随着热源尺寸的减小, 热源尺寸与声子 MFP 相当所引起的弹道输运效应显著增强, 导致热点温度明显升高。只在 FEM 模拟中使用厚度依赖的热导率将低估声子弹道效应, 进而造成热阻的低估。实验和模拟结果凸显了高空间分辨率实验和跨尺度模拟对准确预测器件结温的必要性。

参考文献

- [1] Matthew Parker. A gallium nitride HEMT that enhances. *Nature Electronics*, 2021,4(12):858.
- [2] Jingtao Zhao, Quanyou Chen, Chaoyang Chen, et al. Interference effects in GaN high electron mobility transistor power amplifier induced by microwave pulses. *Scientific Reports*, 2022,12(1):16922.
- [3] R. Guggenheim, L. Rodes. Roadmap review for cooling high-power GaN HEMT devices: 2017 IEEE International Conference on Microwaves, Antennas, Communications and Electronic Systems (COMCAS), 2017.
- [4] G. Meneghesso, G. Verzellesi, F. Danesin, et al. Reliability of GaN high-electron-mobility transistors: state of the art and perspectives. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 2008,8(2):332-343.
- [5] Srikant Kumar Mohanty, Yu-Yan Chen, Ping-Hung Yeh, et al. Thermal management of GaN-on-Si high electron mobility transistor by copper filled micro-trench structure. *Scientific Reports*, 2019,9(1):19691.
- [6] 过增元. 当前国际传热界的热点——微电子器件的冷却. *中国科学基金*, 1988(02):24-29.
- [7] Yongcun Zhang, Shutian Liu. The optimization model of the heat conduction structure. *Progress in Natural Science*, 2008,18(6):665-670.
- [8] S. V. Garimella, T. Persoons, J. A. Weibel, et al. Electronics thermal management in information and communications technologies: Challenges and future directions. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, 2017,7(8):1191-1205.
- [9] Sriraaman Sridharan, Anusha Venkatachalam, P. D. Yoder. Electrothermal analysis of AlGaIn/GaN high electron mobility transistors. *Journal of Computational Electronics*, 2008,7(3):236-239.

- [10] A. S. Augustine Fletcher, D. Nirmal. A survey of Gallium Nitride HEMT for RF and high power applications. *Superlattices and Microstructures*, 2017,109:519-537.
- [11] Nazli Donmezer, Samuel Graham. The impact of noncontinuum thermal transport on the temperature of AlGaIn/GaN HFETs. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2014,61(6):2041-2048.
- [12] Jinlong Ma, Xinjiang Wang, Baoling Huang, et al. Effects of point defects and dislocations on spectral phonon transport properties of wurtzite GaN. *Journal of Applied Physics*, 2013,114(7):74311.
- [13] Gang Chen. Ballistic-diffusive heat-conduction equations. *Physical Review Letters*, 2001,86(11):2297-2300.
- [14] Gang Chen. Non-Fourier phonon heat conduction at the microscale and nanoscale. *Nature Reviews Physics*, 2021,3:555-569.
- [15] David G. Cahill. Analysis of heat flow in layered structures for time-domain thermoreflectance. *Review of Scientific Instruments*, 2004,75(12):5119-5122.
- [16] Mark E. Siemens, Qing Li, Ronggui Yang, et al. Quasi-ballistic thermal transport from nanoscale interfaces observed using ultrafast coherent soft X-ray beams. *Nature Materials*, 2010,9(1):26-30.
- [17] Jeremy A. Johnson, Alexei A. Maznev, Mayank T. Bulsara, et al. Phase-controlled, heterodyne laser-induced transient grating measurements of thermal transport properties in opaque material. *Journal of Applied Physics*, 2012,111(2):23503.
- [18] Travis D. Frazer, Joshua L. Knobloch, Kathleen M. Hooeboom-Pot, et al. Engineering nanoscale thermal transport: Size- and spacing-dependent cooling of nanostructures. *Physical Review Applied*, 2019,11(2):24042.
- [19] Amirkoushyar Ziabari, Pol Torres, Bjorn Vermeersch, et al. Full-field thermal imaging of quasiballistic crosstalk reduction in nanoscale devices. *Nature Communications*, 2018,9(1):255.
- [20] M. Farzaneh, K. Maize, D. Lüerßen, et al. CCD-based thermoreflectance microscopy: principles and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009,42(14):143001.
- [21] Riley Hanus, Sonal V. Rangnekar, Shahab Mollah, et al. Thermoreflectance imaging of (ultra)wide band-gap devices with MoS₂ enhancement coatings. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021,13(35):42195-42204.
- [22] Georges Pavlidis, Luke Yates, Dustin Kendig, et al. Thermal performance of GaN/Si HEMTs using near-bandgap thermoreflectance imaging. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2020,67(3):822-827.
- [23] Bikramjit Chatterjee, Asanka Jayawardena, Eric Heller, et al. Thermal characterization of gallium oxide Schottky barrier diodes. *Review of Scientific Instruments*, 2018,89(11):114903.
- [24] L. R. de Freitas, E. C. Da Silva, A. M. Mansanares, et al. Sensitivity enhancement in thermoreflectance microscopy of semiconductor devices using suitable probe wavelengths. *Journal of Applied Physics*, 2005,98(6):63508.

- [25] P. Voigt, J. Hartmann, M. Reichling. Thermal wave imaging of electrically heated microstructures. *Journal of Applied Physics*, 1996,80(4):2013-2018.
- [26] Bjorn Vermeersch, Je-Hyeong Bahk, James Christofferson, et al. Thermoreflectance imaging of sub 100 ns pulsed cooling in high-speed thermoelectric microcoolers. *Journal of Applied Physics*, 2013,113(10):104502.
- [27] J. A. Batista, A. M. Mansanares, E. C. Da Silva, et al. Contrast enhancement in the detection of defects in transparent layered structures: The use of optothermal interference technique in solar cell investigation. *Journal of Applied Physics*, 2000,88(9):5079-5086.
- [28] Sara Martin-Horcajo, James W. Pomeroy, Benoit Lambert, et al. Transient thermoreflectance for gate temperature assessment in pulse operated GaN-based HEMTs. *IEEE Electron Device Letters*, 2016,37(9):1197-1200.
- [29] D. Pierścińska. Thermoreflectance spectroscopy-Analysis of thermal processes in semiconductor lasers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017,51(1):13001.
- [30] S. Dilhaire, S. Grauby, W. Claeys. Calibration procedure for temperature measurements by thermoreflectance under high magnification conditions. *Applied Physics Letters*, 2004,84(5):822-824.
- [31] Je-Hyeong Bahk, Ali Shakouri. Ultra-fast Thermoreflectance Imaging for Electronic, Optoelectronic, and Thermal Devices: 2019 IEEE BiCMOS and Compound semiconductor Integrated Circuits and Technology Symposium (BCICTS), 2019.
- [32] Peter M. Mayer, Dietrich Luerßen, Rajeev J. Ram, et al. Theoretical and experimental investigation of the thermal resolution and dynamic range of CCD-based thermoreflectance imaging. *Journal of the Optical Society of America A*, 2007,24(4):1156-1163.
- [33] T. Favaloro, J. H. Bahk, A. Shakouri. Characterization of the temperature dependence of the thermoreflectance coefficient for conductive thin films. *Review of Scientific Instruments*, 2015,86(2):24903.
- [34] Guang Yang, Bing-Yang Cao. Three-sensor 3ω - 2ω method for the simultaneous measurement of thermal conductivity and thermal boundary resistance in film-on-substrate heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 2023,133(4):45104.
- [35] Chao Yuan, James W. Pomeroy, Martin Kuball. Above bandgap thermoreflectance for non-invasive thermal characterization of GaN-based wafers. *Applied Physics Letters*, 2018,113(10):102101.
- [36] Yu-Chao Hua, Han-Ling Li, Bing-Yang Cao. Thermal spreading resistance in ballistic-diffusive regime for GaN HEMTs. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2019,66(8):3296-3301.
- [37] Han-Ling Li, Yu-Chao Hua, Bing-Yang Cao. A hybrid phonon Monte Carlo-diffusion method for ballistic-diffusive heat conduction in nano- and micro- structures. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018,127:1014-1022.
- [38] Han-Ling Li, Yang-Shen, Yu-Chao Hua, et al. Hybrid Monte Carlo-diffusion studies of

modeling self-heating in ballistic-diffusive regime for Gallium Nitride HEMTs. *Journal of Electronic Packaging*, 2022,145(1):11203.

- [39] Bikramjit Chatterjee, Canberk Dundar, Thomas E. Beechem, et al. Nanoscale electro-thermal interactions in AlGa_N/Ga_N high electron mobility transistors. *Journal of Applied Physics*, 2020,127(4):44502.

环氧树脂交联度表征

张晓军¹, 王冰成², 吴灵¹, 仰龙雨¹, 李光宇¹, 马晓腾², 崔峥^{1,2,*}

(1. 山东大学, 热科学与工程研究中心, 济南 250000; 2. 山东高等技术研究院, 济南 250000)

(Tel: 13606416558, Email: zheng.cui@iat.cn)

摘要: 环氧树脂交联度是影响其热输运性能的重要因素。本文采用非平衡分子动力学方法研究了密度、自扩散系数和径向分布函数与环氧树脂交联度的关系, 并对交联度进行表征。研究结果表明, 随着交联的进行, 环氧树脂密度增大, 自扩散系数减小, 揭示了密度和自扩散系数的数值大小与交联进程的对应关系。此外, 得到了径向分布函数特征峰随交联度的偏移规律, 通过径向分布函数实现了对环氧树脂交联度的表征, 进而预测环氧树脂热输运性能。

关键词: 交联度, 表征, 环氧树脂, 分子动力学模拟

0 前言

环氧树脂作为最常用的热界面材料之一, 具有粘结强度高、绝缘性能强、耐腐蚀性良好和成本低等优点, 被广泛地应用于建筑工程、航空航天和电子行业等领域^[1-3]。环氧树脂的热学性能在界面热管理方面具有重要作用^[1, 4]。聚合物的热导率与分子尺度的结构密切相关^[5, 6], 利用环氧树脂的结构性质来预测热导率, 对实现高效且准确的热管理具有重要意义。

环氧树脂是由环氧单体与固化剂交联形成的高分子聚合物, 交联是指环氧单体与固化剂通过共价键连接在一起, 最终形成三维聚合物网络结构的过程^[7]。交联度是影响环氧树脂热导率的重要参数^[8, 9]。交联度增高使环氧树脂内部分子链排列更加有序紧凑, 增加共价相互作用的同时, 也增强了非键相互作用, 两者均可以提高环氧树脂热输运效率^[6, 10]。Zhao 等人^[11]通过改进分子量、取向、官能团数目的方法, 提高了双氢丁香酚型环氧树脂的交联度, 结果表明不同方法下环氧树脂热导率均与交联度呈正相关。这意味着表征环氧树脂交联度可以预测其热导率。

