

## 空心纳米线热导率和比热:理论模型构建与尺度效应分析

蒯子甄, 何雅玲 and 李印实

Citation: 科学通报 64, 611 (2019); doi: 10.1360/N972018-01072

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972018-01072>

View Table of Contents: <http://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/CSB/64/5-6>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

### Articles you may be interested in

[Effect of radial heat conduction on effective thermal conductivity of carbon nanotube bundles](#)

SCIENCE CHINA Technological Sciences 61, 1959 (2018);

[Modulating the thermal conductivity of silicon nanowires via surface amorphization](#)

SCIENCE CHINA Technological Sciences 57, 699 (2014);

[Theoretical and experimental study of the thermal conductivity of nanoporous media](#)

SCIENCE CHINA Technological Sciences 55, 2140 (2012);

[On Mechanism of Heat-Conduction and Equation of Thermal Conductivity of Liquid](#)

Science in China Series A-Mathematics, Physics, Astronomy & Technological Science 36, 346 (1993);

[Measurement and modeling of the effective thermal conductivity for porous methane hydrate samples](#)

SCIENCE CHINA Chemistry 55, 373 (2012);



# 空心纳米线热导率和比热: 理论模型构建与尺度效应分析

蔺子甄, 何雅玲, 李印实\*

西安交通大学, 热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049

\* 联系人, E-mail: ysli@mail.xjtu.edu.cn

2018-11-01 收稿, 2018-12-20 修回, 2018-12-21 接受, 2019-01-29 网络版发表

国家重点研发计划(2018YFB0605900)和国家自然科学基金(51776156)资助

**摘要** 具有独特一维空心结构的金属纳米线, 由于其优异的轴向热导率和电导率以及轻质、高强度等特点, 在高性能热界面材料和热电材料制备等领域展现了潜在应用价值. 然而目前空心纳米线热导率和比热理论模型欠缺, 本文在综合考虑了热输运电子和声子的平均自由程, 群速度和比热尺度效应的前提下, 建立了空心纳米线的热导率和比热模型. 基于此模型, 深入探讨了空心铜纳米线热导率与长度和壁厚的依赖关系, 以及其电子热导率和声子热导率与壁厚的关联关系. 最后分析了空心铜纳米线热导率产生尺度效应的原因, 并从载流子热输运性质层面进行了解释. 研究结果表明, 本文提出的理论模型可精确预测一维空心纳米线的热导率, 相关系数大于90%; 空心铜纳米线和实心铜纳米线的热导率随长度和壁厚的变化均表现出显著的尺度效应, 且实心铜纳米线的热导率大于空心铜纳米线; 实心铜纳米线的电子热导率大于空心铜纳米线, 而二者的声子热导率近似相等; 空心铜纳米线的声子体积热容表现出显著的尺度效应, 其值最大可达到体材料的1.6倍、同尺寸实心铜纳米线的1.2倍. 本文的研究进一步加深了对空心纳米线比热和热导率的理论理解, 有助于推进其实际应用.

**关键词** 空心纳米线, 热导率模型, 比热模型, 尺度效应, 热管理

纳米线作为一种典型的一维纳米材料, 其理化性质较体材料有较大差异, 表现出显著的尺度效应, 诸如高比表面积、低熔点、高表面能以及各向异性的热导率和电导率<sup>[1]</sup>. 现阶段, 纳米线已被广泛应用于电子器件制造<sup>[2]</sup>, 燃料电池催化<sup>[3]</sup>, 热电材料设计<sup>[4]</sup>及太阳能光热转化<sup>[5]</sup>等众多领域. 此外, 在微-纳尺度电子器件热管理领域, 金属纳米线基热界面材料为日趋严峻的微电子器件散热问题提供了解决方案<sup>[6]</sup>. 然而, 现阶段对纳米线热物性机理的研究尚不完善, 进一步加深对纳米线比热和热导率的理论理解显得尤为迫切.

纳米尺度材料制备工艺的进一步发展使制备具

有空心结构的低维纳米材料成为可能<sup>[1]</sup>. 其中, 空心纳米线作为一种典型的具有空心结构的一维纳米材料, 由于其轻质、高比表面积及较实心纳米线更为活跃的理化性质, 使其在催化、热电材料及热界面材料领域显现出潜在的应用价值<sup>[7,8]</sup>. 此外, 热导率作为衡量空心纳米线导热性能的重要指标同样备受关注. 现阶段, 关于空心纳米线热导率的研究以数值模拟为主, 包括解声子玻尔兹曼输运方程<sup>[9,10]</sup>和非平衡分子动力学<sup>[11]</sup>. 经数值模拟求解得到的热导率虽较为精确, 但计算过程烦琐且计算周期冗长, 在实际应用中存在诸多不便. 提出空心纳米线热导率的理论预测模型具有很大的物理意义和实际应用价值.

**引用格式:** 蔺子甄, 何雅玲, 李印实. 空心纳米线热导率和比热: 理论模型构建与尺度效应分析. 科学通报, 2019, 64: 611-620

Lin Z Z, He Y L, Li Y S. Thermal conductivity and specific heat of hollow nanowires: Theoretical modeling and size effect analysis (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 611-620, doi: 10.1360/N972018-01072

因此,本文首先基于德拜模型建立了考虑尺度效应的空心纳米线声子体积热容模型.其次,基于Matthiessen定律建立了考虑尺度效应的空心纳米线电子和声子平均自由程模型.最后,基于连续性介质理论和一维热流假设,建立了考虑尺度效应的空心纳米线热导率的理论预测模型,并基于文中模型研究了铜空心纳米线的电子、声子热导率与特征尺寸(长度和壁厚)的依赖关系.在此基础上,分别讨论了电子热导率和声子热导率的尺度效应,并对其尺度效应的产生机理进行了揭示.

## 1 理论模型

纳米材料的导热性能由电子和声子的热输运性质共同决定<sup>[12]</sup>,其有效热导率( $k_e$ )可通过电子热导率( $k_{el}$ )和声子热导率( $k_{ph}$ )相加求得<sup>[13,14]</sup>,关系式如下所示:

$$k_e = k_{el} + k_{ph}, \quad (1)$$

关于 $k_{el}$ 和 $k_{ph}$ 的理论模型将分别在1.1和1.2中建立.

