

# 晶界几何结构对纳晶 ZnO 材料导热过程的影响

刘英光, 韩 笑, 郝将帅

(华北电力大学, 河北 保定 071003)

**摘 要:** 为了探究晶界几何结构对纳晶 ZnO 材料导热性能的影响, 将晶界表面抽象出几种典型几何形状, 深入讨论了晶界表面粗糙度的计算以及声子入射角对镜面反射率的影响, 改进了晶界镜面反射率的计算模型。采用 PhonTS 软件, 用迭代法求解玻尔兹曼输运方程模拟计算得到了纳晶 ZnO 晶格热导率。基于分子动力学理论计算了 ZnO 完美材料的热导率, 分析了镜面反射率、声子入射角、晶粒尺寸等因素对热导率的影响。结果表明: 晶界表面粗糙度的减小或声子入射角的增大会使晶界镜面反射率增大; 声子在晶界发生镜面反射不会产生热阻, 纳晶材料的热导率会随着镜面反射率的增大而增大; 纳晶 ZnO 材料的热导率表现出强烈的尺寸效应, 尺寸效应随着晶粒尺寸的增大而减小。

**关键词:** 纳晶 ZnO; 热导率; 镜面反射; 尺寸效应

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)03-0924-08

纳米结构材料的热输运性质吸引了大量的理论和实验研究, 其中有 2 个重要的推动力, 一是电子器件的特征尺度以摩尔定律增长, 纳米功能器件的散热问题成为影响其寿命及效率的主要原因<sup>[1,2]</sup>。另外一个推动力是热电材料的发展, 热电优值  $ZT=(S^2\sigma/k)T$  用来衡量材料的热电转换性能, 其中  $S$  为 Seebeck 系数,  $\sigma$  为电导率,  $k$  为热导率。纳米结构使得材料内部引入了大量的晶界、相界和晶格缺陷, 相对传统方法制备的大晶粒晶体或单晶, 这些缺陷能明显降低材料的热导率, 使  $ZT$  值得到了显著的提升<sup>[3,4]</sup>。

纳晶材料是纳米结构材料之一, 其传热过程可以分为两部分: (1) 能量在纳晶结构单元内的热输运; (2) 能量在纳晶结构单元之间形成的界面上的传输。对于纳晶结构单元内的热输运, 已经有很多文章对其进行详细的讨论。而对于后者, 虽然散射失配模型和声学失配模型可以描述此类问题, 但是一般是针对 2 个体态材料之间形成的界面, Swartz<sup>[5]</sup>等对此进行了详细的总结。当形成界面的 2 种材料中包含纳米结构时, 纳米结构边界与形成界面之间的距离为纳米结构的特征尺寸, 此时声子在界面的传输还需考虑纳米结构边界的影响, 而只有少数研究讨论了这一点。

当纳晶材料的特征尺寸与载热子的平均自由程处于相同量级时, 载热子会与材料边界发生碰撞产生边界散射, 削弱了材料导热能力。近 50 年来, 声子在晶格边界上的散射多数用卡西米尔理论来描述。Kim 和

Kang<sup>[6]</sup>认为卡西米尔模型与频率无关, 所以声子是无法跨越边界的。他们认为晶界是一个复杂的位错集合, 并证明了与频率相关的晶界位错应变散射是声子在晶界散射的可能原因, 这为研究材料导热性能开辟了新的可能性。刘英光等<sup>[7]</sup>建立了不同晶界角度的纳晶 ZnO 模型, 并以分子动力学方法研究了界面角度对材料导热性能的影响, 研究得出材料热导率随界面角度的增加而增加。

Fuchs-Sondheimer<sup>[8]</sup>方程经常被用于研究固体薄膜中声子的边界散射问题, 但是此方程假定声子的色散是各向同性的, 所以不能用于各向异性薄膜的分析。Minnich<sup>[9]</sup>改进了 Fuchs-Sondheimer 方程, 使得改进后的方程充分考虑了晶体的各向异性对边界散射的影响。他们发现在速度各向异性较大的石墨薄膜中, 边界散射对薄膜的  $ab$  轴导热系数影响很小。因此, 在即使厚度为 10 nm 的石墨薄膜中也有较高的平面导热性。Minnich<sup>[9]</sup>利用光学热重实验研究了原子级粗糙表面反射波, 发现在纳晶粗糙表面声子会发生镜面散射, 且这种散射对原子平面上的缺陷非常敏感。他们的工作给研究粗糙表面反射波提供了一种新的方法, 但是仍然没有探究出在原子粗糙表面上声子散射的精确方式。

本研究的重点在探究晶界表面几何结构对镜面反射率的影响, 进而讨论镜面反射率对纳晶氧化锌热导率的影响。在现有的研究基础上<sup>[10]</sup>, 改进了纳晶

收稿日期: 2020-03-15

基金项目: 中央高校基本科研业务费 (2020MS105)

作者简介: 刘英光, 男, 1983 年生, 博士, 副教授, 华北电力大学动力工程系, 河北 保定 071003, 电话: 0312-7522629, E-mail: liuyingguang@ncepu.edu.cn