分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 能够统计每个分子间的相互作用, 准确计算材料的宏观性质, 已经被证明能够详细描述环氧树脂的交联过程和结构特征^[12, 13]。Fan 等人^[14]通过 MD 预测了环氧树脂交联体系的径向分布函数, 并与测量实验样品所得的 X 射线衍射图进行比较, 从而验证了 MD 模拟环氧树脂交联体系的结构合理性。Shokuhfar 等人^[15]采用 MD 模拟了双酚 A 二缩水甘油醚与二乙烯三胺的交联反应, 并研究了模拟系统活性基团的数量和对应原子键长随交联度的演化规律。此外, Wan 等人^[8]利用 MD 模拟建立了 EPON-862 与三乙烯四胺的交联模型, 阐述了交联体系的密度与交联度呈正相关关系。然而, 目前对环氧树脂交联结构的研究大多集中在环氧树脂的宏观性质与交联度的关系上, 对交联度的表征有待进一步研究。

本文采用非平衡分子动力学方法研究不同交联度下环氧树脂的热输运性质, 分别揭示了环氧树脂密度、自扩散系数和径向分布函数与其交联度以及热导率的对应关系, 实现了对环氧树脂交联进程的表征。

1 建模与模拟方法

1.1 模型构建

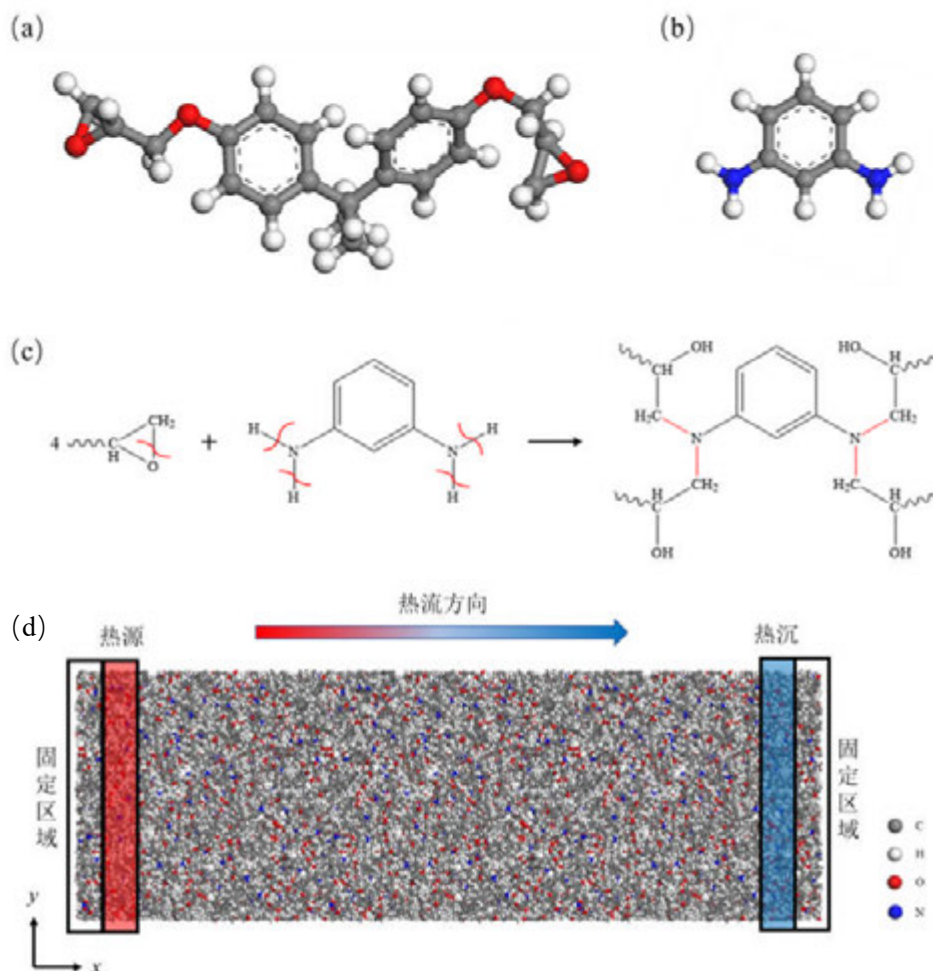


图1 (a) DGEBA (b) MPD (c) DGEBA 和 MPD 的交联机理 (d) 环氧树脂交联模型

Fig. 1 (a) DGEBA (b) MPD (c) Cross-linking mechanism of DGEBA and MPD (d) Cross-linking model of epoxy resin.

本文采用的环氧单体和固化剂分别是双酚 A 二缩水甘油醚 (Diglycidyl Ether Bisphenol A, DGEBA) 和 1, 3-苯二胺 (1, 3-benzenediamine, MPD), 其结构如图 1 (a) 和 (b) 所示。DGEBA 中的环氧基反应性强, 易与 MPD 中的氨基发生反应, 其基本反应过程为: (1) 环氧基开环, 生成一个活泼的亚甲基端基; (2) 两个氢原子从氨基中脱离并附着在氧原子上形成羟基, 亚甲基中 C 原子和氨基中 N 原子结合形成新的 C-N 键。随着反应的进行, DGEBA 和 MPD 单体会产生更多的交联, 向各个方向扩展, 最终形成具有网络结构的高分子聚合物, 如图 1 (c) 所示。

动态交联法^[16, 17]是进行交联反应的有效方法, 已被广泛应用于交联材料的热学、力学和结构性能的研究。因此, 本文采用动态交联法进行环氧单体和固化剂的交联。首先将 DGEBA 和 MPD 按 2: 1 的化学计量比放在模拟盒子中, 随后利用 Perl 脚本自动控制环氧树脂的交联过程, 并进行相应的记录 and 统计, 具体流程如图 2 所示。

(1) 设置目标交联度、初始截断半径、最大截断半径和初始条件：预设交联度为 100%；设置初始截断半径为 3.5 Å，最大截止距离为 10 Å，截断半径步长为 0.5 Å；设置交联温度为 600 K，以使交联体系更容易平衡。

(2) 进行结构优化，包括能量最小化和动力学弛豫。

(3) 识别所有潜在的未反应的原子对，并生成反应列表，可能会穿刺苯环的反应对将会在此列表中删除。判断当前截断半径内是否存在活性原子对，若存在，则按照反应机理进行交联，并进行能量最小化和动力学平衡，跳入步骤 (5)；若不存在，则增大截断半径，进入步骤 (4)。

(4) 判断此时的截断半径是否超过最大截断半径：若超过，程序停止；若不超过，返回步骤 (2)。

(5) 判断此时的交联度是否超过目标交联度：若超过，程序停止；若不超过，则增大截断半径，返回步骤 (2)。

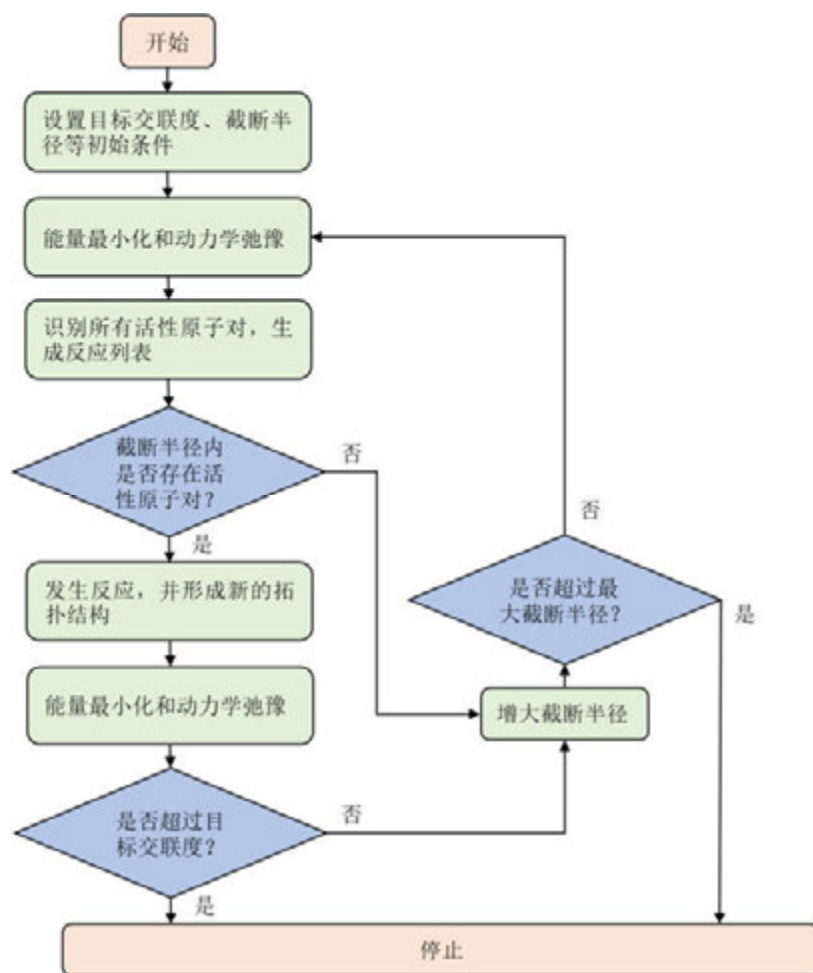


图 2 动态交联法的建模步骤

Fig. 2 Modeling steps of the dynamic cross-linking method.

上述交联过程均是在商业软件 Material Studio 中进行的，采用 PCFF 力场描述聚合物分子内和分子间的相互作用。所有模型的初始模拟盒子大小为 $35.2 \times 35.2 \times 105.6 \text{ Å}^3$ ，

均包含 100 个 DGEBA 和 50 个 MPD。通过设置不同的目标交联度，分别得到了交联度为 0%、10%、35%、51%、74%和 93%的环氧树脂交联模型，其中 93%交联度的模型如图 1（d）所示。

1.2 非平衡分子动力学模拟方法

非平衡分子动力学^[12, 18]计算热导率的基本思想是在材料两侧施加热源和热沉，热流在温差的驱动下，从热源区流向热沉区，当系统达到稳态后，沿热流方向形成温度梯度。最后根据系统的热流和温度梯度计算热导率 κ ：

$$\kappa = - \frac{J_x}{\frac{\partial T}{\partial x}} \quad (1)$$

式中： J_x 为热流量， $\frac{\partial T}{\partial x}$ 是沿热流方向的温度梯度。

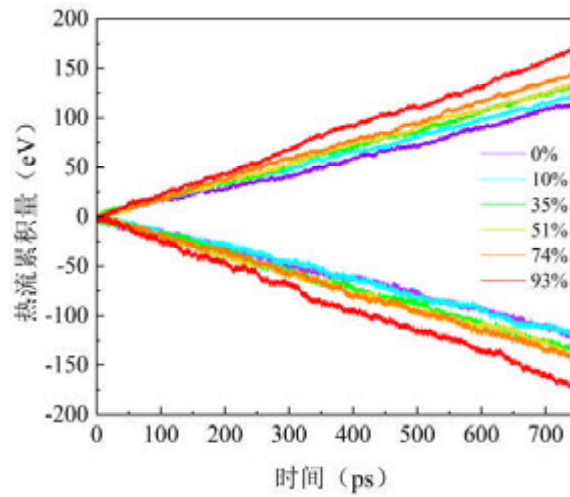


图 3 各交联体系的热源和热沉的热流累积量

Fig. 3 Heat flow accumulation of heat source and heat sink for each cross-linking system.