### 1.1 电子热导率( $k_{el}$ )理论模型

引入假设:电子运动遵循特鲁德电子运动经典理论;参与热输运的电子以自由电子的形式存在于空心纳米线中,即电子的输运性质未受到原子核和内层电子影响;边界散射为完全非弹性散射;自由电子以费米速度在空心纳米线内部沿直线传输,直到达到自由程距离或与边界发生碰撞散射.本节引入的假设同样被广泛应用于其他文献[15~18].基于动力学理论, $k_{el}$ 可表示为

$$k_{el} = \frac{1}{3} C_{el} v_{el} l_{el}, \quad (2)$$

其中, $C_{el}$ 为电子的体积热容, $\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1}$ ,本文中用相应体材料的 $C_{el}$ 近似代替<sup>[19]</sup>;  $v_{el}$ 为自由电子的费米速度, $\text{m s}^{-1}$ ;  $l_{el}$ 为自由电子的平均自由程, $\text{m}$ .由于空心纳米线的 $C_{el}$ 和 $v_{el}$ 与体材料数值近似相同, $k_{el}$ 的尺度效应是由 $l_{el}$ 所导致的.基于Matthiessen定律<sup>[20]</sup>,考虑尺度效应的 $l_{el}$ 可表示如下:

$$\frac{1}{l_{el}} = \frac{1}{l_{el-S}} + \frac{1}{l_{el-G}} + \frac{1}{l_{el-B}}, \quad (3)$$

其中, $1/l_{el-S}$ 描述了背景散射机制对 $l_{el}$ 的影响,可表示为 $1/l_{el-S} = 1/l_{el-\infty}$ ,  $l_{el-\infty}$ 为体材料的 $l_{el}$ ,  $\text{m}$ ;  $1/l_{el-G}$ 描述了晶界散射机制对 $l_{el}$ 的影响,可表示为 $1/l_{el-G} =$

$\delta/D_{eff}$ ,其中 $\delta$ 为晶界散射系数,取为0.48<sup>[21]</sup>, $D_{eff}$ 为平均晶粒尺寸, $\text{m}$ .假设文中研究的空心纳米线为典型的多晶结构,引入标准正态分布 $f(D)$ 来描述多晶结构中的晶粒尺寸分布,求得平均晶粒尺寸( $D_{eff}$ )如下:

$$D_{eff}^{-1} = \frac{\int_0^{\infty} D^2 f(D) dD}{\int_0^{\infty} D^3 f(D) dD}, \quad (4)$$

其中, $f(D)$ 可表达如下:

$$f(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln D - \ln \mu)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (5)$$

其中, $\ln \mu$ 和 $\sigma$ 分别为 $f(D)$ 的数学期望和标准差.

$1/l_{el-B}$ 描述了边界散射机制对 $l_{el}$ 的影响.对于实心纳米线而言,引入假设:纳米线内部速度垂直于径向的电子与边界发生碰撞后,均失去原本运动方向且服从平衡分布,即:卡西米尔约束,电子的平均自由程可近似取为 $l_{el}=d$ ,其中 $d$ 为实心纳米线的直径.对于空心纳米线而言,基于卡西米尔约束,最大电子自由程可表示为 $l_{el-\max} = 2\sqrt{r_2^2 - r_1^2}$ ,其中 $r_2$ 为空心纳米线的外径, $\text{m}$ ;  $r_1$ 为空心纳米线的内径, $\text{m}$ .假设电子发生边界散射的概率为 $(r_1/r_2)^p$ ,其中 $p$ 为拟合参数,对于空心纳米线可取为1.5<sup>[22]</sup>.因此,考虑边界散射的电子平均自由程可表示为

$$l_{el-B} = 2\sqrt{r_2^2 - r_1^2} \left[1 - \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^p\right]. \quad (6)$$

### 1.2 声子体积比热容( $C_{ph}$ )模型

1.1节中已建立了空心纳米线的 $k_e$ 模型.为进一步分析声子对空心纳米线热导率的贡献,本节首先建立了考虑表面原子层厚度的声子体积热容( $C_{ph}$ )模型,为 $k_{ph}$ 模型的建立奠定了基础.现阶段常用体材料的 $C_{ph}$ 近似代替纳米材料的 $C_{ph}$ ,即忽视了纳米材料 $C_{ph}$ 的尺度效应.然而,纳米材料声子体积热容的尺度效应是不能忽视的,且其值远大于体材料的热容值<sup>[23]</sup>,建立考虑尺度效应的声子体积热容模型可进一步提高对空心纳米线热导率的预测精度.首先引入考虑尺度效应的原子振动模型,即Shi模型<sup>[23]</sup>,如下所示:

$$\sigma^2(x+dx) - \sigma^2(x) = (\alpha - 1)\sigma^2(x)dx, \quad (7)$$

其中, $\sigma$ 为原子均方根位移, $\text{m}$ ;  $\alpha$ 为表面原子与内部原子均方根位移之比; $x$ 为表面原子层体积与空心纳

米线总体积之比. 将体材料的边界条件代入上式, 积分可得

$$\frac{\sigma^2}{\sigma_\infty^2} = \exp[(\alpha-1)x], \quad (8)$$

其中,  $\sigma_\infty$  为体材料的原子均方根位移. 基于 Lindemann 判据<sup>[24,25]</sup>, 建立 Debye 温度与  $\sigma$  之间的定量关系如下:

$$\frac{\theta^2}{\theta_\infty^2} = \frac{\sigma_\infty^2}{\sigma^2} = \exp[-(\alpha-1)x], \quad (9)$$

其中,  $\theta$  为 Debye 温度, K;  $\theta_\infty$  为体材料的 Debye 温度, K. 本文中空心纳米线的特征尺寸(壁厚或长度)均远大于其晶格常数. 因此, 可在建模过程中忽略声子波动性运输的影响, 而将空心纳米线认为是连续性介质<sup>[26,27]</sup>, 即此处引入 Debye 模型是合理的<sup>[28,29]</sup>. 基于 Debye 模型, 空心纳米线的声子体积热容可表示如下:

$$C_{ph} = \frac{12\pi^4 N k_B}{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3, \quad (10)$$

其中,  $N$  为空心金属纳米线中的总原子数;  $k_B$  为 Stefane-Boltzmann 常数;  $T$  为温度, K. 联立式(9)和(10)可得空心纳米线的声子体积热容为

$$C_{ph} = C_{ph-\infty} \exp\left[\frac{3}{2}(\alpha-1)x\right], \quad (11)$$

其中,  $C_{ph-\infty}$  为体材料体积热容. 基于 Mott 模型<sup>[30]</sup>,  $\alpha$  可通过  $\alpha = [2S_{vib}/(3R)] + 1$  计算得到, 其中  $S_{vib}$  为振动熵;  $R$  为理想气体常数,  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .  $x$  可依据图1的几何参数计算如下:

$$x = \frac{2h(r_1 + r_2)}{r_2^2 - r_1^2}, \quad (12)$$

其中,  $h$  为表面原子层厚度, 可由  $h = 6h_0$  算得到,  $h_0$  为原子半径. 将式(12)代入式(11), 可得空心纳米线的声子体积热容为

$$C_{ph} = C_{ph-\infty} \exp\left\{\left(\frac{S_{vib}}{R}\right)\left[\frac{2h(r_1 + r_2)}{r_2^2 - r_1^2}\right]\right\}. \quad (13)$$

