

基于深度势能的跨尺度热输运性质模拟与试验 进展汇报

目录

- 一.出发点1
- 二.当前研究进展情况2
 - 1.原子尺度理论计算工作情况2
 - 2.宏观尺度理论计算工作情况3
 - 3.试验原理学习及设备调研4
- 三.下一步工作及目标时间规划7
 - 1.跨尺度模拟规划7
 - 2.机器学习势函数拟合规划7
 - 3.试验规划7
- 参考文献

一. 出发点

从工程的角度来看,数值模拟是目前结构设计的一个基本方面,它不仅大大降低了产品生产的最终成本,而且能够优化设计以提高性能。然而,在进行工程模拟之前,应准确评估材料性能。与传统材料相比,表征纳米材料特性的实验技术实质上更为复杂、耗时和昂贵。更重要的是,对于纳米材料,前人研究报告其特性可能会显示出相当大的声子散射,这源于测量中的各种不确定性。与其他工程产品一样,对于纳米材料在各种技术中的实际应用,精确建模的发展方法对于促进设计和进一步优化至关重要。近年来,在理论模拟这方面,建模使研究人员能够通过计算机模拟来检查新材料和结构的稳定性并探索其特性。

值得注意的是,第一性原理模拟已经可以用于寻找新材料设计的可能合成路线[1-3]。作为最近的一个例子,具有不同原子晶格的硼纳米片在银表面上外延生长[4,5],最初由密度泛函理论(DFT)模拟提出[6,7]。尽管如此,第一性原理 DFT 计算的主要缺点与其要求的计算成本有关,这将所研究系统的最大尺寸限制为仅几百个原子。此外,普通 DFT 模拟的计算成本随原子数呈指数级增长,这危及对大型无序材料模型(如非晶态石墨烯)的数值探索[8]。经典分子动力学(MD)模拟也是最流行的数值方法之一,已广泛用于探索复杂纳米结构材料的性质。与 DFT 模拟不同,MD 模拟的计算成本与原子数成线性关系,从而可以进行微纳米级的建模。

然而,MD 结果的准确性取决于原子间势能描述能量和力的精度。作为一个众所周知的例子,在平面上的全碳 sp^2 杂化系统中存在相当简单的键合机制,但目前大多数可用的原子间势不能准确地再现石墨烯的热导率。此外,对于新型材料和结构而言,无论估算基本力学或振动性质的准确性如何,找到维持结构稳定性的原子间势是一项具有挑战性的任务。很明显,与 DFT 相比,MD 模拟的计算优势伴随着精度下降的代价。另一方面,基于连续介质力学的方法,如有限元法(FEM),为研究实际工程问题提供了解决方案,但在这个方法的模拟之前,应充分了解材料的特性从而编制本构方程。所以,为了克服每种方法的弊端,研究纳米材料的特性和响应,需要发展多尺度计算方法。