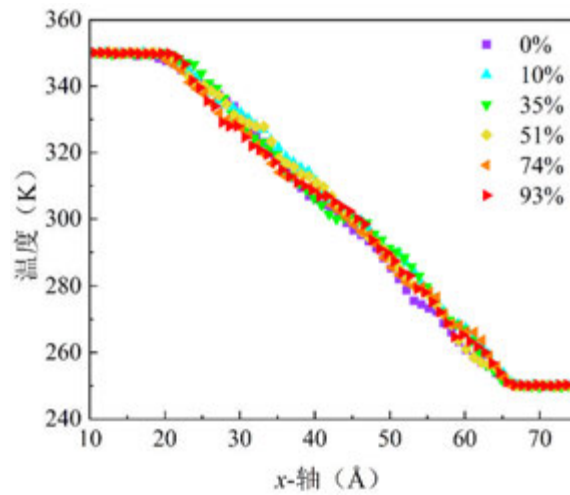


图 4 各交联体系沿 x-轴的温度分布

Fig. 4 Temperature distribution along x-axis for each cross-linking system.

首先利用共轭梯度法对交联体系进行能量最小化。其次在 NVT (Number, Volume, Temperature) 系综中进行低温为 300 K、高温为 600 K 的退火优化, 温度步长为 1 K/ps, 持续时间为 1 ns。然后, 分别在 NPT (Number, Pressure, Temperature) 和 NVT 系综下运行 500 ps, 其中温度为 300 K、压力为 1 atm, 使系统充分弛豫。再次, 移除所有控温, 切换到 NVE (Number, Volume, Energy) 中进一步弛豫 1 ns。系统达到平衡后, 沿 x -轴两端最外侧设置固定区域, 厚度均为 10 Å。采用 Langevin 恒温器^[9]将固定区域内侧 10 Å 范围内区域分别控制在 350 K 和 250 K, 作为热源和热沉, 如图 1 (d) 所示。在系统温差的驱动下, 热流从热源区流向热沉区。为保持热源和热沉的温度不变, 需要不断地向热源添加热量并从热沉移除热量。图 3 为不同交联度的环氧树脂向热源添加的热量和从热沉移除的热量的随时间的变化趋势。如图所示, 向热源添加的热量和从热沉移除的热量相等, 且能量随时间线性变化, 说明热源和热沉的能量以恒定且相同的速率增加或者减少, 系统的总能量保持守恒, 热源流向热沉的热流量恒定。系统达到稳态后环氧树脂沿 x -轴形成温度梯度。将环氧树脂沿 x -轴均匀划分为 1 Å 厚的薄板, 统计平衡后 750 ps 内所有薄板的温度, 得到如图 4 所示环氧树脂温度分布, 结合系统热流量与方程 (1) 即可求得不同交联度环氧树脂的热导率。

所有的分子动力学模拟都是在 LAMMPS 软件包^[19]中进行的。采用 PCFF 描述聚合物分子内和分子间的相互作用^[14, 20]。三个维度均采用周期性边界条件, 采用 PPPM 算法计算长距离库仑相互作用^[21]。使用速度 Verlet 算法^[22]对原子运动方程进行积分, 所有模拟的时间步长均为 0.25 fs。

2 结果与讨论

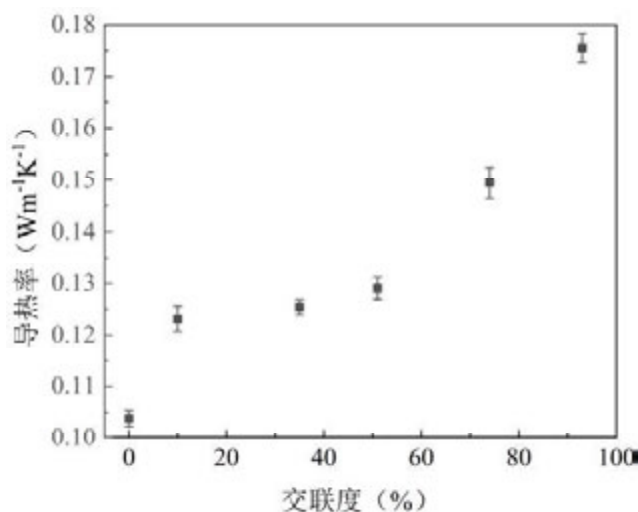


图 5 各交联体系的热导率与交联度的关系

Fig. 5 Thermal conductivity versus cross-linking degree for each system.

如图 5 所示, 不同交联度下环氧树脂的热导率在 0.104~0.176 Wm⁻¹K⁻¹ 之间, 与 0.1~0.3 Wm⁻¹K⁻¹ 的模拟和实验值相符合^[9, 23]。随着交联度的增高, 环氧树脂交联体系的热导率逐渐增大, 这与其他相似材料的变化趋势一致^[24, 25]。结果证明, 交联度是影响环氧树脂热导率的重要参数, 通过判断交联度的高低即可预测环氧树脂热导率的大小。因此, 下文将从密度、自扩散系数和径向分布函数表征交联度。

2.1 密度

交联反应形成共价键，将环氧树脂分子链连接在一起，导致聚合物体系不断缩小，密度增大。如图 6 所示，交联度较低时，密度与交联度呈正相关关系；交联度较高时，交联对体系的影响变弱，密度增大趋势变缓。交联反应提高环氧树脂密度的同时，也会逐渐增大其热导率。一方面，交联使体系不断收缩导致非键相互作用不断提高，有助于增强传热^[8, 10]。另一方面，交联将分子间的范德华相互作用转化为更强的共价相互作用，共价键将分子链连成网络结构，不仅增加了传热通道，还减弱了声子散射，从而改善传热。从结果上看，交联度在低于 10%和高于 51%时，在上述两种效应的共同作用下，环氧树脂热导率的提升幅度最明显，交联度为 93%时，热导率达到 $0.176 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。综上所述，交联度增高提高了体系的密度，环氧树脂热导率随之增大。因此，可以采用环氧树脂的密度大小表征交联进程，进而预测热导率。

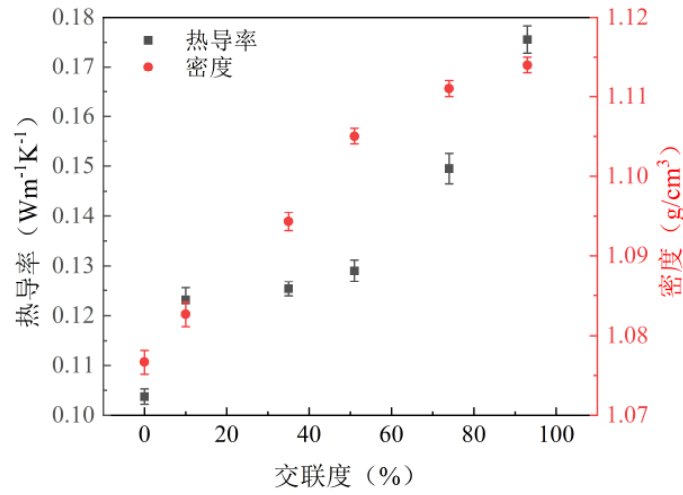


图 6 各交联体系的热导率和密度与交联度的关系

Fig. 6 Thermal conductivity and density of each system versus cross-linking degree.

2.2 自扩散系数

由温度驱动的原子扩散与交联度密切相关，从而影响环氧树脂的热导率^[10]。因此采用自扩散系数 D 来表示热扩散进而表征交联度。对均方位移进行拟合可以得到 D ，公式描述如下：

$$D = \frac{1}{6N} \frac{d}{dt} \sum_{i=0}^{N-1} [\overline{R_i(t) - R_i(0)}]^2 \quad (2)$$

其中， $R_i(0)$ 和 $R_i(t)$ 分别为体系中任一原子 i 在初始时刻和 t 时刻的位移矢量， N 为体系内的原子总数。

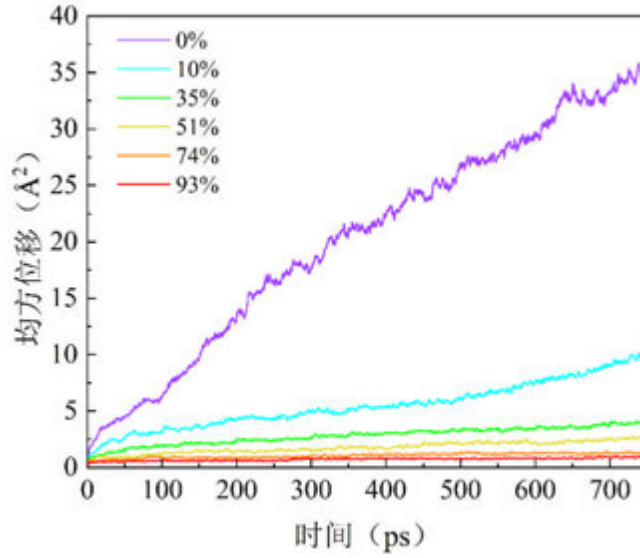


图 7 各交联体系的均方位移随时间的变化

Fig. 7 Variation of mean square displacement with time for each cross-linking system.

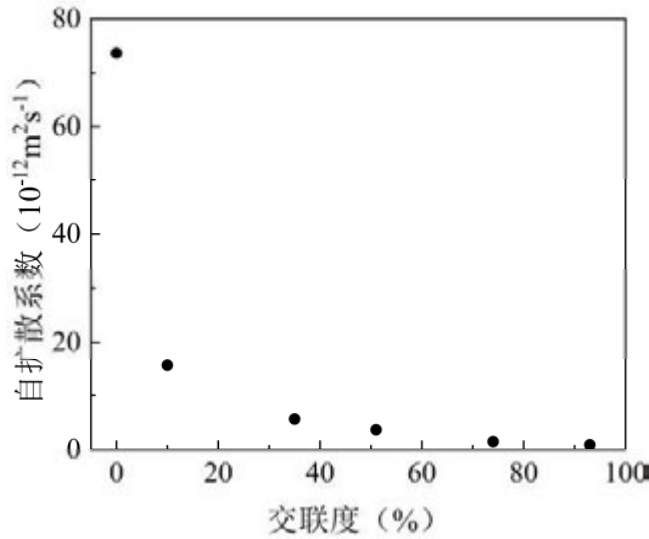


图 8 自扩散系数随交联度的变化

Fig. 8 Variation of self-diffusion coefficient with cross-linking degree.