### 1.3 声子热导率( $k_{ph}$ )模型

1.2节中已完成空心纳米线  $C_{ph}$  模型的建立, 本节将在此基础之上建立空心纳米线的  $k_{ph}$  模型. 受尺度效应的影响, 空心纳米线内部参与热运输的声子包括弹道声子和扩散声子两部分<sup>[31]</sup>, 关于二者对  $k_{ph}$  的贡献将在下文中进行讨论. 基于一维热流假设, 空心纳米线的  $k_{ph}$  可计算如下:

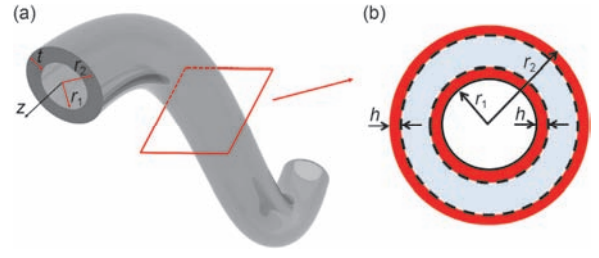


图1 (网络版彩色)空心纳米线结构示意图. (a) 宏观示意图; (b) 截面图,  $r_2-r_1$  为空心纳米线的壁厚,  $r_2$  为空心纳米线的外径,  $r_1$  为空心纳米线的内径,  $h$  为表面原子层的厚度

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of hollow nanowire. (a) Macroscopic diagram; (b) Sectional view,  $r_2-r_1$  is the thickness of hollow nanowire,  $r_2$  is the external diameter of hollow nanowire,  $r_1$  is the inner diameter of hollow nanowire,  $h$  is the thickness of surface atoms

$$k_{ph} = \frac{q_{ph}L}{T_2 - T_1}, \quad (14)$$

其中,  $q_{ph}$  为声子热流密度,  $\text{J m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $L$  为空心纳米线的长度, m;  $T_2$  为热端温度, K;  $T_1$  为冷端温度, K. 基于声子漫反射近似和声子镜面反射近似的扩散声子热流密度( $q_{ph-d}$ )和弹道声子热流密度( $q_{ph-b}$ )<sup>[32]</sup>如式(15)和式(16)所示:

$$q_{ph-d} = \frac{k_{ph-d}(T_2 - T_1)}{L}, \quad (15)$$

$$q_{ph-b} = k_B F (T_2 - T_1), \quad (16)$$

其中,  $k_{ph-d}$  为扩散声子热导率,  $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $k_{ph-d}$  的理论计算模型见1.4;  $k_B$  为 Stefane-Boltzmann 常数;  $F$  为描述弹道声子隧穿空心纳米线的概率, 关于  $F$  的推导过程见补充材料. 因此, 空心纳米线的有效热流密度可表示如下:

$$q_{ph} = p_{ph-d} q_{ph-d} + p_{ph-b} q_{ph-b}, \quad (17)$$

其中,  $p_{ph-b}$  和  $p_{ph-d}$  分别描述了弹道型声子和扩散型声子占总热运输声子的比例, 可用经验公式  $p_{ph-b} = \exp(-L/l_{ph-\infty})$  和  $p_{ph-d} = 1 - \exp(-L/l_{ph-\infty})$  分别进行预测<sup>[33]</sup>. 联立式(14)~(17)可得  $q_{ph}$ :

$$q_{ph} = \left[1 - \exp\left(-\frac{L}{l_{ph-\infty}}\right)\right] \left[k_{ph-d} \frac{(T_2 - T_1)}{L}\right] + \left[\exp\left(-\frac{L}{l_{ph-\infty}}\right)\right] [k_B F (T_2 - T_1)], \quad (18)$$

将式(18)代入(14)可得空心纳米线的声子热导率如下:

$$k_{ph} = k_{ph-d} \left[1 - \exp\left(-\frac{L}{l_{ph-\infty}}\right)\right] + k_B F L \left[\exp\left(-\frac{L}{l_{ph-\infty}}\right)\right]. \quad (19)$$

### 1.4 扩散声子热导率( $k_{ph-d}$ )

基于动力学理论,  $k_{ph-d}$ 可表示如下:

$$k_{ph-d} = \frac{1}{3} C_{ph-d} v_{ph-d} l_{ph-d}, \quad (20)$$

其中,  $C_{ph-d}$ 为扩散声子体积热容,  $J m^{-3} K^{-1}$ ; 忽略弹道声子对  $C_{ph-d}$ 的贡献<sup>[34]</sup>, 此处用  $C_{ph}$ 近似代替  $C_{ph-d}$ , 关于  $C_{ph}$ 的理论预测模型见1.2;  $l_{ph-d}$ 为扩散声子平均自由程, m;  $v_{ph-d}$ 为扩散声子群速度,  $m s^{-1}$ ,  $C_{ph-d}$ 与  $v_{ph-d}$ 之间的关系可用如下经验公式进行描述<sup>[35,36]</sup>:

$$v_{ph-d} = v_{ph-\infty} \left( \frac{C_{ph}}{C_{ph-\infty}} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (21)$$

文中空心纳米线为典型的多晶结构, 晶界散射机制对扩散声子输运性质的影响不容忽视, 因此本文将晶界散射机制对  $l_{ph-d}$ 的影响考虑在内. 假设扩散声子在传输距离( $l$ )内受晶界散射的总次数为  $M$ , 则  $M$ 可以表达为  $M=Anl$ , 其中  $n$ 为单位体积内晶格的数量, 经计算可得  $n=3/\pi D_{eff}^3$ ;  $A$ 为晶界对扩散声子的有效散射面积,  $m^2$ , 可以表达为  $A=\pi D_{eff}^2/4$ . 因此, 考虑晶界散射的扩散声子平均自由程( $l_{ph-G}$ )可表示如下:

$$l_{ph-G} = \frac{l}{M} = \frac{4D_{eff}}{3}. \quad (22)$$

此外, 基于Mattissen定律, 进一步考虑边界散射机制和背景散射机制对  $l_{ph-d}$ 的影响, 则  $l_{ph-d}$ 可表示如下:

$$\frac{1}{l_{ph-d}} = \frac{1}{l_{ph-S}} + \frac{1}{l_{ph-G}} + \frac{1}{l_{ph-B}} = \frac{1}{l_{ph-\infty}} + \frac{3}{4D_{eff}} + \frac{1}{d}, \quad (23)$$

其中,  $d=2(r_2-r_1)$ .

联立式(20), (21)和(23)可得  $k_{ph-d}$ 如下:

$$k_{ph-d} = \frac{1}{3} C_{ph} v_{ph-\infty} \left( \frac{C_{ph}}{C_{ph-\infty}} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{1}{l_{ph-\infty}} + \frac{3}{4D_{eff}} + \frac{1}{d} \right)^{-1}. \quad (24)$$

## 2 结果与讨论

本节首先对上文提出的热导率模型进行验证. 其次, 基于文中提出的热导率模型探讨了空心铜纳米线的  $k_e$ 与长度( $L$ )和壁厚( $t$ )的依赖关系, 并对  $k_e$ 表现出尺度效应的内部机制进行了分析. 接着定量的研究了  $k_{el}$ 和  $k_{ph}$ 对  $k_e$ 的贡献, 并对二者的尺度效应进行了分析. 最后, 基于文中模型对  $k_{ph}$ 的尺度效应进行了定量解读.