材料晶界镜面反射率的计算模型。将晶界表面杂乱无章的几何结构抽象划分出几种典型形状，在单一或多种几何形状混合的情况下，建立有效晶界表面粗糙度计算模型。考虑到镜面反射截止角和声子入射角对镜面反射的影响，根据斯涅耳定律以及 Soffer<sup>[11]</sup>的研究成果，通过对声子有效入射角及入射面积进行了修正，改进了晶界镜面反射率的计算模型。本研究通过引入分子动力学手段并结合本工作建立的晶界镜面反射的计算模型，计算了晶粒尺寸相关的材料热导率。采用 PhonTS 软件，用迭代法求解玻尔兹曼输运方程模拟计算得到了纳晶 ZnO 晶格热导率<sup>[12]</sup>。基于分子动力学理论计算了纳晶 ZnO 材料的热导率，分析了镜面反射率、声子入射角、晶粒尺寸等因素对热导率的影响。

### 1 模型与计算方法

双热输运行为包括粒子、准粒子或者由温差产生的波的运动，给定这些能量载体的位置和速度，它们的运动行为决定热输运。如果能量载体被当作粒子来处理，那么热输运行为可以通过分子动力学理论来分析<sup>[13]</sup>。现实中晶体的热导率是有限的，其原因就是声子的散射行为产生了热阻。本研究将声子-声子散射和声子-杂质散射统称为晶内散射。利用动力学理论计算晶格热导率，得到如下表达式：

$$k = \frac{1}{3} C_v \tau_{ph} v_g^2 \quad (1)$$

式中， $C_v$ 是体积比热容， $v_g$ 是声子群速度， $\tau_{ph}$ 是声子弛豫时间。根据马西森定则，声子弛豫时间可以通过将3种散射机制叠加得到<sup>[14]</sup>：

$$\frac{1}{\tau_{ph}} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{b} \quad (2)$$

式中， $\tau_p$ 是声子-声子散射引起的弛豫时间， $\tau_i$ 是声子-杂质散射引起的弛豫时间， $\tau_b$ 是声子-边界散射引起的弛豫时间。本研究将声子-声子散射和声子-杂质散射统称为晶内散射， $\tau_0$ 为晶内散射弛豫时间。对于声子-边界散射，Hopkins<sup>[13]</sup>考虑2种散射机制：声子自由表面散射和声子内部边界散射。通常情况下会忽略自由表面粗糙度的影响，认为在自由表面处为纯声子扩散散射<sup>[15]</sup>。因此得到了如下表达式：

$$\frac{1}{\tau_b} = (1 - p) \frac{v_g}{l} \quad (3)$$

式中， $p$ 是声子镜面散射概率， $l$ 是声子散射前所走过的平均距离。当 $p=1$ 时，表示在边界处为纯镜面散射。当 $p=0$ 时，表示在边界处为纯声子扩散散射，公式(3)变成 Casimir 极限<sup>[16]</sup>。

声子是连续介质，可以认为声子是一束平面波。当声子入射波入射到晶界表面时，会因为晶界表面粗糙度 $\Delta$ 的不同，发生图1a、1b两种不同的散射与透射情况。当晶界表面粗糙度 $\Delta$ 与声子入射波长处于同一量级时，入射声子在晶界表面处会发生漫散射，如图1b所示。当晶界表面粗糙度 $\Delta$ 远远小于声子入射波长时，入射声子在晶界表面会发生镜面反射以及对应的类似折射的透射，如图1a所示。镜面反射不会造成声子的有效平均自由程的减小，也不会造成纳晶材料热导率的减少，这也解释了公式(3)中出现参数 $1-p$ 。当入射声子在晶界表面会发生类似折射的透射时，晶界是由数层乱序的原子以及空隙组成的一个“薄层”，出射角和出射速度等声学信息会与入射声子不同。图1a中入射波的波长 $\lambda$ 远远大于晶界表面粗糙度 $\Delta$ ，入射角是 $\theta_A$ ，入射速度是 $V_A$ ，出射声子的出射角是 $\theta_B$ ，出射速度是 $V_B$ 。根据声子在传播过程中遵循的斯涅耳定律，声子的入射角、入射速度和出射角、出射速度存在以下关系：

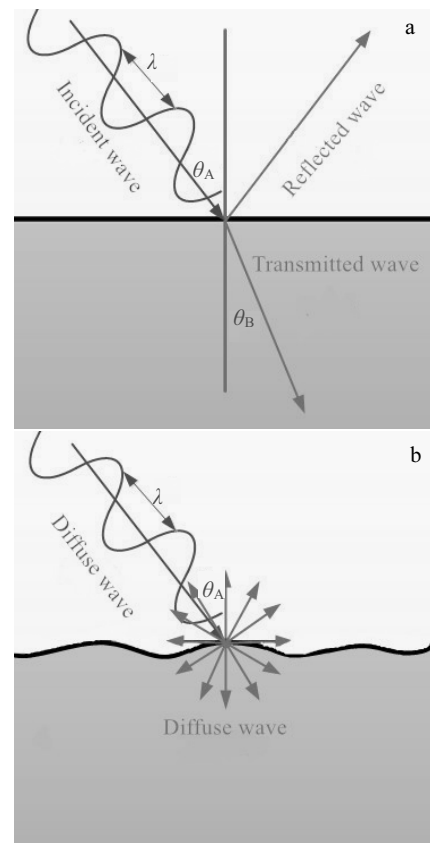


图1 晶界声子镜面反射与漫散射示意图  
Fig.1 Schematic diagrams of grain boundary phonon specular reflectance (a) and diffuse scattering (b)

$$\frac{\sin(\theta_A)}{\sin(\theta_B)} = \frac{V_B}{V_A} \quad (4)$$

根据公式(4)可知,声子的入射角  $\theta_A$  需要满足条件  $\sin(\theta_A) \leq \frac{V_B}{V_A}$ , 才有可能发生透射, 且出射角不能超过  $90^\circ$ 。当入射角  $\theta_A$  满足条件  $\sin(\theta_A) \geq \frac{V_B}{V_A}$  时, 声子