六个环氧树脂交联体系在 750 ps 内的均方位移如图 7 所示。结果表明，均方位移随着交联度增高逐渐降低，相应的自扩散系数与交联度负相关（图 8）。0%交联体系（未交联体系）的自扩散系数为 $73.66 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ，明显高于其余体系。当交联度达到 10% 时，自扩散系数快速降至 $15.56 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ，随后逐渐降低。交联度为 74% 和 93% 时，自扩散系数降低超过一个数量级，体系中分子的运动能力变弱。这是因为在低交联度时，分子链段运动受到较弱的限制，此时运动能力较强；而随着交联度增高，单个分子通过共价键相连形成大分子链段，此时的运动能力被显著削弱，故自扩散系数很低。随交联度增高，环氧树脂交联体系的空间稳定性逐渐提高，有利于抑制声子散射，改善热输运，从而提高热导率^[26, 27]。综上所述，可以通过自扩散系数的数值变化表征交联度。

2.3 径向分布函数

径向分布函数（Radial Distribution Function, RDF）表示系统在某一原子 i 距离为 r 的周围出现另一原子 j 的概率密度相对于随机分布时概率密度的比值，即在 r 到 $r+dr$ 之间的原子密度与系统平均原子密度之比 $g(r)$ 。RDF 中峰的位置和高低可以描述键长的变化^[15]。对于三维系统， $g(r)$ 的计算公式如下：

$$g(r) = \frac{1}{V_r} \frac{2V}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \theta(r_{ij} - r) \theta(r + dr - r_{ij}) \quad (3)$$

其中， r_{ij} 为原子 i 到原子 j 的距离， V_r 为原子 i 在距离 r 处的微元体积， V 为系统的总体积， N 为系统的总原子数， $\theta(x)$ 取 0 或 1。

各交联体系的径向分布函数如图 9 所示。因范德华体积排除效应，在小于 0.94 Å 的范围内 RDF 为 0；在 0.94~1.02 Å 出现的两个峰依次对应体系内的 O-H 和 N-H 键；1.10 Å 处的峰对应体系内的 C-H 键；1.40 Å 处附近的峰对应体系内的 C-N、C-O 以及环氧基团中 C-C 键；1.55 Å 处的峰对应体系内环氧基团开环后的 C-C 键；大于 1.75 Å 处的峰均为体系中非键作用形成的。而大于 4 Å 的径向距离没有任何峰且 RDF 趋近于 1，说明该聚合物系统符合无定形结构特征。

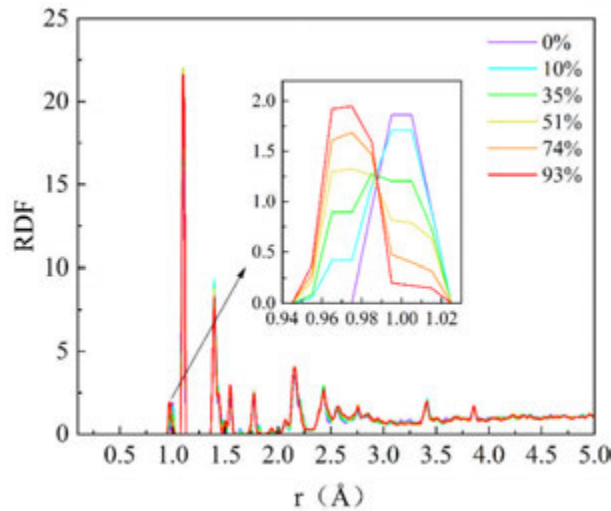


图 9 各交联体系的径向分布函数

Fig. 9 Radial distribution function of each cross-linking system.

根据不同原子的键长特征，可以通过径向分布函数的峰偏移进行表征。主要有两种键长变化：（1）如图 9 所示，1.01 Å 处的峰对应体系中 N-H 键，由于未交联体系的 MPD 都未参与反应，因此 0%交联体系的峰值最高；93%交联体系中只有少量未反应的 MPD，故峰值最低。0.96 Å 处的峰对应体系中 O-H 键，未交联体系中不存在 O-H 键，因此 0%交联体系在该处不存在峰值；93%交联体系的交联度最高，形成的 O-H 键最多，故在该处中峰值最高。发生交联时，N-H 键断开，形成新的 O-H 键。因此，随着交联的不断进行，N-H 键减少，O-H 键增多 1.01 Å 处的峰向 0.96 Å 处的峰偏移，峰的偏移程度越高，表示交联度越高。（2）在反应过程中 N-H 断裂与环氧基团开环后形成 C-N 键，导致体系中 C-N 键增多和 C-O 键减少。C-N 键随交联度增高而增多，对应于图 10 中 1.45 Å 处峰值随交联度增高而升高；相应地，C-O 键随交联度增高而减少，对应于图 11 中 1.42

Å 处峰值随交联度增高而降低。

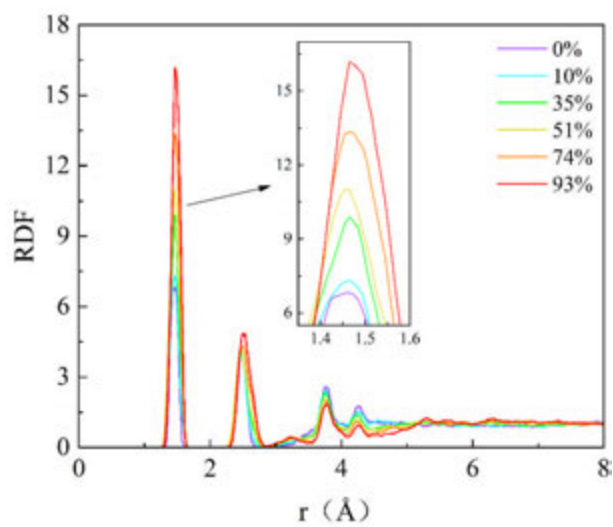


图 10 各交联体系的 C-N 原子径向分布函数

Fig. 10 Radial distribution function of C-N atoms for each cross-linking system.

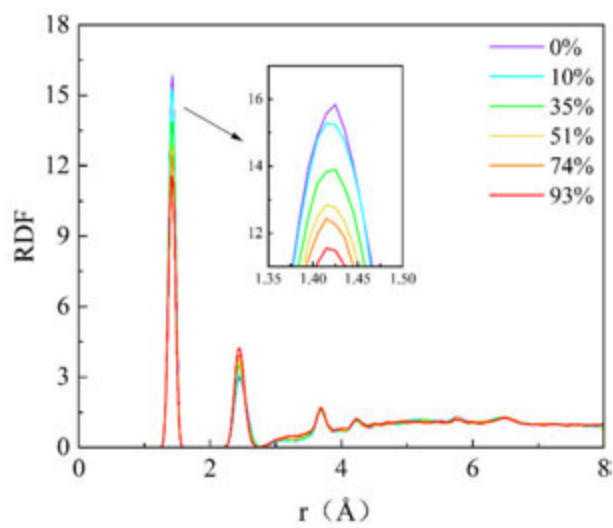


图 11 各交联体系的 C-O 原子径向分布函数

Fig. 11 Radial distribution function of C-O atoms for each cross-linking system.

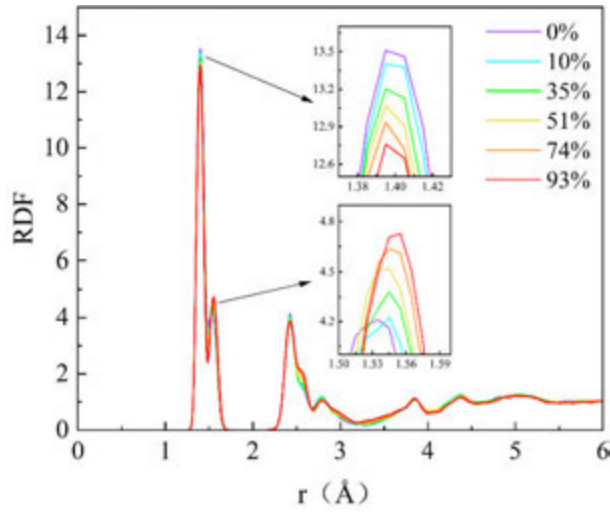


图 12 各交联体系的 C-C 原子径向分布函数

Fig. 12 Radial distribution function of C-C atoms for each cross-linking system.

此外，C-O 键的断裂也会导致相邻共价键键长的变化。研究表明，环氧基上的 C-C 键从开环前 1.39 Å 变为 1.55 Å。因此，1.39 Å 处峰值随交联度增高而降低，1.55 Å 处峰值随交联度增高而升高（图 12）。综上所述，交联反应过程中键长的变化导致径向分布函数特征峰发生偏移，其峰的偏移程度可以直观表征交联度。

3 结论

本文通过密度、自扩散系数和径向分布函数表征了环氧树脂的交联度。结果表明，交联度与体系密度呈正相关，与自扩散系数呈负相关。此外，随着交联的进行，径向分布函数中 1.01 Å 处的峰向 0.96 Å 处转移；环氧基团的开环反应导致 C-C 键变长，1.39 Å 处的峰向 1.55 Å 处的峰转移。环氧树脂密度、自扩散系数、径向分布函数与环氧树脂交联度的对应关系均可用来表征交联进程，进而预测聚合物热导率，对环氧树脂的热管理具有指导意义。

参考文献

- [1] 李丽娟, 王秀玲, 董然. 2020-2021年国外环氧树脂开发进展[J]. 热固性树脂, 2022, 37(03): 60-70.
Li L J, Wang X L, Dong R. Progress of foreign epoxy resin development in 2020-2021[J]. Thermosetting Resins, 2022, 37(03): 60-70.
- [2] 云梁, 李国峰, 包平, 等. 环氧树脂胶黏剂的制备及其老化性能[J]. 合成树脂及塑料, 2022, 39(03): 31-34+41.
Yun L, Li G F, Bao P, et al. Preparation of epoxy resin adhesives and their aging properties[J]. Synthetic Resins and Plastics, 2022, 39(03): 31-34+41.
- [3] Myers S A, Li H, Csáthy G A. A ruthenium oxide thermometer for dilution refrigerators operating down to 5 mK. Cryogenics. 2021, 119: 103367.
- [4] Huang C, Qian X, Yang R. Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites. Materials Science and Engineering: R: Reports. 2018, 132: 1-22.
- [5] Zhang T, Luo T. Role of Chain Morphology and Stiffness in Thermal Conductivity of Amorphous Polymers. The Journal of Physical Chemistry B. 2016, 120(4): 803-812.
- [6] Zhang L, Ruesch M, Zhang X, et al. Tuning thermal conductivity of crystalline polymer nanofibers by interchain hydrogen bonding. RSC Advances. 2015, 5(107): 87981-87986.
- [7] 吴加雪, 张天栋, 张昌海, 等. 高导热环氧树脂的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(13): 13198-13204.
Wu J X, Zhang T T, Zhang C H, et al. Research progress of high thermal conductivity epoxy resin[J]. Material Guide, 2021, 35(13): 13198-1320.
- [8] Wan X, Demir B, An M, et al. Thermal conductivities and mechanical properties of epoxy resin as a function of the degree of cross-linking. International Journal of Heat and Mass Transfer. 2021, 180: 121821.
- [9] Lv G, Jensen E, Shan N, et al. Effect of Aromatic/Aliphatic Structure and Cross-Linking Density on the Thermal Conductivity of Epoxy Resins. ACS Applied Polymer Materials. 2021, 3(3): 1555-1562.
- [10] Liu X, Rao Z. A molecular dynamics study on heat conduction of crosslinked epoxy resin based thermal interface materials for thermal management. Computational Materials Science. 2020, 172: 109298.
- [11] Zhao S, Abu-Omar M M. Renewable Epoxy Networks Derived from Lignin-Based Monomers: Effect of Cross-Linking Density. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2016, 4(11): 6082-6089.
- [12] Monk J D, Haskins J B, Bauschlicher C W, et al. Molecular dynamics simulations of phenolic resin: Construction of atomistic models. Polymer. 2015, 62: 39-49.
- [13] 宇慧平, 皮本松, 陈沛等. 交联环氧树脂热力学性能的分子模拟[J]. 北京工业大学学报, 2019, 45(04): 322-329.
Yu H P, Pi B S, Chen P, et al. Molecular simulation of thermodynamic properties of cross-linked epoxy resins[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2019, 45(04): 322-329.
- [14] Fan J, Anastassiou A, Macosko C W, et al. Molecular dynamics predictions of thermomechanical properties of an epoxy thermosetting polymer. Polymer. 2020, 196: 122477.
- [15] Shokuhfar A, Arab B. The effect of cross linking density on the mechanical properties and structure of the epoxy polymers: molecular dynamics simulation. Journal of Molecular Modeling. 2013, 19(9): 3719-3731.
- [16] Orselly M, Devemy J, Bouvet-Marchand A, et al. Molecular Simulations of Thermo-Mechanical