### 2.1 模型验证

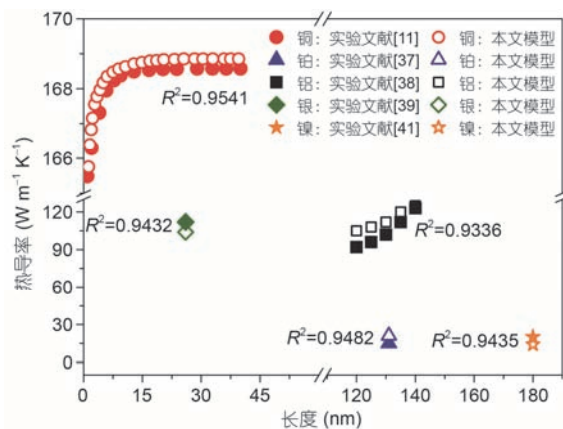
将可获得的单根空心或实心纳米线的热导率<sup>[11,37-41]</sup>与本文模型预测值对比如图2所示, 铂、铝、银、铜和镍的热导率计算参数见文献[42~46]. 由图可得, 空心铜纳米线、实心银纳米线、实心铝纳米线、实心铂纳米线和实心镍纳米线热导率的模型值与文献值拟合较好且相关系数  $R^2 \geq 0.93$ , 验证了文中提出的热导率理论模型的正确性, 也间接验证了比热模型的正确性.

### 2.2 $L$ 对 $k_e$ 的影响

本节以铜空心纳米线( $r_1=20$  nm,  $r_2=55$  nm)为例, 探讨了  $k_e$ 与  $L$ 的依赖关系, 并对  $k_e$ 表现出尺度效应的内部机制进行了揭示. 空心铜纳米线的  $k_e$ 与  $L$ 的依赖关系如图3(a)所示, 当  $L \leq 12$  nm时,  $k_e$ 随  $L$ 的增加而快速上升; 而当  $L > 12$  nm时,  $k_e$ 随  $L$ 的变长而缓慢增加并最终趋于恒定值. 为揭示其内部机制, 采用如下经验公式拟合数据, 如图3(b)所示,

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{k_\infty} \left( \frac{k_e}{L} + 1 \right), \quad (25)$$

其中,  $k_\infty$ 为无限长空心铜纳米线的热导率,  $W m^{-1} K^{-1}$ . 经图3估计得  $k_\infty=168.7 W m^{-1} K^{-1}$ ;  $l_e$ 为空心铜纳米线



**图2** (网络版彩色)空心铜纳米线、实心铂纳米线、实心银纳米线、实心铝纳米线和实心镍纳米线的  $k_e$ . 上述纳米线的结构参数如下: 空心铜纳米线( $r_1=25$  nm,  $r_2=50$  nm)<sup>[11]</sup>; 实心铂纳米线( $r_2=200$  nm)<sup>[37]</sup>; 铝纳米线( $r_2=120$  nm)<sup>[38]</sup>; 银纳米线( $r_2=50$  nm)<sup>[39]</sup>; 实心镍纳米线( $r_2=90$  nm)<sup>[41]</sup>  
**Figure 2** (Color online)  $k_e$  of hollow copper nanowire, solid platinum nanowire, solid silver nanowire, solid aluminum nanowire and solid nickel nanowire. Structural parameter:  $r_1=25$  nm,  $r_2=50$  nm for hollow copper nanowire<sup>[11]</sup>;  $r_2=200$  nm for solid platinum nanowire<sup>[37]</sup>;  $r_2=120$  nm for solid aluminum nanowire<sup>[38]</sup>;  $r_2=50$  nm for solid silver nanowire<sup>[39]</sup>;  $r_2=90$  nm for solid nickel nanowire<sup>[41]</sup>

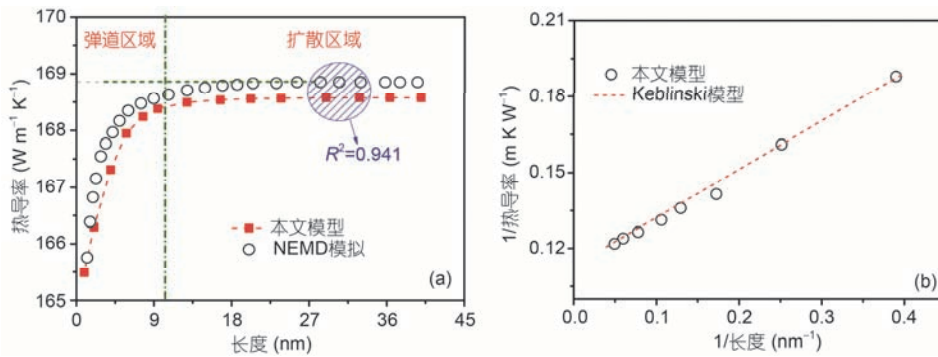


图3 (网络版彩色)空心铜纳米线 $k_e$ 随 $L$ 的变化关系。(a)  $k_e$ 随 $L$ 的变化关系; (b)  $1/k_e$ 随 $1/L$ 的变化关系  
Figure 3 (Color online)  $L$  dependent  $k_e$  of hollow copper nanowires. (a)  $k_e$  as a function of  $L$ ; (b)  $1/k_e$  as a function of  $1/L$

内部参与热运输电子和声子的有效平均自由程,  $m$ . 经式(25)拟合数据可得 $l_e=12$  nm. 以 $L=12$  nm为界, 将 $k_e$ 分为弹道区域( $L \leq 12$  nm)和扩散区域( $L > 12$  nm). 当 $L \leq 12$  nm时, 即 $L \leq l_e$ , 电子和声子的输运过程受边界散射机制的影响剧烈, 表现出显著的弹道输运特性,  $l_{e-el}$ 和 $l_{e-ph}$ 随 $L$ 的变长而快速增加是 $k_e$ 快速增加的主要原因. 该现象在硅纳米线中同样被观察到<sup>[39]</sup>. 当 $L > 12$  nm时, 即 $L \geq l_e$ , 边界散射机制对热运输电子和声子的散射随 $L$ 的变长而降低, 背景散射和晶界散射成为影响电子和声子输运性质的主要因素. 因此,  $k_e$ 表现出先缓慢增加后趋于恒定值的趋势. 同样的现象在硅纳米线中可同样被观察到<sup>[39]</sup>. 关于纳米线热导率随 $L$ 增加表现出的尺度效应在诸多文献中均有报道, 在此不进行赘述. 下面章节主要对空心铜纳米线随壁厚( $t$ )增加所表现出的热导率尺度效应进行讨论分析.