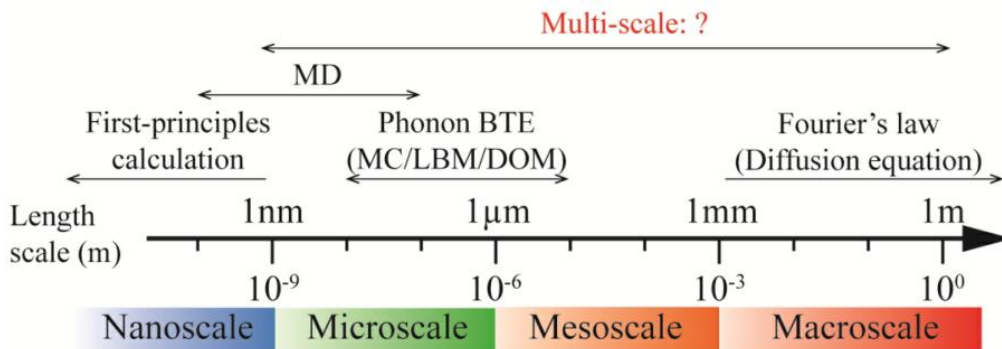


图 1.不同模拟方法的尺度限制

与此同时,机器学习领域的最新进展为解决许多问题的关键挑战提供了新的解决方案[9-12]。例如,正如许多研究所讨论的[13-19],机器学习技术有望彻底改变材料的发现和设计。这方面的最新进展之一是使用机器学习原子间势(MLIP)来大幅提高分子动力学(MD)模拟的准确性[20-23]。正如最近的研究所证明的那样,机器学习原子间势(MLIP)可以使得 MD 模拟能够在计算能量和力的 DFT 级精度范围内进行,从而使计算成本与原子数成线性关系。但这种方法在传热领域的应用还处于萌芽阶段,对于包含原子间三阶力常数甚至四阶力常数的计算能力还不为人知。

由此,3 个重要的问题浮现在脑海中: 1.基于机器学习的原子间势函数是否可以应用于微纳尺度热输运性质的研究? 2.如果可以,能否将第一性原理计算的精度通过机器学习势函数分层桥接到有效的物理宏观结构中? 3.宏观的物理实验与这种跨尺度模拟方法是否可以吻合?

面对这三个未知的问题,我们首先需要掌握---第一性原理(DFT)/分子动力学(MD)/蒙特卡洛模拟(MC)/有限元(FEM)这四个模拟工具的使用和声子输运的基本物理知识,其次我们需要掌握机器学习势函数的训练方法及其与不同工具的接口编译,最后需要完成频域热反射(FDTR)的试验表征设备的原理与搭建工作。以下是具体情况:

二. 当前研究进展情况

1.原子尺度理论计算工作情况:

A.第一性原理(DFT)

不同泛函密度函数的计算对于第一性原理的模拟有直接影响,我们这项工作就是为了探讨这件事情,这项作为我们后期的机器学习势函数如何选择数据集进行训练提供了十分重要的理论指导。除此之外,黑磷烯热输运的各向异性在这项工作中进行了详细的分析。

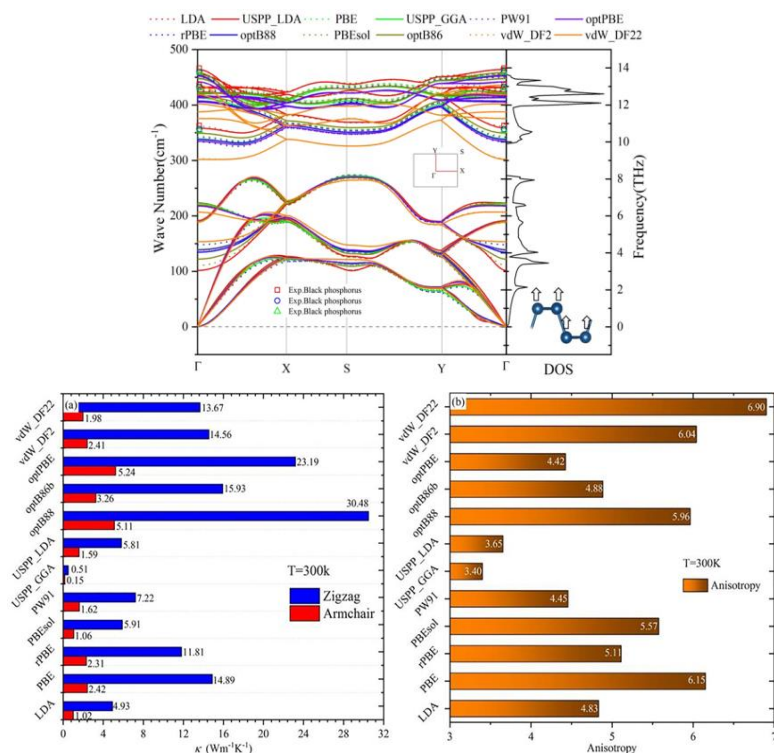


图 2.基于不同泛函预测黑磷烯热导率各向异性及声子输运分析

这项工作已经基本固化,已经投递期刊: **PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS**, public in arXiv:2108.12829