Properties of Epoxy-Amine Resins. ACS omega. 2022.

- [17] Varshney V, Patnaik S S, Roy A K, et al. A Molecular Dynamics Study of Epoxy-Based Networks: Cross-Linking Procedure and Prediction of Molecular and Material Properties. *Macromolecules*. 2008, 41(18): 6837-6842.
- [18] Luo T, Lloyd J R. Enhancement of Thermal Energy Transport Across Graphene/Graphite and Polymer Interfaces: A Molecular Dynamics Study. *Advanced Functional Materials*. 2012, 22(12): 2495-2502.
- [19] Vasilev A, Lorenz T, Breitzkopf C. Thermal Conductivities of Crosslinked Polyisoprene and Polybutadiene from Molecular Dynamics Simulations. *Polymers*. 2021, 13(3): 315.
- [20] Wang Y, Yang C, Pei Q, et al. Some Aspects of Thermal Transport across the Interface between Graphene and Epoxy in Nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016, 8(12): 8272-8279.
- [21] Putz K W, Palmeri M J, Cohn R B, et al. Effect of Cross-Link Density on Interphase Creation in Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*. 2008, 41(18): 6752-6756.
- [22] Fan H B, Yuen M M F. Material properties of the cross-linked epoxy resin compound predicted by molecular dynamics simulation. *Polymer*. 2007, 48(7): 2174-2178.
- [23] Lin Y, Huang X, Chen J, et al. Epoxy thermoset resins with high pristine thermal conductivity. *High Voltage*. 2017, 2(3): 139-146.
- [24] Varshney V, Patnaik S S, Roy A K, et al. Heat transport in epoxy networks: A molecular dynamics study. *Polymer*. 2009, 50(14): 3378-3385.
- [25] Rashidi V, Coyle E J, Sebeck K, et al. Thermal Conductance in Cross-linked Polymers: Effects of Non-Bonding Interactions. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2017, 121(17): 4600-4609.
- [26] Seo J, Yui N, Seo J. Development of a supramolecular accelerator simultaneously to increase the cross-linking density and ductility of an epoxy resin. *Chemical Engineering Journal*. 2019, 356: 303-311.
- [27] Henry A, Chen G, Plimpton S J, et al. 1D-to-3D transition of phonon heat conduction in polyethylene using molecular dynamics simulations. *Physical review. B, Condensed matter and materials physics*. 2010, 82(14).

高温高压条件 SiO_2 晶体结构转变的热特征

樊轩辉¹, 周敬¹, 张中印¹, 张克文¹, 李东皓¹, 唐大伟^{1*}, 祝捷^{1*}

(大连理工大学能源与动力学院, 海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 大连 116024)

(Tel: 15541188028, Email: hdljdfxh@163.com)

摘要: SiO_2 晶体在高温高压下的性质是地球科学等领域的重要方向, 而其热输运性质的实验研究还较有限。本工作利用非接触飞秒激光时域热反射法结合外加热莫桑石对顶砧装置, 实现[10-10]晶向 SiO_2 在 300-830 K 和 0-15 GPa 下的热导率表征, 并结合拉曼光谱学研究了极端环境对其微观结构的影响。结果表明, 300-830 K 内 α -石英向柯石英和斯石英的转变存在动力学阻碍, 这在其常用的温-压相图中尚未被充分考虑, 这从热学角度进一步揭示了极端环境与矿物结构形成之间的关系。

关键词: 飞秒激光时域热反射法; SiO_2 晶体; 热导率; 高温高压; 相变

0 前言

在地球物理学^[1]、航空航天^[2]、材料合成^[3]和器件热管理^[4]等领域, 深入了解材料在高温高压条件下的热性质对于相关科学研究和技术应用具有至关重要的意义。其中, 在地球物理学和材料科学领域, 材料在极端条件下的热导率(κ)是理解地球内部动态过程、热结构和热演化等的关键参数之一^[5]。 SiO_2 作为一种地壳中广泛存在的重要材料, 其性质对于深入了解地质结构以及了解相似结构材料的行为具有重要意义。此外, SiO_2 还以玻璃、石英颗粒和光学石英晶体等形式被广泛应用于陶瓷、光学和微电子等领域^[6, 7]。同时, 石英包裹体在弹性温压计和矿物研究中的应用近年来引起了广泛关注, 进一步凸显了进一步探索该材料性质的潜力^[8]。然而, 目前对 SiO_2 晶体热导率的研究主要集中在高温条件下^[9]和计算模拟^[10]方面, 而对其在高压高温条件下的热输运性质的表征仍有待深入研究。因此, 对 SiO_2 晶体在高压高温条件下热性质的全面认识, 对于加深我们对地质过程及其技术的理解具有重要意义。

热导率是材料的一种固有性质, 对结构变化具有敏感性, 因此是间接探测其结构的有价值工具。具体而言, SiO_2 晶体在高温高压条件下呈现出多种晶格结构^[11]。然而, 其晶体形态和相变行为受复杂的反应条件和初始材料形态的强烈影响^[12], 存在着一些争议。例如, 柯石英是 SiO_2 的一种稳定的低压相, 最早在 3.5 GPa 和 1023 K 下合成^[13]。使用如静水压活塞缸装置得到的平衡相图中, 从 α -石英向柯石英的相变压力在 2-3 GPa 之间^[14, 15]。然而, 在不同应力条件下, 柯石英可以在较低的压力(1-2 GPa)下形成, 低于上述静水压力^[16]。随着压力的增加, 柯石英经历相变成斯石英, 其相变边界^[17]和起始材料影响^[15]等已被广泛研究。然而, 实验结果仍存在不一致性, 例如在 900 K 下报告的相变压力范围从 7.5 GPa^[18]到 9 GPa^[15, 19], 甚至有报道未观察到相变^[20]。确定 SiO_2

晶体在极端条件下的热导率可以一定程度上揭示其潜在的结构特征，不过对所得结果的解释需要仔细考虑实验条件和潜在误差来源。此外，相变的实验结果通常在 800 K 以上^[21]，甚至高于 1000 K^[18]的条件下获得的，而在此温度范围以下的观测较少且不清晰。因此，在 800 K 以上观察到的相界可能无法有效推广到低于该范围的行为，这可能导致整个温度范围的压力-温度相图不准确，并给相关的计算研究提供误导性参数。因此迫切需要更直接的实验数据。

准确表征高压高温条件下的热导率，成为阐明这些问题的关键要求。然而，传统的热测量方法在这方面面临挑战^[22, 23]。光学瞬态测量方法与金刚石对顶砧（DAC）结合^[1, 24]的方法是在这些极端条件下进行热输运性质研究的有力工具。目前最常用的方法是双面脉冲加热的瞬态热反射方法，采用类似激光闪光法的配置，已被应用于铁、铂等地球材料以及 DAC 中压力介质材料的测量^[25, 26]。时域热反射（TDTR）方法是一种非接触的瞬态泵浦-探测技术，具有高精度和广泛适用性，可用于表征几乎所有材料的热输运性质。然而，精确温度校准和考虑由于温度梯度引起的区域化学变化为实验的实施带来挑战。在 TDTR 系统中引入外加的金刚石对顶砧（EHDAC），具备较稳定的温度、较小的温度梯度和相对简单的加热和温度反馈机制^[27]，可以提供更适合低温（<1200 K）测量的解决方案。这种方法直到最近几年才开始被采用^[28]。而由于样品制备的困难以及测量和分析过程的复杂性，对该方法的系统研究非常有限，导致该系统的研究尚未形成较为全面的体系。

在本研究中，我们系统介绍了 TDTR 技术与莫桑石对顶砧（MAC）技术的结合应用，并证明了其在高温高压条件下确定 $[10\text{-}10]$ 取向的 SiO_2 晶体热导率的潜力。同时，我们采用拉曼光谱研究了室温下压力相关的结构特征。此外，通过利布弗里德-施洛曼（Leibfried-Schlomann, LS）方程理论分析了 SiO_2 晶体的压力相关热导率。综合分析这些热学特征，我们得到了压力和温度在驱动 SiO_2 晶体内相关相变过程的关系。

1 方法

1.1 实验系统

本工作采用非接触飞秒激光时域热反射（TDTR）技术对材料热输运性质进行表征，该方法基于小温升下热反射率与温度呈线性关系的假设。飞秒激光束由钛宝石激光器产生，被分为泵浦光束和探测光束。泵浦光用于加热样品表面的 Al 膜传感层，产生温升；探测光束在同一位置探测热反射率的变化。通过将实验信号与双向传热模型^[29]进行拟合，可以获得热导率（ κ ）和界面热导（ G ）等参数^[30, 31]。关于 TDTR 技术的更多细节可以参考我们先前的工作^[32-34]，这里不再赘述。

莫桑石对顶砧（MAC）类似于广泛使用的金刚石对顶砧（DAC），非常适用于高温实验。它由一对莫桑石、一个含有孔的铌垫片、用于压力测量的红宝石球和压力传递介质组成。其中，垫片位于两个砧面之间，样品、红宝石球和传压介质位于由砧面和垫片孔壁所形成的腔室中^[35]。为了实现高温高压条件下的同时测量，我们使用了带有环形电阻加热器的外加热对顶砧装置（EHMAC）。该装置还配备了外部水冷和气氛保护系统，以确保实验系统的稳定性。同时，使用圆筒部分具有的四个 U 形切口的 BX-90 型对顶砧，

便于安装微型电阻加热器连接导线和热电偶。采用 NaCl 作为传压介质，以适应高温环境。通过粘在砧面附近的 K 型热电偶进行实验过程中的实时温度测量。EHMAC 的总体结构示意图如图 1 所示。

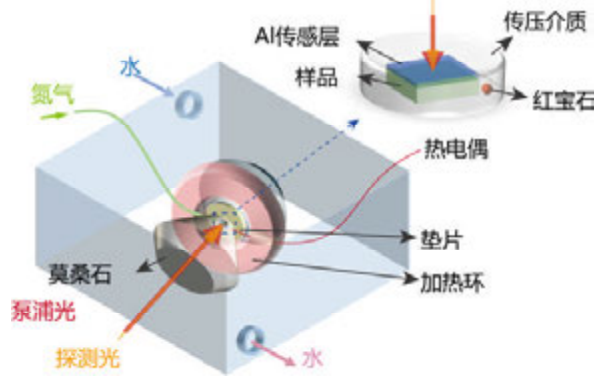


图 1. EHMAC 装置的结构图。

Fig. 1. Structure diagram of EHMAC device.