### 2.3 $d$ 对 $k_e$ 的影响

本节以铜空心纳米线( $L=800$  nm,  $r_2=100$  nm)为

例, 对其 $k_{el}$ 和 $k_{ph}$ 与 $d$ 的依赖关系进行了探讨, 并对二者表现出尺度效应的内部机制进行了分析. 图4(a)和(b)分别给出了 $k_{el}$ 和 $k_{ph}$ 随 $d$ 的变化关系, 并与文献[11]中分子动力学NEMD或EMD方法计算得到的热导率值进行对比, 如图4(a)和(b)所示, 模型值与文献值拟合较好且相关系数分别大于0.9401和0.928, 进一步验证了本文 $k_{el}$ 模型和 $k_{ph}$ 模型的正确性. 此外,  $k_{el}$ 和 $k_{ph}$ 均表现出显著的尺度效应, 本文于2.3.1和2.3.2中分别对 $k_{el}$ 和 $k_{ph}$ 的尺度效应进行分析.

#### 2.3.1 $d$ 对 $k_{el}$ 的影响

$k_{el}$ 随 $d$ 变厚表现出先增加, 后趋于恒定的趋势, 且空心铜纳米线的 $k_{el}$ 小于实心铜纳米线的 $k_{el}$ . 本节将从 $C_{el}$ ,  $v_{el}$ 和 $l_{el}$ 三方面对 $k_{el}$ 的尺度效应进行分析. 本文模型假设参与热运输电子为自由电子, 且以费米速度在空心纳米线内部沿直线输运. 因此 $v_{el}$ 为恒定值, 即自由电子的费米速度<sup>[47]</sup>. 此外, 室温段电子对热容的贡献较声子小得多, 可近似被体材料的电子热容值代替<sup>[48]</sup>. 基于上述分析可得, 空心铜纳米线 $k_{el}$ 的

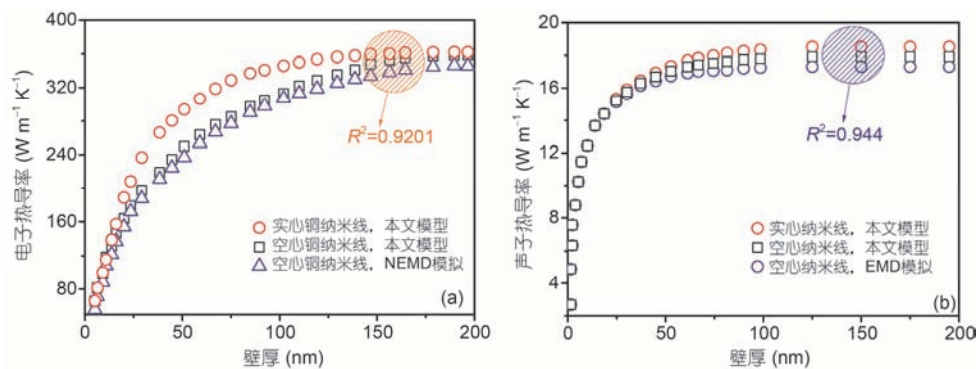


图4 (网络版彩色)空心 and 实心铜纳米线的(a)  $k_{el}$ 和(b)  $k_{ph}$ 随 $d$ 的变化关系  
Figure 4 (Color online)  $k_{el}$  (a) and  $k_{ph}$  (b) of hollow and solid nanowires as a function of  $d$

尺度效应是由 $l_{el}$ 引起的. 经本文模型计算得到 $l_{el}$ 随 $d$ 的变化如图5所示,  $l_{el}$ 随 $d$ 变厚而先增加, 后趋于定值, 与 $k_{ph}$ 随 $d$ 的变化趋势相同, 进而验证了上述结论的正确性. 此外, 实心铜纳米线的 $l_{el}$ 大于空心铜纳米线是前者 $k_{el}$ 大于后者的直接原因.

以 $d=90$  nm为界, 可将 $l_{el}$ 划分为弹道区域( $d \leq 90$  nm)和扩散区域( $d > 90$  nm). 在弹道区域内, 电子输运主要受边界散射机制的影响, 而背景散射和晶界散射的影响基本可以忽略.  $l_{el}$ 随着 $d$ 的变厚而快速增加, 表现出弹道输运特性. 在扩散区域内,  $l_{el}$ 随着 $d$ 的变厚首先缓慢增加, 然后趋于恒定值, 表现出扩散输运特性. 这是由于随着 $d$ 的进一步变厚, 电子受边界散射的影响降低, 而受背景散射和晶界散射的影响占据主导地位. 因此,  $l_{el}$ 表现出先缓慢增加, 后趋于定值的趋势. 当 $d \approx 200$  nm时, 空心铜纳米线的 $l_{el}$ 近似相等, 这是由于当 $d=200$  nm时, 空心铜纳米线已演变为实心铜纳米线.

### 2.3.2 $d$ 对 $k_{ph}$ 的影响

上节对空心铜纳米线 $k_{el}$ 的尺度效应进行了分析, 本节将从 $C_{ph}$ ,  $v_{ph}$ 和 $l_{ph}$ 三方面对 $k_{ph}$ 的尺度效应进行分析. 随着 $d$ 的增厚,  $k_{ph}$ 表现出先增加, 后趋于恒定值的趋势, 且空心铜纳米线的 $k_{ph}$ 与实心铜纳米线的 $k_{ph}$ 近似相等. 由于 $C_{ph}$ 与 $v_{ph}$ 存在耦合关系, 且可通过式(13)进行描述<sup>[36,37]</sup>, 因此本节将主要对 $C_{ph}$ 和 $l_{ph}$ 的尺度效应进行解析.

空心铜纳米线的 $C_{ph}$ 与 $d$ 的依赖关系如图6所示. 定义无量纲声子热容( $C_{ph}^*$ ),  $C_{ph}^* = C_{ph} / C_{ph-\infty}$ , 其中

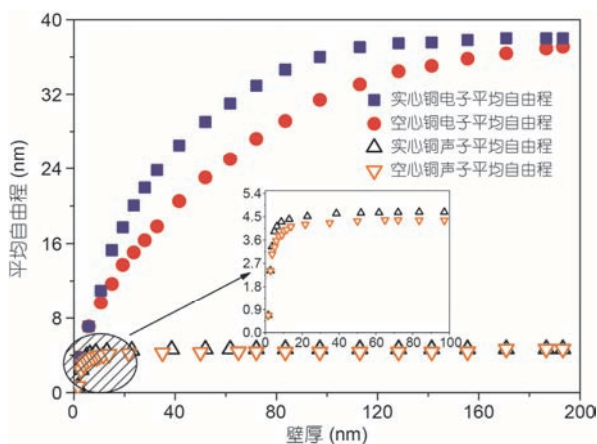


图5 (网络版彩色)空心铜和实心铜纳米线的 $l_{el}$ 和 $l_{ph}$ 随 $d$ 的变化关系  
Figure 5 (Color online)  $l_{el}$  and  $l_{ph}$  of hollow and solid nanowires as a function of  $d$