无法穿越晶界。当入射角  $\theta_A$  满足条件  $\sin(\theta_A) = \frac{V_B}{V_A}$

时, 此时的入射角  $\theta_A$  成为截止角。只有当声子的入射角小于截止角时, 才有可能穿越晶界。Parrott<sup>[17]</sup>和

Tellier<sup>[18]</sup>认为晶界表面的镜面反射效应也具有类似的角依赖性, 是否发生镜面反射可以用跃迁函数表示:

$$p(\theta) = \begin{cases} 1, & 0 < \theta < \theta_0 \\ 0, & \theta_0 < \theta < 90^\circ \end{cases} \quad (5)$$

式中,  $\theta$  是声子的入射角,  $\theta_0$  是截止角。当声子的入射角大于截止角时, 晶界处声子的散射是漫散射式的。反之, 入射角小于截止角时, 声子会发生镜面散射。因此, 式(3)中的声子在晶界处发生散射前所经过的平均距离  $l$ , 可用如下公式表示<sup>[19]</sup>:

$$l = \frac{1}{2} \int_0^{\theta_0} \frac{D}{\cos \theta} d\theta = \delta_1 D \quad (6)$$

式中,  $D$  是晶粒尺寸。 $\delta_1$  是一个常数, 与具体材料的性质有关。将晶格内的声子作为一个整体来看, 声子在发生边界散射前所走的平均距离为有效距离的一半, 所以式中出现了修正参数  $1/2$ 。

晶界粗糙程度对镜面反射的影响有诸多研究, 但是正如通常情况下的复杂问题一样, 它并没通解。Soffer 对镜面散射率  $p$  推导了一个近似公式<sup>[20]</sup>:

$$p = \exp[-(4\pi\Delta/\lambda)^2 \cos^2 \theta] \quad (7)$$

式中,  $\Delta$  为晶界表面粗糙度,  $\theta$  为声子入射角。

由式(1)、(2)、(3)、(6)可得:

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{Cv_g} \left[ (1-p) \frac{1}{\delta_1 D} + \frac{1}{\lambda_0} \right] \quad (8)$$

其中  $\lambda_0 = \tau_0 v_g$ 。纳晶 ZnO 晶格热导率可表示为:

$$K_0 = \frac{1}{3} C v_g^2 \tau_0 \quad (9)$$

由公式(8)、(9)可得:

$$\frac{K_0}{K} = \frac{(1-p)\lambda_0}{D\delta_1} + 1 \quad (10)$$

其中参数  $\delta_1$  可以在确定截止角  $\theta_0$  之后, 根据公式(6)计算得到。采用 PhonTS 软件<sup>[20]</sup>, 用迭代法求解玻

尔兹曼输运方程模拟计算得到了纳晶 ZnO 晶格热导率  $K_0$ 。令  $A = \lambda_0/\delta_1$ , 公式(10)可化为:

$$K = \frac{1}{1 + A(1-p)/D} K_0 \quad (11)$$

声子在热输运过程中有着不可忽略的各项异性, 因此纳晶 ZnO 晶格热导率  $K_0$  应采用平均值或有效值。平均热导率  $k_{\text{mean}}$  是指由随机取向的晶体组成但不受晶界散射影响的多晶体的导热性。平均热导率  $k_{\text{mean}}$  可以通过近似模型得到<sup>[21-23]</sup>。

$$\frac{k_{\text{mean}}}{k_x} = \frac{r+2}{3} - \frac{2(r-1)^2}{9(r+2)} \quad (12)$$

式中,  $r = k_z/k_x$  是各项异性系数,  $k_x$  和  $k_z$  分别是沿  $x$ 、 $z$  方向的单晶氧化锌晶格热导率。

### 1.1 晶界表面几何结构对粗糙度的影响

Ziman<sup>[10]</sup>将晶界表面粗糙度定义为表面到参照面距离的均方根偏差。虽然表达形式比较简单, 但实际上, 晶界表面是崎岖不平且杂乱无章的, 在原子尺度下, 很难直接计算出晶界表面粗糙度。为了计算晶界表面粗糙度, 不妨将晶界表面假设为几种典型的几何形状: 矩形、三角形和半圆形, 如图 2 所示。图 2 中, 晶界表面几何形状的周期为  $2d$ , 表面凸起高度为  $d$ 。通过假设晶界表面几何形状, 在仅考虑单一晶界表面几何形状时, 可以得到晶界表面粗糙度  $\Delta$  与晶界表面凸起高度  $d$  的变化关系。

通常情况下, 晶界表面是杂乱无章的, 不会仅由一种规则的几何形状组成。所以考虑更为一般的情况, 即晶界表面由多种不同的几何形状组成。Tellier<sup>[18]</sup>认为在 Cottley 模型的有效框架内, 当晶界表面具有 2 种不同的镜面反射率  $P_1$  和  $P_2$  时, 可以用有效镜面反射率  $P_{\text{eff}}$  表示:

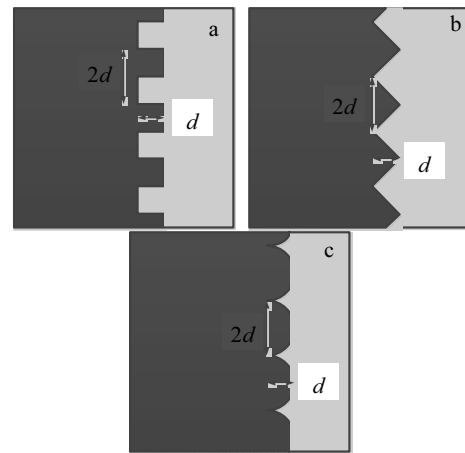


图 2 晶界表面几何结构模型图

Fig.2 Schematics of grain boundary surface geometric structure model: (a) rectangle, (b) triangle, and (c) semicircle

$$P_{\text{eff}} = (P_1 P_2)^{1/2} \quad (13)$$

进而，当晶粒表面由多种不同几何形状组成时，有效镜面反射率  $P_{\text{eff}}$  可以表示为：

$$P_{\text{eff}} = (P_1 P_2 \cdots P_n)^{1/n} \quad (14)$$

式中， $n$  为常数，表示晶粒表面不同几何形状的个数。将公式(7)代入公式(14)，可以得到晶界表面由多种不同几何形状组成时，有效镜面反射率的表达式：

$$P_{\text{eff}} = \exp \left[ -\frac{16\pi^2}{n} \left[ \left(\frac{\Delta_1}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_2}{\lambda}\right)^2 + \cdots + \left(\frac{\Delta_n}{\lambda}\right)^2 \right] \cos^2 \theta \right] \quad (15)$$

因此，可以重新将有效表面粗糙度定义为：

$$\Delta_{\text{eff}}^2 = \frac{1}{n} (\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \cdots + \Delta_n^2) \quad (16)$$

因此，可以将公式(15)改写为：

$$P_{\text{eff}} = \exp \left[ -\frac{16\pi^2}{n} \left(\frac{\Delta_{\text{eff}}}{\lambda}\right)^2 \cos^2 \theta \right] \quad (17)$$

### 1.2 声子入射角对镜面反射率的影响

根据 Soffer<sup>[11]</sup>的研究，从公式(7)中可以得到，声子的入射角会对镜面反射率产生影响。当晶界表面粗糙度相对于声子入射波长较小时，如图 1a 所示，可以粗略地将晶界表面看做一个平面，声子的入射角就是声子入射方向与晶界法向的夹角，声子的入射面积就是晶界表面积。但是当晶界表面粗糙度相对于声子入射波长较大时，如图 1b 所示，就无法将晶界表面看做一个平面了。因为声子镜面反射率具有角依赖性，晶界处是否发生镜面反射可以简略用跃迁函数式(5)来表示，声子入射角成了非常关键的参数。对于单束声子来说，此时就需要根据晶界表面实际的几何形状来确定声子入射角，声子的入射面积也需要根据晶界表面实际的几何形状来确定。

如图 3a 所示，晶界表面粗糙度相对于声子入射波长较小，晶界表面可以认为是一个平面，有效入射面积  $S$  为晶界表面积，根据跃迁函数式(5)，有效入射角  $\theta_{\text{eff}}$  的范围是  $0^\circ \sim \theta_0$ 。当晶界表面粗糙度相对于声子入射波长较大时，如图 3b 所示，相较于晶界粗糙度较小时，声子的有效入射面积  $S$  和有效入射角  $\theta_{\text{eff}}$  的范围都有所不同。为了探究声子入射角对镜面反射率的影响，将晶界表面几何形状假定为单一的三角形，如图 4 所示。

随机选取晶界表面处某相邻的 2 个三角形，在其中 1 个三角形的斜边任意点  $O$  处建立笛卡尔坐标系，如图 4a 所示。此时声子有效入射角  $\theta_{\text{eff}}$  的表达式为：

$$\theta_{\text{eff}} = \theta_0 - \theta'_0 \quad (18)$$

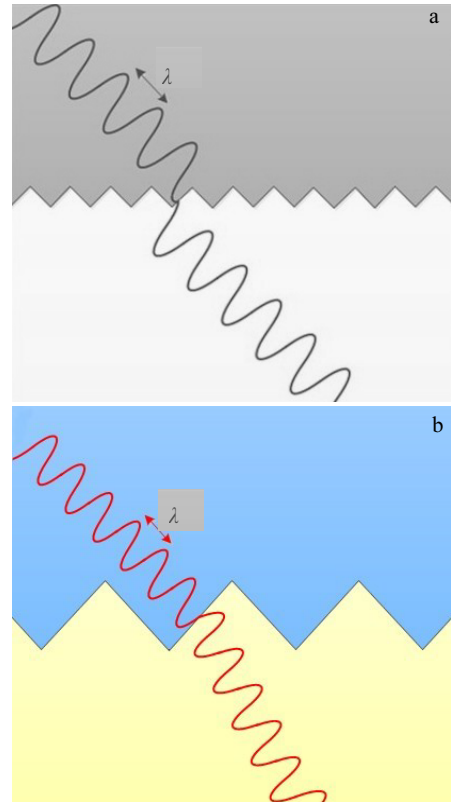


图 3 小粗糙度晶界表面和大粗糙度晶界表面示意图  
Fig.3 Small roughness (a) and large roughness (b) grain boundary surface