本研究中，覆有 Al 膜的 SiO₂ 晶体样品被切成多个小片，首先分别装载到不同的压力条件下，然后对样品进行加热，以实现高温条件下的测量。这样是避免对同一样品进行多次加热和冷却过程可能引起的潜在不可逆或未知效应。

1.2 敏感度分析

高温高压 TDTR 实验中，敏感度分析对于确保实验结果的准确性至关重要。敏感度

被定义为 $S_{\alpha} = \frac{d \ln(-V_{in}/V_{out})}{d \ln(\alpha)}$ ，其中 α 表示样品或 TDTR 系统的参数， $-V_{in}/V_{out}$ 表示 TDTR

相位信号的正相和反相信号比。我们对不同温度和压力条件下的参数进行了敏感度分析，如图 2 所示。这些参数包括 SiO₂ 和 Al 的热导率 (κ_{SiO_2} 和 κ_{Al})、Al 和 SiO₂ 之间的界面热导 (G_{Al/SiO_2}) 以及 NaCl 和 Al 之间的界面热导 ($G_{NaCl/Al}$)、SiO₂ 和 Al 的体积热容 (C_{SiO_2} 和 C_{Al}) 以及 Al 薄膜厚度 (h_{Al})。

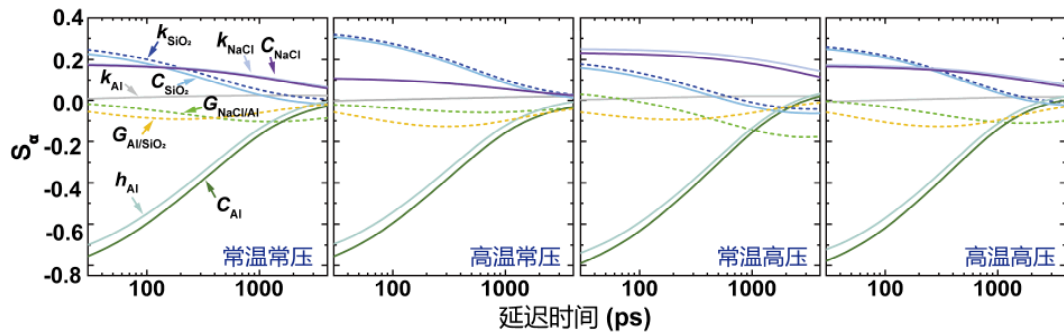


图 2. 不同温度和压力下计算得到的敏感度, 虚线表示我们感兴趣并需要进一步拟合的参数。其中, 高温以 800 K 为例, 高压以 9 GPa 为例。

Fig. 2. Calculated sensitivity at different temperatures and pressures, where the dotted line represents the parameters we are interested and need further fitting. The high temperature condition taking 800 K as an example, and the high pressure condition taking 9 GPa as an example.

在本研究中, κ_{SiO_2} 、 $G_{\text{Al/SiO}_2}$ 和 $G_{\text{NaCl/Al}}$ 三个参数是未知的, 其他参数可以通过文献或某些实验方法, 如四点探测法等获得^[36]。结果表明, κ_{SiO_2} 在高温下的敏感度通常高于室温, 并且随着压力的增加略微降低。总的来说, κ_{SiO_2} 的敏感度较高, 可以在广泛的压力和温度范围内准确获得。同时, 两个界面热导的敏感度也较大, 不可忽视。然而, 由于误差较大, 不建议同时拟合这三个参数, 至少需要确定一个及以上的参数。因此, 我们增加了在传统的金刚石对顶砧中测量 $G_{\text{Al/SiO}_2}$ 的实验, 并将其纳入双向传热模型中。

本工作中实验误差 σ 也通过敏感度确定, 通过误差传递理论得到: $\sigma = \sqrt{\sum_i (S_i \sigma_i)^2}$,

其中 S 表示敏感度, ζ 表示可能影响结果的参数, 例如光束斑大小、每层的物理性质、温度波动和压力不均匀性等。

2 拉曼表征与分析

如前所述, SiO_2 在高温高压条件下呈现出多种结构。准确确定 SiO_2 晶体在一定温度和压力条件下的结构对于分析材料性质、确定与结构相关的 TDTR 输入参数 (如 C_{SiO_2}) 至关重要。拉曼光谱技术提供了一种有价值的工具, 可以获取样品的部分结构信息。根据上述样品的初始条件为压力不同, 我们测量了 SiO_2 晶体压力相关的拉曼光谱, 如图 3(a)所示。

在图 3(a)中所示的拉曼光谱在 5.7 GPa 之前呈现出恒定的峰数。随着压力的继续增加, 出现了先前未观察到的对应于柯石英的拉曼峰。此外, 在 15.3 GPa 之前没有进一步出现新的拉曼峰, 这表明在这个压力范围内没有由柯石英向斯石英的转变。这些实验结果与 SiO_2 的压力-温度相图^[37,38]存在不一致, 该相图表明 α -石英在约 2 GPa 处转变为柯石英, 柯石英在约 8 GPa 处转变为斯石英。

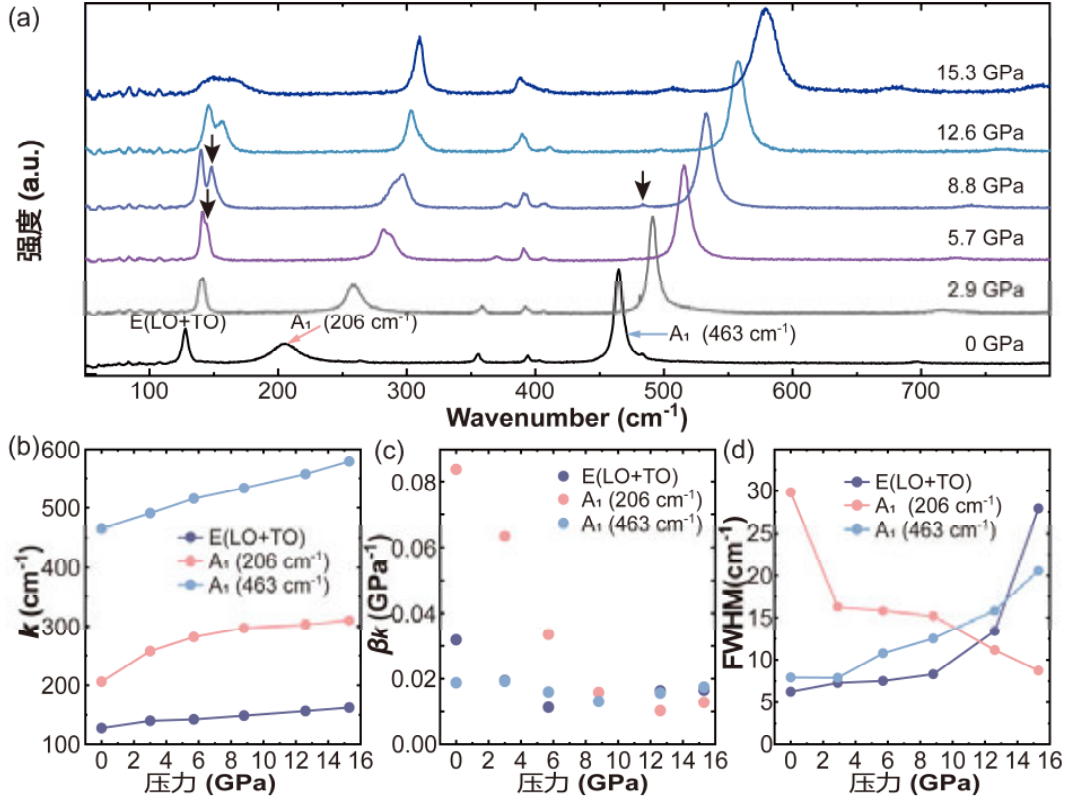


图 3. SiO₂ 晶体样品的拉曼光谱。(a) 高压拉曼光谱。(b) 波数偏移的压力依赖性, (c) 声子压缩性和 (d) 某些峰值 (0 GPa 时波数为 127 cm⁻¹ 的 E(LO+TO) 模式, 以及波数为 206 cm⁻¹ 和 463 cm⁻¹ 的 A₁ 模式) 的半高全宽与高强度的压力依赖性。黑箭头指示的是 5.7 GPa 处开始出现的新的拉曼峰, 这是柯石英的特征。

Fig. 3. Raman spectrum of the c-SiO₂ sample. (a) Raman spectra at high pressure. Pressure dependence of (b) wavenumber shift, (c) phonon compressibility and (d) full width at half maximum of certain peaks (E(LO+TO) mode with wavenumber of 127 cm⁻¹ at 0 GPa and A₁ modes with shifts of 206 cm⁻¹ and 463 cm⁻¹ at 0 GPa) with high intensity. New Raman peaks are observed at 5.7 GPa, as indicated by the black arrows, which are characteristic of the coesite phase.