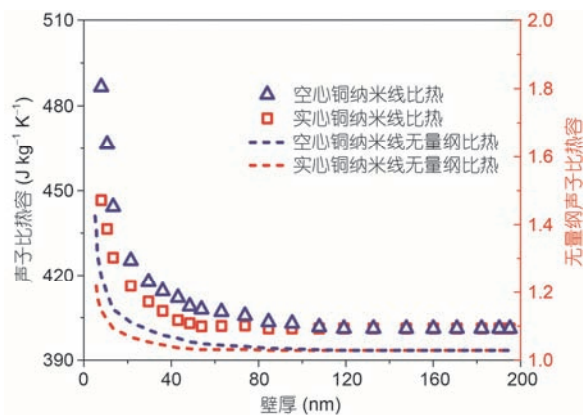


图6 (网络版彩色)空心铜和实心铜纳米线的 $C_{ph}$ 和 $C_{ph}^*$ 随 $d$ 的变化关系  
Figure 6 (Color online)  $C_{ph}$  and  $C_{ph}^*$  of hollow and solid nanowires as a function of  $d$

$C_{ph-\infty}$ 为块体铜的声子体积热容, 计算可得 $C_{ph}^*$ 如图6所示. 在 $d < 40$  nm时, 空心铜纳米线和实心铜纳米线 $C_{ph}$ 随 $d$ 增厚均表现出显著的尺度效应, 且前者的 $C_{ph}$ 大于后者. 当 $d=10$  nm时, 空心铜纳米线的 $C_{ph}$ 可达到块体铜的近1.6倍(块体铜的体积热容为 $390 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), 且约为实心铜纳米线的1.2倍. 类似空心纳米结构 $C_{ph}$ 的尺度效应在空心碳纳米颗粒中同样存在<sup>[49]</sup>. 当 $d \geq 40$  nm时, 空心铜和实心铜纳米线的 $C_{ph}$ 趋于相等, 且二者均大于块体铜的 $C_{ph}$ . 考虑到材料的比热性能与其表面原子的振动状态息息相关, 且纳米材料较体材料具有更大的比表面积, 即更大的表面原子占比或更为活跃的表面原子振动状态, 这是纳米材料的 $C_{ph}$ 表现出尺度效应的本质原因. 随着 $d$ 的增加, 空心铜纳米线的比表面积趋于实心铜纳米线的值, 且在 $d=200$  nm时, 二者比表面积相等, 即表面原子振动状态近似相同. 因此, 空心铜和实心铜纳米线的 $C_{ph}$ 在 $d \geq 40$  nm内随着 $d$ 的增加趋于相等, 在 $d=200$  nm时二者相等, 且其值约为块体铜 $C_{ph}$ 的1.1倍.

计算可得 $l_{ph}$ 与 $d$ 的依赖关系如图5所示, 空心铜纳米线的 $l_{ph}$ 小于实心铜纳米线, 考虑到空心铜纳米线的 $C_{ph}$ 大于实心铜纳米线, 二者共同作用决定了空心铜和实心铜纳米线近似相等的 $k_{ph}$ . 以 $d=4$  nm为界, 依照 $l_{ph}$ 随 $d$ 的变化速率将 $l_{ph}$ 划分为弹道声子区域和扩散声子区域. 在 $d \leq 4$  nm区间内,  $l_{ph}$ 随 $d$ 的变厚而快速增加, 表现出显著的声子弹道特性. 在 $d > 4$  nm区间内,  $l_{ph}$ 随 $d$ 的变厚而缓慢增加并趋于定值, 表现出显著的声子扩散特性, 与文献[13]中报道的结果相符.

为进一步量化分析 $l_{ph}$ 随 $d$ 变化的内部机制, 采用

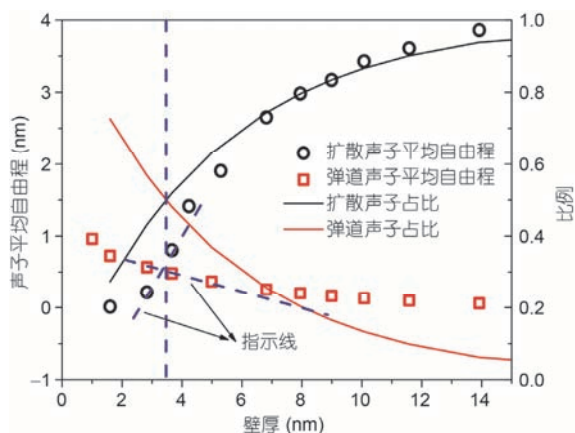


图 7 (网络版彩色)空心铜纳米线的 $l_{ph-b}$ 和 $l_{ph-d}$ 随 $d$ 的变化关系,及弹道声子和扩散声子占总声子数比例随壁厚的变化关系

Figure 7 (Color online)  $l_{ph-b}$  and  $l_{ph-d}$  of hollow copper nanowire as a function of  $d$ , the ratio of ballistic phonon and diffusive phonon on the total number of phonons

经验公式估计弹道声子和扩散声子占总参与热运输声子数的比例随 $d$ 的变化,即用  $\exp(-t/l_{ph-Bulk})$  和  $1-\exp(-t/l_{ph-Bulk})$  分别估计空心铜纳米线内部弹道声子和扩散声子占总声子数的比例<sup>[33]</sup>,结果如图7所示.基于本文提出的模型将空心铜纳米线的 $l_{ph}$ 划分为弹道声子平均自由程( $l_{ph-b}$ )和扩散声子平均自由程( $l_{ph-d}$ )两部分,结果如图7所示.当 $d \leq 4$  nm时,即 $t \leq l_{ph}$ ,随着 $d$ 的增加,声子输运受边界散射影响降低,而受背景散射和晶界散射影响增加,但边界散射机制仍占据主导地位.因此虽有部分声子表现出扩散输运特性,但超过80%的声子仍表现出弹道输运特性,即 $l_{ph-b}$ 对 $l_{ph}$ 起到主要贡献.在 $d > 4$  nm的区域内,即 $t > l_{ph}$ ,声子输运受背景散射和晶界散射影响显著,声子在二者共同作用下更多地表现出扩散输运特性,即 $l_{ph-d} > l_{ph-b}$ .值得注意的是,随着 $d$ 的增厚, $l_{el}$ 的增长速度远快于 $l_{ph}$ ,这是由于热输运电子受到边界散射机制的影响远大于声子,即电子较声子更容易受到边界的散射,这也是空心铜纳米线的 $k_{el}$ 随 $d$ 的变化速

度快于 $k_{ph}$ 的直接原因.