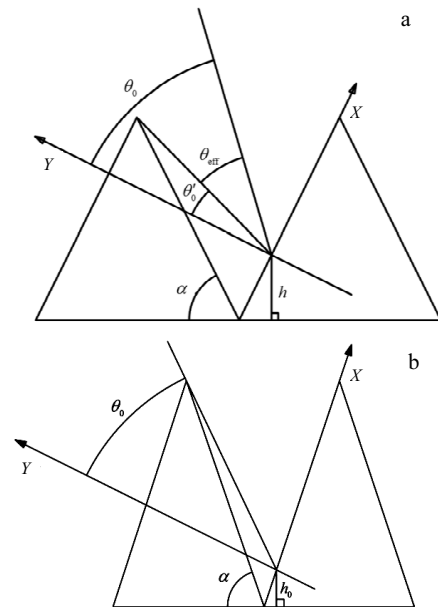


图 4 笛卡尔坐标系和截止高度示意图  
Fig.4 Schematic diagrams of cartesian coordinate system (a) and cut-off height (b)

式中,  $\theta_0$  为截止角, 即声子入射角大于截止角  $\theta_0$  时, 声子不会发生镜面反射。 $\theta_0'$  为受附近表面形状影响而被遮蔽的入射角范围。在假定晶界表面几何形状为单一三角形的情况下, 公式(18)可以改写为:

$$\theta_{\text{eff}} = \theta_0 - \left[ \arctan \frac{d-h}{(1+h/d)\frac{d}{\tan \alpha}} - (90^\circ - \alpha) \right] \quad (19)$$

式中,  $d$  为三角形顶点处的凸起高度,  $h$  为点 O 处的凸起高度,  $\alpha$  为三角形的底角。从公式(18)可以看出, 当晶粒表面粗糙度较大时, 有效入射角  $\theta_{\text{eff}}$  的范围缩小了, 有效入射面积  $S$  也发生了改变。因此, 在公式(7)的基础上对镜面反射率  $P$  进行修正:

$$P_{\text{eff}} = \eta \exp \left[ -16\pi^2 \left( \frac{\Delta}{\lambda} \right)^2 \cos^2 \theta \right] \quad (20)$$

其中, 修正系数  $\eta$  的表达式为:

$$\eta = \frac{\int_{h_0}^d \frac{\theta_{\text{eff}}}{\sin \alpha} dh}{2\theta_0 d / \tan \alpha} \quad (21)$$

式中,  $h_0$  为截止高度, 即当点 O 处的凸起高度  $h$  小于截止高度  $h_0$  时, 点 O 处不会发生镜面反射。

## 2 结果与讨论

首先研究了晶界表面粗糙度和声子入射角对镜面反射率的影响。图 5 为不同的晶界几何形状, 晶界表面凸起高度  $d$  与晶界表面粗糙度  $\Delta$  的变化关系。晶界表面粗糙度  $\Delta$  与晶界表面凸起高度  $d$  呈线性关系, 随着晶界表面凸起高度  $d$  增大, 晶界表面粗糙度  $\Delta$  随之增加。当凸起高度  $d$  相同时, 矩形几何形状对应的晶界粗糙度最大, 几乎是半圆形的 2 倍。三角形几何形状对应的晶界粗糙度介于矩形和半圆形之间。由此可见, 晶界几何形状和晶界表面凸起高度  $d$  都对晶界表面粗糙度有很大的影响。

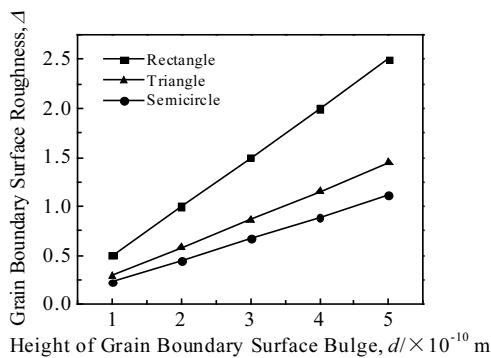


图 5 晶界表面粗糙度( $\Delta$ )随晶界表面凸起高度( $d$ )的变化关系  
Fig.5 Variation of grain boundary surface roughness ( $\Delta$ ) with the height of grain boundary surface bulge ( $d$ )

图 6 为在不同的入射角下, 晶界表面粗糙度对镜面反射率  $P$  的影响。根据 Ziman 的晶界表面粗糙度的均方根定义, 当晶界表面凸起高度增大时, 相应的晶界表面粗糙度也会随之增大。从图中可以看出, 随着凸起高度的增大, 即晶界表面粗糙度的增大, 镜面反射率  $P$  随之减小。这与之前的研究相同, 即当晶界表面粗糙度增大时, 声子本征模式减少, 晶界表面处的声子更多地发生漫反射。当晶界表面粗糙度与波长的比值在 0.1~0.15 之间时, 镜面反射率会随着晶界表面粗糙度的增大迅速减小。当晶界表面粗糙度与波长的比值大于 0.15 时, 随着晶界表面粗糙度的增大, 镜面反射率缓慢降低。可见当晶界表面粗糙度与波长的比值大于一定数值时, 晶界表面粗糙度对镜面反射率的影响会减小。当晶界表面粗糙度与波长的比值大于 0.25 时, 镜面散射率将会小于 0.01, 此时可以粗略认为  $P=0$ , 表示在晶界表面处的声子发生漫散射。声子发生漫散射时, 入射声子与出射声子不存在声学关联, 声子穿过晶界进入另一边的概率与入射时声子的状态无关。

图 7 为当晶界表面形状由 1 种或 2 种几何形状组成时, 有效镜面反射率( $P_{\text{eff}}$ )与晶界表面凸起高度( $d$ )之间的关系。当晶界凸起高度相同时, 矩形几何形状对应的有效镜面反射率是最小的, 半圆几何形状对应的有效镜面反射率是最大的, 而由矩形和半圆组合而成的几何形状对应的有效镜面反射率则介于两者之间。由此可见, 2 种几何形状组合而成复杂几何形状相对于单一几何形状, 其对应的有效镜面反射率会趋向于两者的中间值。镜面反射率  $P$  对晶界表面凸起高度的变化非常敏感, 随着凸起高度的增加而减小。