我们进一步对一些具有较强强度的拉曼峰的波数偏移进行了分析 (图 3(b)), 包括在 0 GPa 时波数为 127 cm⁻¹ 的 E(LO+TO) 模式, 以及在 0 GPa 时波数分别为 206 cm⁻¹ 和 463 cm⁻¹ 的 A₁ 模式。随着压力的增加, 波数偏移增加。根据偏移的趋势和速率, 我们利用方程 $\beta_k = \frac{1}{k_0} \frac{\partial k}{\partial p}$ 计算了相关模式的声子压缩性 β_k (图 3(c)), 其中 ω_0 代表特定模式的初始波数值, $\partial\omega/\partial p$ 代表压力相关的波数偏移变化率^[39]。发现 206 cm⁻¹ 模式表现出最高的

压缩性，表明该模对压力具有较高的敏感性。这一结论在模式的半峰宽（FWHM）曲线（图 3(d)）中也得到了体现，即 206 cm^{-1} 模式的 FWHM 随压力变化最为显著。该模式是 SiO_2 晶体中 SiO_4 四面体旋转相关的基本声子模式之一，2.9 GPa 之前 FWHM 的迅速减小表明声子间相互作用被强烈抑制。此外，FWHM 曲线在 2.9 GPa 和 8.8 GPa 处呈现出两个明显的拐点，与文献研究结果一致^[39]，表明在这些压力下存在结构不稳定性。然而在先前的分析中未观察到 2.9 GPa 和 8.8 GPa 处存在新拉曼峰，这可能是因为 FWHM 的观察趋势变化只代表了相变可能性。

总之，观察到的拉曼光谱与压力-温度相图信息之间的偏差表明，在实际应用中仅依靠相图获取结构信息，继而通过计算确定相关参数可能是不够的，特别是在温度低于 1000 K 的范围内，相图的准确性受到限制。需要进行其他补充性技术进行进一步研究，例如直接测量与声子频率和晶格非谐性变化相关的热输运行为。

3 热输运结果分析

我们采用原位 TDTR 技术，测量了 SiO_2 晶体的热导率与压力-温度的关系。首先，我们测量了室温下，0-15 GPa 压力范围内 SiO_2 晶体的热导率，如图 4(d)所示。我们观察到在 6 GPa 以下，热导率呈线性增加，而在 6 GPa 处突然下降，并在 6-15 GPa 内逐渐减小。根据观察到的热导率趋势，我们认为在约 6 GPa 处发生了从 α 石英相向柯石英的相变，这和之前得到的在 5.7 GPa 出现新拉曼峰的结论相符合。图 4(a)展示了 α 石英和柯石英晶体结构示意图。此外，我们使用了广泛用于预估高压下材料热导率的 LS 方程来

计算 6 GPa 以下 SiO_2 晶体的热导率^[40, 41]， $\kappa = A \frac{V^{1/3} \omega_D^3}{T^2}$ ，其中 V 是体积^[42]， ω_D 是德拜频

率， γ 是 Grüneisen 参数， T 是温度， A 是一个常数。在 0-10 GPa 的压力范围内， γ 保持不变^[43]，可以合并到常数 A 中。假设泊松比和弹性各向异性参数近似不随压力变化^[44]，

ω_D 可以表示为 $\omega_D = \beta V^{1/6} B_T^{1/2}$ ，其中 B_T 是等温体积模量^[45]， β 是常数系数。因此，LS

方程可以简化为 $\kappa = A' V^{5/6} B_T^{3/2}$ ，其中 $A' = \beta^3 / (\gamma^2 T)$ 也是一个常数。计算得到的热导率结果

与实验结果非常吻合，进一步证明样品在 6 GPa 以下仍保持 α -石英相。考虑到 LS 方程是基于声子散射过程的假设，我们认为在这个压力范围内，声子是主要的热载体。

我们还测量了高压（3 GPa 和 9 GPa）和高温（300-830 K）条件下 SiO_2 晶体的热导率。如图 4(e)所示，实心符号代表本工作的结果，空心符号代表文献中报道的实验^[22, 46]和计算^[10]结果。在所有压力条件下，热导率均随温度升高而降低，这与大多数材料一致。在 9 GPa 下，热导率的总体下降趋势相对于 0 GPa 和 3 GPa 的趋势更为缓和。我们将这归因于 9 GPa 时材料的结构与其他两个压力下不同。

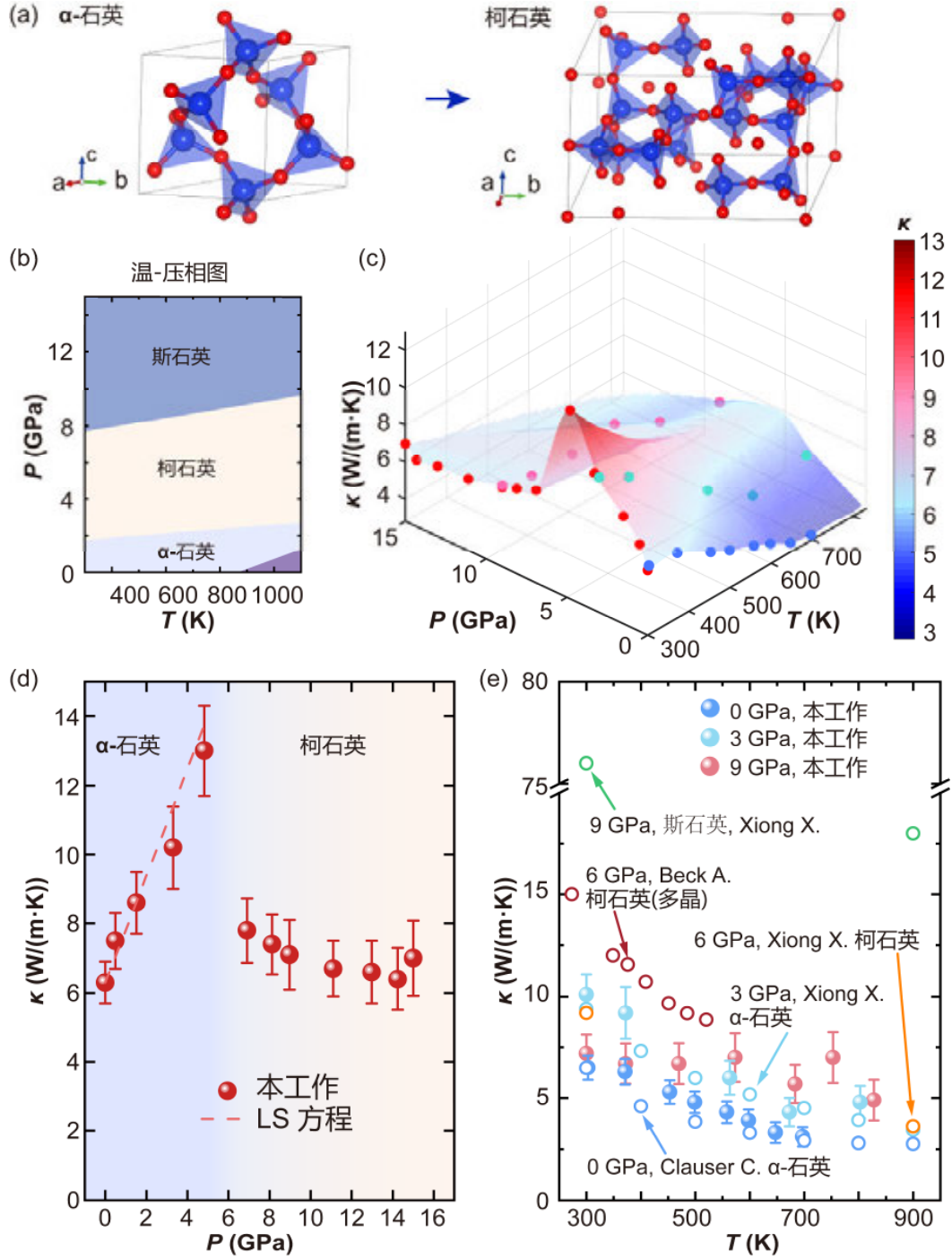


图 4. 高压高温下 SiO₂ 晶体热导率 (κ) 和结构信息。(a) α -石英和柯石英晶体结构示意图。(b) 基于文献^[37, 38]的 SiO₂ 压力-温度相图。(c) 基于我们实验结果 (d) 和 (e) 拟合和拓展的三维压力-温度-热导率图。(d) 室温下 κ 的压力依赖性。(e) SiO₂ 热导率的压力和温度依赖性，其中实心符号代表本研究在环境压力、3 GPa 和 9 GPa 下的结果，空心符号代表文献中的结果。

Fig. 4. The κ and structure information of c-SiO₂ at high pressure and high temperature. (a) Schematic

crystal structures of α -quartz and coesite. (b) Pressure- temperature phase diagram of SiO_2 according to literature [37, 38]. (c) The three-dimensional pressure-temperature- κ plot fitted and extended based on our experimental results shown in (d) and (e). (d) Pressure dependence of κ at room temperature. (e) Pressure and temperature dependence of κ of SiO_2 . The solid symbols represent the results at ambient pressure, 3 GPa and 9 GPa in this work, and the hollow symbols represent the results reported in the literature.

此外, 3 GPa 下的实验 κ 值与通过玻尔兹曼输运方程^[10]计算得到的 α -石英的值相吻合。然而, 计算结果提供的数据有限, 以及计算得到的 α -石英在 3 GPa 和柯石英在 6 GPa 下的 κ 差异非常小。因此, 仅通过比较热导率很难明确区分这个压力下它们之间的结构差异。此外, 文献中在 6 GPa 压力下存在不一致的研究结果。这可能归因于材料一个是单晶体, 另一个是多晶体的差异。同时, 文献中实验所做的某些假设, 以及计算过程中的赝势对可能引入的潜在误差, 导致热导率与实际情况有所偏差。因此, 需要进一步精确的实验测量来验证某些假设或结果的合理性。

值得注意的是, 与 3 GPa 时情况不同, 我们的实验结果显示, 在 9 GPa 和 300-830 K 的条件下, 热导率明显低于相应的计算值。这种较大的差异表明样品没有经历从柯石英到斯石英的转变, 而是保持在柯石英。我们实验结果与文献中相图 (图 4(b)) 之间的差异可能的原因是, 相变涉及到一个共晶相, 该相变需要足够的热能进行成核和生长, 受到动力学的阻碍^[47]。此外, SiO_2 中的 Si-O 键相对较强, 向密度更高的结构的转变, 如含有 SiO_6 八面体的斯石英, 也在高压下遇到相当大的动力学障碍^[48]。因此, 在一定的压力和温度下, 可能发生诸如低压相持续存在或转变为非晶态形式等复杂现象。这再次强调了 P-T 相图在相对低温 (<800 K) 下的局限性, 这些相图是通过高温研究推导而来, 可能忽略了这些因素。

我们对室温下 SiO_2 的压力依赖性热导率结果, 以及 0 GPa、3 GPa 和 9 GPa 下的温度依赖性结果进行了拟合, 并将其扩展到 0-15 GPa 和 300-830 K 条件下, 绘制成三维压力-温度-热导率图, 如图 4(c)所示。不同颜色的点对应于我们在图 4(d)和(e)中的实验结果。从图中可以看出, 在这个压力范围内, 最大的热导率出现在约 6 GPa 处。此外, 热导率在 6 GPa 以下的下降速率比 6 GPa 以上的速率更快。然而, 考虑到可用数据点数量有限, 需要注意这个图仅作为一个视觉指南, 实际的热导率可能与所示的三维表示不完全一致。

值得注意的是, 在压缩过程中, 如果压缩速率过高, 实验条件可能偏离严格的准静态条件^[49], 导致 SiO_2 的结构和热力学性质更加复杂。当使用类似的实验设置来研究相关材料时, 这一考虑尤为重要。尽管如此, 不可否认的是, 本研究的热输运特性分析可以为与极端条件下材料性质研究, 以及环境与结构形成之间的关系提供进一步的参考和启示。