### 3 结论

本文建立了空心纳米线的一系列物性预测模型,包括电子和声子的平均自由程模型、声子热容模型、扩散声子热导率模型等,并在此基础上提出了空心纳米线的热导率模型.此外,还采用该模型对空心铜纳米线热导率与长度和壁厚的依赖关系进行了研究,并对其热导率尺度效应的内部机制进行了揭示.主要结论如下:

(1) 空心铜纳米线的 $k_e$ 随 $L$ 和 $d$ 的变化均表现出显著的尺度效应.这是由于热输运电子和声子的散射机制随空心纳米线特征尺寸的增加而发生转变,即散射机制由边界散射机制占主导演变为背景和晶界散射机制占主导,从而使电子和声子的热输运性质表现出由弹道输运向扩散输运的转变.

(2) 电子对空心铜纳米线的热导率起主要贡献,约占90%,而声子对其热导率的贡献约占10%.空心铜纳米线的 $k_{el}$ 和 $k_{ph}$ 随 $d$ 变厚均快速增加,且前者的增加速度远快于后者.这是由于电子较声子更容易受到边界散射的影响,即随着 $d$ 变厚, $l_{el}$ 较 $l_{ph}$ 以更快的速度增加是 $k_{el}$ 较 $k_{ph}$ 增长更快的本质原因.

(3) 与空心铜纳米线相比,同 $d$ 的实心铜纳米线具有更大的 $k_{el}$ 和基本相等的 $k_{ph}$ .实心铜纳米线的 $l_{el}$ 大于空心铜纳米线是实心铜纳米线具有较大 $k_{el}$ 的直接原因.而二者近似相等的 $k_{ph}$ 是由 $C_{ph}$ 和 $l_{ph}$ 共同作用决定的,即空心铜纳米线的 $C_{ph}$ 大于实心铜纳米线,而空心铜纳米线的 $l_{ph}$ 小于实心铜纳米线.

(4) 空心铜纳米线的 $C_{ph}$ 随 $d$ 降低表现出显著的尺度效应,即 $C_{ph}$ 随着 $d$ 的减小而快速增加.当 $d=10$  nm时,空心铜纳米线的 $C_{ph}$ 最大可以达到体材料 $C_{ph}$ 的1.6倍、同 $d$ 的实心铜纳米线的1.2倍.当 $d=200$  nm时,空心铜纳米线 $C_{ph}$ 等于实心纳米线的 $C_{ph}$ ,且二者均为块体铜的1.1倍.

### 参考文献

- Li Y, Qian F, Xiang J, et al. Nanowire electronic and optoelectronic devices. Mater Today, 2006, 9: 18–27
- Bae K, Kang G, Cho S K, et al. Flexible thin-film black gold membranes with ultrabroadband plasmonic nanofocusing for efficient solar vapour generation. Nat Commun, 2015, 6: 10103
- Ma T Y, Dai S, Jaroniec M, et al. Metal-organic framework derived hybrid  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -carbon porous nanowire arrays as reversible oxygen evolution electrodes. J Am Chem Soc, 2014, 136: 13925–13931
- Hochbaum A I, Chen R K, Delgado R D, et al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. Science, 2008, 451: 163–167



- 5 Law M, Greene L E, Johnson J C, et al. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nat Mater*, 2005, 4: 455–459
- 6 Xu J, Munari A, Dalton E, et al. Silver nanowire array-polymer composite as thermal interface material. *J Appl Phys*, 2009, 106: 124310
- 7 Zhu Y P, Ma T Y, Jaroniec M, et al. Self-templating synthesis of hollow  $\text{Co}_3\text{O}_4$  microtube arrays for highly efficient water electrolysis. *Angew Chem Int Edit*, 2017, 56: 1324–1328
- 8 Zhang G Q, Yu Q X, Wang W, et al. Nanostructures for thermoelectric applications: Synthesis, growth mechanism, and property studies. *Adv Mater*, 2010, 22: 1950–1962
- 9 Yang R G, Chen G. Thermal conductivity modeling of core-shell and tubular nanowires. *Nano Lett*, 2005, 5: 1111–1115
- 10 Prasher R. Thermal conductivity of tubular and core/shell nanowires. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 063121
- 11 Huang C L, Wang Q C, Rao Z H. Thermal conductivity prediction of copper hollow nanowire. *Int J Therm Sci*, 2015, 94: 90–95
- 12 Barceloux D G. Copper. *J Toxicol Clin Toxic*, 1999, 37: 217–230
- 13 Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001, 413: 597–602
- 14 Poudel B, Hao Q, Ma Y. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*, 2008, 320: 634–638
- 15 Lanzara A, Bogdanov P V, Zhou X J. Evidence for ubiquitous strong electron-phonon coupling in high-temperature superconductors. *Nature*, 2001, 412: 510–514
- 16 Zheng P Y, Gall D. The anisotropic size effect of the electrical resistivity of metal thin films: Tungsten. *J Appl Phys*, 2017, 122: 135301
- 17 Geim A K. Graphene: Status and prospects. *Science*, 2009, 324: 1530–1534
- 18 Sondheimer E H. The mean free path of electrons in metals. *Adv Phys*, 1952, 1: 1–42
- 19 Shapira Y, Deutscher G. Heat capacity and thermal conductivity of granular Al-Ge. *Phys Rev B*, 1984, 30: 166–171
- 20 Sur I, Caslan A, Balandin A. Electronic thermal conductivity and thermoelectric figure of merit of n-type  $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  quantum wells. *Phys Rev B*, 2004, 69: 035306
- 21 Huang Q, Lilley C M, Bode M. Surface and size effects on the electrical properties of Cu nanowires. *J Appl Phys*, 2008, 104: 023709
- 22 Huang W Q, Chen K Q, Shuai Z, et al. Lattice thermal conductivity in a hollow silicon nanowire. *Int J Mod Phys B*, 2005, 19: 1017–1027
- 23 Jiang Q, Shi H X, Zhao M. Melting thermodynamics of organic nanocrystals. *J Chem Phys*, 1999, 111: 2176–2180
- 24 Shafai G, Ortigoza M A, Rahman T S. Vibrations of Au-13 and FeAu12 nanoparticles and the limits of the Debye temperature concept. *J Phys Condens Matter*, 2012, 24: 104026
- 25 Hua Y C, Cao B Y. Cross-plane heat conduction in nanoporous silicon thin films by phonon Boltzmann transport equation and Monte Carlo simulations. *Appl Therm Eng*, 2017, 111: 1401–1408
- 26 Akguc G B, Gong J B. Reply to comment on “Wave-scattering formalism for thermal conductance in thin wires with surface disorder”. *Phys Rev B*, 2010, 81: 117402
- 27 Mingo N, Liu Y, Li D Y, et al. Predicting the thermal conductivity of Si and Ge nanowires. *Nano Lett*, 2003, 3: 1713–1716
- 28 Balandin A, Wang K L. Significant decrease of the lattice thermal conductivity due to phonon confinement in a free-standing semiconductor quantum well. *Phys Rev B*, 1998, 58: 1544–1549
- 29 Kittel C. Introduction to solid state physics. *Am J Phys*, 2005, 21: 547–548
- 30 Dames C, Poudel B, Wang W Z, et al. Low-dimensional phonon specific heat of titanium dioxide nanotubes. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 031901
- 31 Prasher R. Ultralow thermal conductivity of a packed bed of crystalline nanoparticles: A theoretical study. *Phys Rev B*, 2006, 4: 165413
- 32 Prashera R S. Microscopic and macroscopic thermal contact resistances of pressed mechanical contacts. *J Appl Phys*, 2006, 100: 063538
- 33 Jeng M S, Yang R G, Song D, et al. Modeling the thermal conductivity and phonon transport in nanoparticle composites using Monte Carlo simulation. *J Heat Trans ASME*, 2008, 130: 042410
- 34 Zeller R C, Pohl R O. Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids. *Phys Rev B*, 1971, 4: 2029–2041
- 35 Liang L H, Li B W. Size-dependent thermal conductivity of nanoscale semiconducting systems. *Phys Rev B*, 2006, 73: 153303
- 36 Ashcroft N W, Mermin N D. *Solid State Physics*. New York: Holt Rinehart and Winston, 1976
- 37 Völklein F, Reith H, Cornelius T W, et al. The experimental investigation of thermal conductivity and the Wiedemann–Franz law for single metallic nanowires. *Nanotech*, 2009, 20: 325706
- 38 Stojanovic N, Berg J M, Maithripala D H S, et al. Direct measurement of thermal conductivity of aluminum nanowires. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 091905
- 39 Cheng Z, Liu L J, Xu S, et al. Temperature dependence of electrical and thermal conduction in single silver nanowire. *Sci Rep UK*, 2015, 5: 10718–10730
- 40 Roh J K, Palgaonkar K H, Ham J H, et al. Observation of anisotropy in thermal conductivity of individual single-crystalline bismuth nanowires. *ACS Nano*, 2011, 5: 3945–3960