图 8 为在不同的入射角下, 晶界表面粗糙度对纳晶 ZnO 材料热导率的影响。从图中可以看出, 当晶界表面粗糙度与波长的比值在 0.1~0.15 之间时, 纳晶 ZnO 材料热导率会随着晶界表面粗糙度的增大而迅速

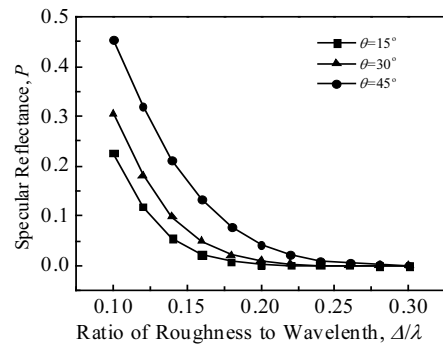


图 6 镜面反射率( $P$ )随晶界表面粗糙度与波长比( $\Delta/\lambda$ )的变化关系  
Fig.6 Variation of specular reflectance ( $P$ ) with ratio of roughness to wavelength ( $\Delta/\lambda$ )

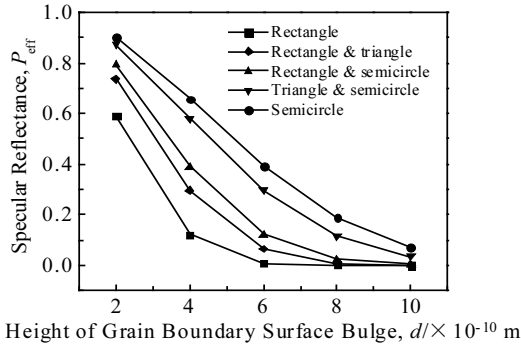


图 7 不同形状的晶界有效镜面反射率( $P_{\text{eff}}$ )与凸起高度( $d$ )之间的变化关系

Fig.7 Relationship between effective specular reflectance ( $P_{\text{eff}}$ ) and the convex height ( $d$ ) of grain boundaries with different geometric shapes

减小。由于入射角的不同，热导率的数值范围会从  $14.18\sim 15.52 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  ( $\Delta/\lambda=0.1$ ) 下降到  $13.67\sim 14.49 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  ( $\Delta/\lambda=0.15$ )。可见当晶界表面粗糙度与波长的比值大于 0.15 时，随着晶界表面粗糙度的增大，纳晶 ZnO 材料热导率缓慢降低。结合公式(7)可以看出，当晶界表面凸起高度增大时相应的晶界表面粗糙度会随之增大，从而晶界表面粗糙度与波长的比值也会增大，而镜面反射率会随之减小。这是因为当晶界表面粗糙度增大时，声子本征模式减少，更多的声子在晶界表面处发生漫反射。声子在晶界表面发生漫散射时，散射后声子的波矢、模式都与入射声子不同，其出射角可以是任意方向，出射声子能否进入晶界的另一边完全是概率问题，与声子的入射信息完全没有关系，

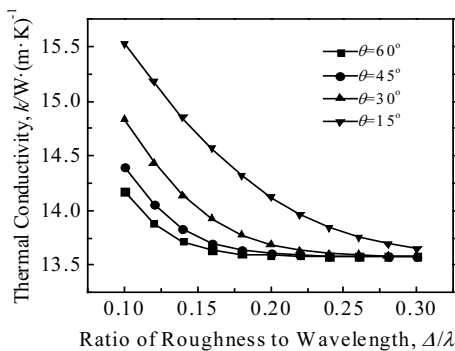


图 8 纳晶 ZnO 热导率( $k$ )随晶界表面粗糙度与波长比率( $\Delta/\lambda$ )的变化关系

Fig.8 Variation of thermal conductivity ( $k$ ) with ratio of roughness to wavelength ( $\Delta/\lambda$ ) of nanocrystalline ZnO

即在晶界处发生声子扩散散射。因此当声子在晶界表面处发生漫散射时，会阻碍纳晶材料的热输运。所以纳晶 ZnO 材料热导率会随着晶界表面粗糙度的增大而减小。

图 9 为在不同的晶界表面粗糙度与波长的比值  $\Delta/\lambda$  下，晶界镜面反射率与声子入射角之间的关系。从图中可以看出，随着声子入射角的增大，晶界镜面反射率也随之增大。当入射角较小时( $\theta=5^\circ$ )，由于晶界表面粗糙度与波长的比值的不同，镜面反射率的范围约为  $0\sim 0.21$ 。这是因为当声子入射角较小时，声子在晶界表面更容易发生透射。当声子入射角在  $5^\circ\sim 40^\circ$  之间时，镜面散射率会随着入射角的增大缓慢增加，入射角的变化对晶界镜面反射率影响较小。当声子入射角大于  $40^\circ$  时，镜面散射率会随着入射角的增大快速增大，声子的镜面反射率对入射角的变化较为敏感。整体来看，在任意声子入射角度下，晶界表面粗糙度越小其对应的镜面反射率越大。由此可见，对晶界镜面反射率产生主要影响的是晶界表面粗糙度，声子的入射角是次要影响因素。这也从侧面说明了，Ziman 第 1 次提出镜面反射率时，为何只考虑晶界表面粗糙度的影响而忽略了声子入射角。