4 结论

本工作对高温和高压条件下同时测量热导率的实验技术进行了全面的概述。我们使用了 TDTR 结合 EHMAL 技术, 研究了高压高温条件下 $[10\bar{1}0]$ 晶向 SiO_2 晶体的热导率。

通过比较拉曼光谱和热物性结果,讨论了极端条件对 SiO₂ 晶体微观结构的影响。我们发现 SiO₂ 晶体的热导率在室温下, 0-6 GPa 单调增加, 与 LS 方程计算得到的 α -石英的热导率结果相一致。在约 6 GPa 附近, α -石英向柯石英的相变导致热导率突然下降; 随着温度的升高, SiO₂ 晶体的热导率均减小, 不受压力和结构的影响。

值得一提的是, 我们发现在 830 K 以下, 由于动力学阻碍, 柯石英或斯石英的形成是较为困难的。这种现象在以前常用的 SiO₂ 压力-温度相图中没有充分被考虑到, 同样的, 也没有基于热性质分析的相关研究。因此, 我们的工作从热顺性质的角度提供了对极端条件和材料结构形成之间关系的深入理解, 并强调了 SiO₂ 相图在特定温度和压力范围内的局限性。

参考文献

- [1] Konopkova Zuzana, McWilliams R Stewart, Gomez-Perez Natalia, et al. Direct measurement of thermal conductivity in solid iron at planetary core conditions. *Nature*, 2016, 534(7605): 99-101
- [2] Boyer R. R., Cotton J. D., Mohaghegh M., et al. Materials considerations for aerospace applications. *MRS Bulletin*, 2015, 40(12): 1055-1066
- [3] Laniel Dominique, Dewaele Agnes, Garbarino Gaston. High pressure and high temperature synthesis of the iron pernitride FeN₂. *Inorganic chemistry*, 2018, 57(11): 6245-6251
- [4] Zhou Yan, Dong Zuo-Yuan, Hsieh Wen-Pin, et al. Thermal conductivity of materials under pressure. *Nature Reviews Physics*, 2022, 4(5): 319-335
- [5] Williams Q. The thermal conductivity of Earth's core: a key geophysical parameter's constraints and uncertainties. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2018, 46 47-66
- [6] Wang Haohan, Lin Jinghuang, Qi Junlei, et al. Joining SiO₂ based ceramics: recent progress and perspectives. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 108 110-124
- [7] Preusser Frank, Chithambo Makaiko L, Götze Thomas, et al. Quartz as a natural luminescence dosimeter. *Earth-Science Reviews*, 2009, 97(1-4): 184-214
- [8] Bonazzi Mattia, Tumati Simone, Thomas Jay B, et al. Assessment of the reliability of elastic geobarometry with quartz inclusions. *Lithos*, 2019, 350 105201
- [9] Gibert Benoit, Mainprice David. Effect of crystal preferred orientations on the thermal diffusivity of quartz polycrystalline aggregates at high temperature. *Tectonophysics*, 2009, 465(1-4): 150-163
- [10] Xiong Xue, Ragasa Eugene J, Chernatynskiy Aleksandr, et al. Lattice thermal conductivity of quartz at high pressure and temperature from the Boltzmann transport equation. *Journal of Applied Physics*, 2019, 126(21): 215106
- [11] Hemley Russell J, Prewitt Charles T, Kingma Kathleen J. High-pressure behavior of silica. *Reviews in Mineralogy*, 1994, 29 41-41
- [12] Prakapenka VP, Shen Guoyin, Dubrovinsky LS, et al. High pressure induced phase transformation of SiO₂ and GeO₂: difference and similarity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65(8-9): 1537-1545

- [13] Coes L., Jr. A New Dense Crystalline Silica. *Science*, 1953, 118(3057): 131-132
- [14] Spray John G, Boonsue Suporn. Quartz–coesite–stishovite relations in shocked metaquartzites from the Vredefort impact structure, South Africa. *Meteoritics & Planetary Science*, 2018, 53(1): 93-109
- [15] Akimoto Syun - iti, Syono Yasuhiko. Coesite - stishovite transition. *Journal of Geophysical Research*, 1969, 74(6): 1653-1659
- [16] Ren Dongsheng. Study on the Phase Transition from Quartz to Coesite under High Temperature and High Pressure. *Minerals*, 2022, 12(8): 963
- [17] Ono Shigeaki, Kikegawa Takumi, Higo Yuji, et al. Precise determination of the phase boundary between coesite and stishovite in SiO₂. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2017, 264 1-6
- [18] Akaogi M, Oohata M, Kojitani H, et al. Thermodynamic properties of stishovite by low-temperature heat capacity measurements and the coesite-stishovite transition boundary. *American Mineralogist*, 2011, 96(8-9): 1325-1330
- [19] Yagi Takehiko, Akimoto Syun-Iti. Direct determination of coesite-stishovite transition by in-situ X-ray measurements. *Tectonophysics*, 1976, 35(1-3): 259-270
- [20] Zhang Jianzhong, Li Baosheng, Utsumi Wataru, et al. In situ X-ray observations of the coesite-stishovite transition: reversed phase boundary and kinetics. *Physics and chemistry of minerals*, 1996, 23 1-10
- [21] Swamy V, Saxena Surendra K, Sundman Bo, et al. A thermodynamic assessment of silica phase diagram. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1994, 99(B6): 11787-11794
- [22] Beck AE, Darbha DM, Schloessin HH. Lattice conductivities of single-crystal and polycrystalline materials at mantle pressures and temperatures. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1978, 17(1): 35-53
- [23] Yukutake Hideo, Shimada Mitshuhiko. Thermal conductivity of NaCl, MgO, coesite and stishovite up to 40 kbar. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1978, 17(3): 193-200
- [24] Xu Ji-an, Mao Ho-kwang, Hemley Russell J, et al. The moissanite anvil cell: a new tool for high-pressure research. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(44): 11543
- [25] Okuda Yoshiyuki, Ohta Kenji, Hasegawa Akira, et al. Thermal conductivity of Fe-bearing post-perovskite in the Earth's lowermost mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 547 116466
- [26] Beck Pierre, Goncharov Alexander F, Struzhkin Viktor V, et al. Measurement of thermal diffusivity at high pressure using a transient heating technique. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(18): 181914
- [27] Lai Xiaojing, Zhu Feng, Zhang Jin S, et al. An externally-heated diamond anvil cell for synthesis and single-crystal elasticity determination of Ice-VII at high pressure-temperature conditions. *Journal of Visualized Experiments*, 2020, (160): e61389
- [28] Hsieh Wen-Pin. High-pressure thermal conductivity and compressional velocity of NaCl in B1 and B2 phase. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 1-8
- [29] Schmidt Aaron, Chiesa Matteo, Chen Xiaoyuan, et al. An optical pump-probe technique for measuring the thermal conductivity of liquids. *Review of Scientific Instruments*, 2008, 79(6): 064902
- [30] Zhou Jing, Yang Kunming, Yang Bihuan, et al. Graphene Layer Number-Dependent Heat Transport across Nickel/Graphene/Nickel Interfaces. *ACS applied materials & interfaces*, 2022, 14(30):

- [31] Zhou Jing, Fan Xuanhui, Zhang Zhongyin, et al. Comprehensive analysis of the contribution from the heat capacity in thermal measurement on nanoscale thin films. *Journal of Applied Physics*, 2023, 133(16):
- [32] Fan Xuanhui, Zhang Zhongyin, Zhu Jie, et al. Systematic investigations on doping dependent thermal transport properties of single crystal silicon by time-domain thermoreflectance measurements. *International Journal of Thermal Sciences*, 2022, 177 107558
- [33] Zhu Jie, Wu Xuewang, Lattery Dustin M, et al. The ultrafast laser pump-probe technique for thermal characterization of materials with micro/nanostructures. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 2017, 21(3): 177-198
- [34] Zhu Jie, Tang Dawei, Wang Wei, et al. Ultrafast thermoreflectance techniques for measuring thermal conductivity and interface thermal conductance of thin films. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(9): 094315
- [35] Mao HK, Xu J-A, Bell PM. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi - hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1986, 91(B5): 4673-4676
- [36] Zhang Zhongyin, Chang Zheng, Fan Xuanhui, et al. Pressure dependent thermoreflectance spectroscopy induced by interband transitions in metallic nano-film. *Iscience*, 2021, 24(9): 102990
- [37] Wang Qing, Edalati Kaveh, Fujita Ikuro, et al. High - pressure torsion of SiO₂ quartz sand: Phase transformation, optical properties, and significance in geology. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(11): 6594-6602
- [38] Duffy T, Madhusudhan N, Lee KKM. 2.07-Mineralogy of Super-Earth Planets. *Treatise on Geophysics*, 2nd ed.; Schubert, G., Ed, 2015, 149-178
- [39] Morana Marta, Mihailova Boriana, Angel Ross J, et al. Quartz metastability at high pressure: what new can we learn from polarized Raman spectroscopy? *Physics and chemistry of minerals*, 2020, 47(8): 1-9
- [40] Roufousse Micheline, Klemens PG. Thermal conductivity of complex dielectric crystals. *Physical Review B*, 1973, 7(12): 5379
- [41] Fan Xuanhui, Zhang Zhongyin, Zhou Jing, et al. Anisotropic thermal property characterizations and optical phonon contribution analysis of ZnO under high pressure. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24 5337-5346
- [42] Scheidl Katharina S, Kurnosov Alexander, Trots Dmytro M, et al. Extending the single-crystal quartz pressure gauge up to hydrostatic pressure of 19 GPa. *Journal of Applied Crystallography*, 2016, 49(6): 2129-2137
- [43] Dean KJ, Sherman WF, Wilkinson GR. Temperature and pressure dependence of the Raman active modes of vibration of α -quartz. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1982, 38(10): 1105-1108
- [44] Poirier Jean-Paul. *Introduction to the Physics of the Earth's Interior* [M]. second ed. United Kingdom: Cambridge University Press, 2000.
- [45] Wang Jue, Mao Zhu, Jiang Fuming, et al. Elasticity of single-crystal quartz to 10 GPa. *Physics and chemistry of minerals*, 2015, 42 203-212

- [46] Kanamori Hiroo, Fujii Naoyuki, Mizutani Hitoshi. Thermal diffusivity measurement of rock - forming minerals from 300 to 1100 K. *Journal of Geophysical Research*, 1968, 73(2): 595-605
- [47] Carl Eva - Regine, Mansfeld Ulrich, Liermann Hanns - Peter, et al. High - pressure phase transitions of α - quartz under nonhydrostatic dynamic conditions: A reconnaissance study at PETRA III. *Meteoritics & Planetary Science*, 2017, 52(7): 1465-1474
- [48] Haines J, Léger JM, Gorelli F, et al. Crystalline post-quartz phase in silica at high pressure. *Physical review letters*, 2001, 87(15): 155503
- [49] Carl Eva - Regine, Liermann Hanns - Peter, Ehm Lars, et al. Phase transitions of α - quartz at elevated temperatures under dynamic compression using a membrane - driven diamond anvil cell: Clues to impact cratering? *Meteoritics & Planetary Science*, 2018, 53(8): 1687-1695