- 41 Ou M N, Yang T J, Harutyunyan S R, et al. Electrical and thermal transport in single nickel nanowire. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 063101
- 42 Zarechnaya E Y, Skorodumova N V, Simak S I, et al. Theoretical study of linear monoatomic nanowires, dimer and bulk of Cu, Ag, Au, Ni, Pd and Pt. *Comp Mater Sci*, 2008, 43: 522–530
- 43 Li J, Feng Y H, Zhang X X, et al. Theoretical and experimental research of thermal conductivity of silver (Ag) nanowires in mesoporous substrate. *Int J Heat Mass Trans*, 2018, 121: 547–554
- 44 Zhang W, Brongersma S H, Richard O, et al. Influence of the electron mean free path on the resistivity of thin metal films. *Microelectron Eng*, 2004, 76: 146–152
- 45 Heino P, Ristolainen E. Thermal conduction at the nanoscale in some metals by MD. *Microelectron J*, 2003, 34: 773–777
- 46 Powell R W, Tye R P, Hickman M J. The thermal conductivity of nickel. *Int J Heat Mass Trans*, 1965, 8: 679–688
- 47 Rorabacher D B. Electron transfer by copper centers. *Chem Rev*, 2004, 104: 651–697
- 48 Morin F J, Malta J P. Specific heat of transition metal superconductors. *Phys Rev*, 1963, 129: 1115–1120
- 49 Lin Z Z, Huang C L, Huang Z, et al. Surface/interface influence on specific heat capacity of solid, shell and core-shell nanoparticles. *Appl Therm Eng*, 2017, 127: 884–888

## 补充材料

图 S1 弹道声子隧穿空心纳米线示意图

本文以上补充材料见网络版 [csb.scichina.com](http://csb.scichina.com). 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “空心纳米线热导率和比热: 理论模型构建与尺度效应分析”

## Thermal conductivity and specific heat of hollow nanowires: Theoretical modeling and size effect analysis

Zizhen Lin, Ya-Ling He & Yinshi Li\*

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

\* Corresponding author, E-mail: ysli@mail.xjtu.edu.cn

Metallic nanowires are widely used in energy conversion and storage, especially in the thermal management area, because of their high specific surface area, rich active sites, and high thermal conductivity. Metallic nanowires, such as copper or silver nanowires, are extensively applied to prepare the next-generation thermal interface materials with excellent thermal conductivity, light weight, high strength and ductility. Metallic hollow nanowires, which hold the typical one-dimension hollow nanostructures, have high axial thermal conductivity to prepare advanced thermal interface materials applied in thermal management and waste heat recovery of high-power microelectronic devices. Thermal conductivity is one of the most important indicators to assess the thermal performance of thermal interface materials. Over the past decades, many studies in both theory and experiment have been carried out to evaluate the thermal conductivity of solid nanowires. Molecular dynamics (MD) simulation has been applied to calculate the thermal conductivity of single nanowires, single core-shell nanowires and super-lattice nanowires. Meanwhile, advanced measuring techniques, including  $3\omega$  method, Raman spectroscopy and T-type method, have been invented and developed to measure the thermal conductivity of single nanowires. However, investigations on the thermal conductivity of metallic hollow nanowires are limited. Considering the difficulty in the fabrication and thermal conductivity measurement of single hollow metallic nanowires, creating a theoretical thermal conductivity model is urgently required. This work developed the electrical thermal conductivity model, phonon thermal conductivity model and phonon specific heat model of metallic nanowires to study the size effect on the mean free path, group velocity and specific heat capacity of the material. This study also proposed the effective thermal conductivity model of metallic hollow nanowire. These models have been used to study the effect of the both length and thickness of the metallic hollow nanowire on the effective thermal conductivity as well as the influence of the wall thickness on the electronic and phonon thermal conductivity. Finally, the mechanism of size effect on the thermal conductivity was discussed, and a reasonable interpretation based on the developed model was also proposed. Results show that an exact thermal conductivity model, validated by the experimental data from open-reported literature, was established with a correlation coefficient high than 90%. The size effect on the thermal conductivity of both hollow copper nanowire and solid copper nanowire was observed with the increased length and thickness. The thermal conductivity of solid copper nanowire was about 1.2 times higher than that of the hollow copper nanowire with the same length of 800 nm. In detail, the electronic thermal conductivity of solid copper nanowire was nearly 18.7% higher than that of hollow copper nanowire, while their phonon thermal conductivities almost remained unchanged. The size effect on the specific heat of hollow copper nanowire was also observed. The thermal conductivity of the hollow copper nanowire was 1.6 times higher than that of bulk copper and 1.2 times higher than that of a solid copper nanowire with the similar thickness.

**hollow nanowires, specific heat model, thermal conductivity model, size effect, thermal management**

doi: 10.1360/N972018-01072