图 10 为在不同的晶界几何形状的情况下，纳晶 ZnO 材料的热导率随声子入射角的变化关系。从图中可以看出，随着声子入射角度的增大，纳晶 ZnO 材料的热导率也随之增大。发生镜面反射时，出射声子与入射声子除了传播方向发生改变，其它声学信息是一致的。而且出射声子会继续在晶内交换能量和动量，可以认为声子发生镜面反射与声子在传播过程中发生的声子-声子之间的能量交换是相同的。所以镜面反射不会造成纳晶材料热导率的减少，因此随着声子入射角度的增大，纳晶 ZnO 材料的热导率也随之增大。相同的声子入射角下，纳晶 ZnO 材料的晶界几何

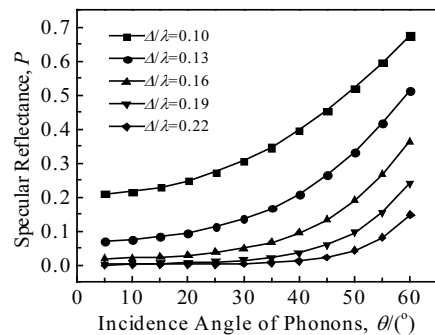


图 9 晶界镜面反射率( $P$ )与声子入射角( $\theta$ )的变化关系

Fig.9 Variation of specular reflectance ( $P$ ) with the incidence angle of phonons ( $\theta$ ) of grain boundary

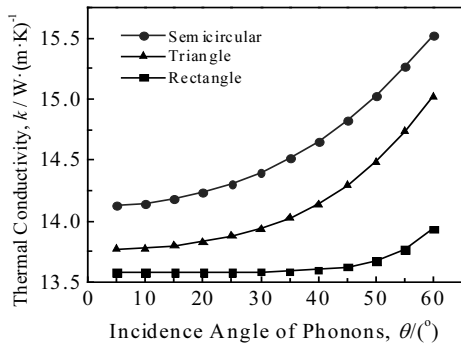


图 10 纳晶 ZnO 热导率( $k$ )与声子入射角( $\theta$ )之间的变化关系  
 Fig.10 Variation of thermal conductivity ( $k$ ) with the incidence angle ( $\theta$ ) of phonons of nanocrystalline ZnO

形状为半圆形时对应热导率最大，晶界几何形状为矩形时对应热导率最小。由此可见，只有当晶界表面粗糙度相对较大时，声子入射角的变化才会对纳晶 ZnO 材料的热导率有较为明显的影响。

图 11 为纳晶 ZnO 材料的热导率与镜面反射率的变化关系。从图中可以看出，纳晶 ZnO 材料的热导率与镜面反射率呈线性关系，随着镜面反射率的增大，纳晶 ZnO 材料的热导率也随之增大。当镜面反射率趋向于 0 时，声子在晶界表面处发生漫反射，散射后声子的波矢、模式都与入射声子不同，即在晶界处发生声子扩散散射，阻碍纳晶材料的热输运，因而热导率会趋向于较小值。当镜面反射率趋向于 1 时，声子在晶界表面处发生镜面反射。声子在晶界表面发生镜面反射与声子在传播过程中发生的声子-声子之间的能量交换并没有什么差异，镜面反射不会造成纳晶材料热导率的减少，因而纳晶 ZnO 材料热导率会趋向超晶格结构时的热导率。

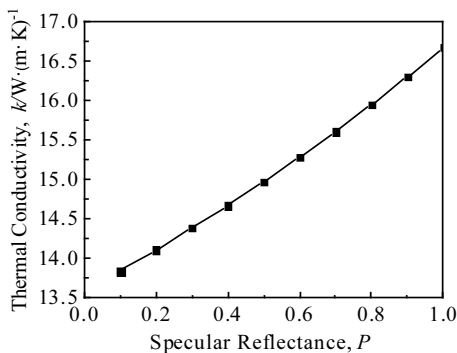


图 11 纳晶 ZnO 热导率( $k$ )与镜面反射率( $P$ )之间的变化关系  
 Fig.11 Relationship between thermal conductivity ( $k$ ) and specular reflectance ( $P$ ) of nanocrystalline ZnO

图 12 为是纳晶 ZnO 材料的热导率与晶粒尺寸之间的变化关系。从图中可以看出，当镜面反射率  $P=1$  时，随着晶粒尺寸的增大，纳晶 ZnO 材料的热导率几乎没有变化，而当镜面反射率  $P<1$  时，热导率会有明显的尺寸效应。这是因为入射声子在晶界不发生漫反射时，镜面反射和投射都不会阻碍热输运行为，因而可以忽略晶界的存在。镜面反射率  $P<1$  时，当晶粒尺寸小于 100 nm，声子的平均自由程相当或大于晶粒尺寸，热导率计算结果会出现非常明显的尺寸效应。而当晶粒尺寸大于 100 nm 时，声子的平均自由程小于晶粒尺寸，热导率曲线的斜率会随着晶粒尺寸的增大而逐渐减小，热导率的尺寸效应变弱。

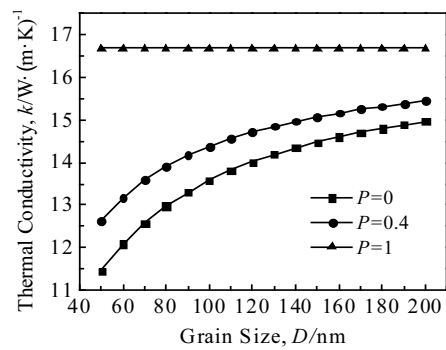


图 12 纳晶 ZnO 材料热导率与晶粒尺寸之间的变化关系  
 Fig.12 Variation of thermal conductivity with grain size of nanocrystalline ZnO

### 3 结论

1) 晶界表面粗糙度和声子入射角会对纳晶 ZnO 材料晶界表面镜面反射率产生影响，随着晶界表面粗糙度的增大或声子入射角的减小，镜面反射率会随之减小。

2) 当晶界表面由多种不同的几何形状组成时，复杂组合形状的有效镜面反射率会趋向于各单一形状对应的镜面反射率的中间值。

3) 纳晶 ZnO 材料的热导率会随着镜面反射率的增大而增大。

4) 纳晶 ZnO 材料的热导率具有尺寸效应，随着晶粒尺寸的增大，纳晶 ZnO 材料的热导率会逐渐增大。

5) 改变纳晶材料晶界的界面结构是有效调控其导热性能的重要途径，这无论对改善纳米晶电子器件的散热性能和温度稳定性，还是提高纳晶热电材料的热电优值，都具有重要的理论指导意义。

## 参考文献 References

- [1] Franklin A D. *Science*[J], 2015, 349(6249): 2750
- [2] Zhou Jun(周俊), Li Baowen(李保文). *Physics*(物理)[J], 2013, 42(2): 89
- [3] Liu Hongquan(刘洪权), Chu Zhiying(楚志颖), Cui Hongzhi(崔洪芝) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(3): 1013
- [4] Boukai A I, Bunimovich Y, Kheli J T et al. *Nature*[J], 2008, 39(14): 451
- [5] Swartz E T, Pohl R O. *Applied Physics Letters*[J], 1987, 51(26): 2200
- [6] Kim H S, Kang S D, Tang Y L et al. *Materials Horizons*[J], 2016, 63(1): 1039
- [7] Liu Yingguang(刘英光), Bian Yongqing(边永庆), Han Zhonghe(韩中合). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2020, 69(3): 79
- [8] Xie G F, Guo Y, Li B H et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2013, 15(35): 14 647
- [9] Minnich A J. *Applied Physics Letters*[J], 2015, 107(18): 183 106
- [10] Ziman J M. *Electrons and Phonons: the Theory of Transport Phenomena in Solids*[M]. Oxford: Oxford University Press, 1960: 31
- [11] Soffer S B. *Journal of Applied Physics*[J], 1967, 38(4): 1710
- [12] Li Zheng(李正), Pan Wei(潘伟). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 510
- [13] Hopkins P E, Duda J C. *Introduction to Nanoscale Thermal Conduction*[M]. Rijeka: InTech Europe, 2011: 306
- [14] Shen Lei. *Acta Materialia*[J], 2018, 148: 100
- [15] Aghababaei R, Anciaux G, Molinari J F. *Applied Physics Letters*[J], 2014, 105(19): 194 102
- [16] Casimir H B G. *Physica*[J], 1938, 5(6): 495
- [17] Parrott J E. *Proceedings of the Physical Society*[J], 1965, 85(6): 1143
- [18] Tellier C R. *Journal of Materials Science Letters*[J], 1984, 3(5): 464
- [19] Li Haipeng, Zhang Ruiqing. *Europhysics Letters*[J], 2014, 105(5): 56 003
- [20] Chernatynskiy A, Phillpot S R. *Physical Review B*[J], 2010, 82(13): 134 301
- [21] Liang Xin, Baram M, Clarke D. R. *Applied Physics Letters*[J], 2013, 102(22): 054 302
- [22] Mityushov E A, Adamesku R A, Gel'D P V. *Journal of Engineering Physics*[J], 1984, 47(3): 1052
- [23] Yang F, Ikeda T, Snyder G J et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2010, 108(3): 2229

## Effect of Grain Boundary Geometry on the Thermal Conduction of Nanocrystalline ZnO

Liu Yingguang, Han Xiao, Hao Jiangshuai

(North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

**Abstract:** Nanocrystalline ZnO is widely used in the field of microelectronics, and its thermal conductivity has an important effect on the performance of electronic devices. In order to explore the effect of grain boundary geometry on the thermal conduction of nanocrystalline ZnO, the grain boundary geometries were abstracted into several typical structures. On this basis, the calculation of grain boundary surface roughness was conducted and the effect of phonon incident angle on specular reflectance was discussed, and the calculation model of grain boundary specular reflectance was improved. PhonTS software was used to solve the Boltzmann transport equation iteratively to obtain the perfect lattice thermal conductivity of nanocrystalline ZnO. The thermal conductivity of nanocrystal ZnO was calculated based on the molecular dynamics theory, and effects of specular reflectance, phonon incident angle and grain size on the thermal conductivity were analyzed. The results show that the decrease of grain boundary surface roughness or the increase of phonon incident angle will increase the specular reflectance of grain boundary; phonon specular reflectance at grain boundary will not generate thermal resistance, and the thermal conductivity of nanocrystalline materials increases with the increase of specular reflectance; the thermal conductivity of nanocrystalline ZnO shows a strong size effect, which decreases with the increase of grain size.

**Key words:** nanocrystalline ZnO; thermal conductivity; specular reflectance; size effect

Corresponding author: Liu Yingguang, Ph. D., Associate Professor, School of Energy and Power Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, P. R. China, Tel: 0086-312-7522629, E-mail: liuyingguang@ncepu.edu.cn