B.分子动力学(MD)

下图是基于分子动力学模拟的基本路线图,其中有两种常用的方法来计算热传输特性。第一种方法使用平衡态分子动力学(EMD)模拟,该模拟基于波动耗散定理,使用 Green-Kubo 公式计算导热系数。第二种方法基于傅立叶热传导定律,在温度梯度下直接处理非平衡温度分布和热流。两者基于的基础理论完全不同,为了更贴合实际,我们采用非平衡分子动力学进行相关的计算和分析。

如果想用分子动力学做界面热输运性质的分析,有 5 种理论分析方法是必须要掌握的。我们已经掌握了其中 2 种。并且,已经复现成功。其余的 3 种分析方法还需要进一步研究。

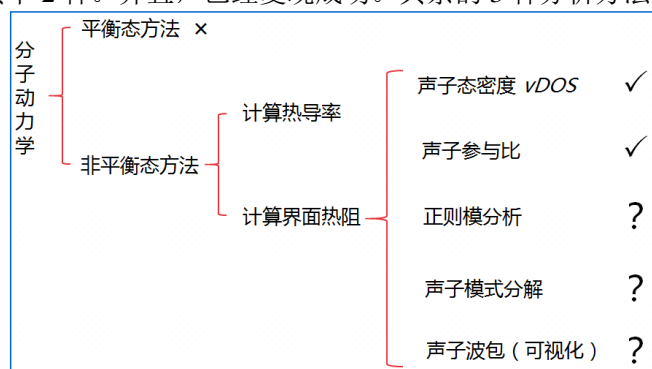


图 3.分子动力学(MD)方法掌握情况

2.宏观尺度模拟进展情况:

A.蒙特卡洛模拟

蒙特卡洛(MC)模拟已被证明是求解声子玻尔兹曼方程的一种有效的随机方法。它可以很好地处理涉及复杂几何形状、多次散射事件甚至热浪效应的输运问题。两种典型的 MC 方法通常用于模拟纳米结构中的声子输运: 系综 MC 和声子追踪 MC。然而,在具体操作中, MC 模拟中通常采用德拜近似(假设声子色散为线性)和格雷近似(假设声子特性与频率无关)。从原子尺度的角度来看,这是有明显错误的。因此,蒙特卡洛模拟中无法体现声子色散特性。也就无法进入更深层次的理论分析。但这个方法依然是表征微米尺度热输运性质的有力工具,对跨尺度分析具备实际意义,所以需要深刻学习。

以下是麻省理工学院陈刚课题组在 2009 年已经做过的[24],我们尝试重复,用来验证并未完全掌握的 Monte Carlo 程序和计算方法。

第一步:

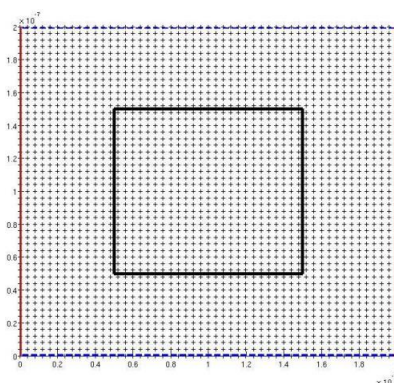


图 4.蒙特卡洛模型

定义一个 300K 的二维系统,边长为 200nm 的正方形。左边为高温端(0.1K),右边为低温端(-0.1K),其温度均为相对 300K 的温度。上下的蓝色线为周期性边界条件,黑色线标记的方框为一个孔洞,其边界的反射率为 1。图中的“+”为定义的测量区域,密度为 50x50。基于单晶硅的声子分布发射声子,声子从热源发射出来之后,在整个系统内随机运动,统计平均得到相关的物理量。

第二步:

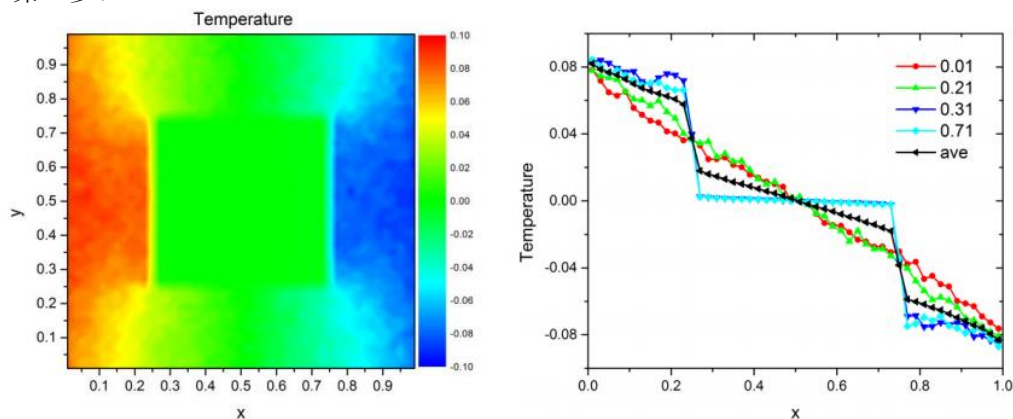


图 5.温度云图

左图为温度分布的色标图。右图为温度某一 y 位置随 x 的变化,即左图的某一横线单独画出来。其中黑色的线为在某一 x 位置,对 y 求平均,该平均值随 x 的变化。

第三步: 热流密度(暂时没有解决)

第四步: 热导率计算(暂时没有解决)

小结: 目前的计算资源可以解决 20000nm(0.02mm)尺度问题。该尺度已经达到了光学显微镜可以观测的程度。我们希望下一步可以走通这个方法,为跨尺度拟合做准备。

B.有限元模拟

这个部分的模拟工作刚刚开始，只有基础的建模成果。

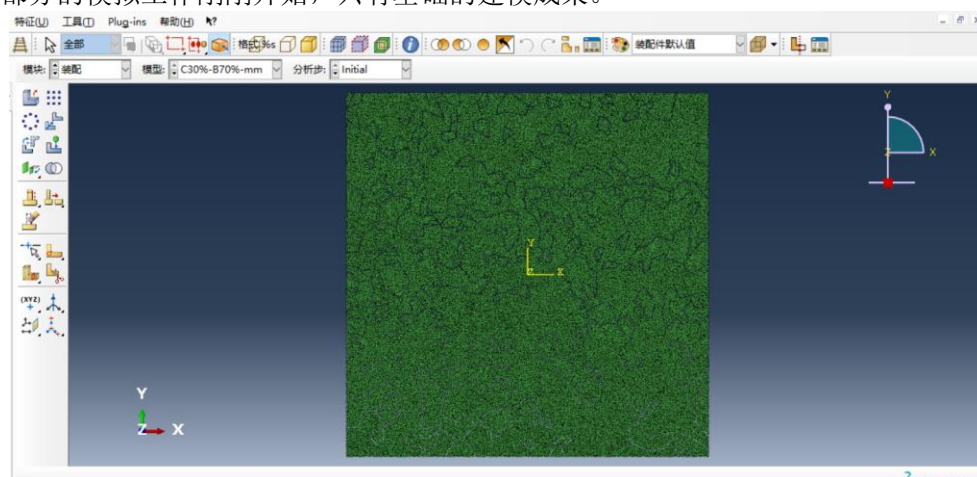


图 6.有限元模型

3.实验设备原理学习及调研

A.简介

纳米/微尺度热特性在许多重要技术中发挥着重要作用[25]。如图 7.目前，集成电路中的晶体管横向特征尺寸约为几十纳米，材料薄膜小于几纳米[26]。同时，工作频率被推到了几十千兆赫兹，导致能量传输时间大大少于 1ns。芯片性能通常受到局部发热的限制，局部发热导致的温度会妨碍集成电路的可靠运行[27]。理解和改进集成电路需要详细了解设备级的能量传输过程[28]。在这些极端条件下，宏观传热定律不再适用，温度、导热系数和材料层间导热系数的测量是一个具有挑战性的重要问题。

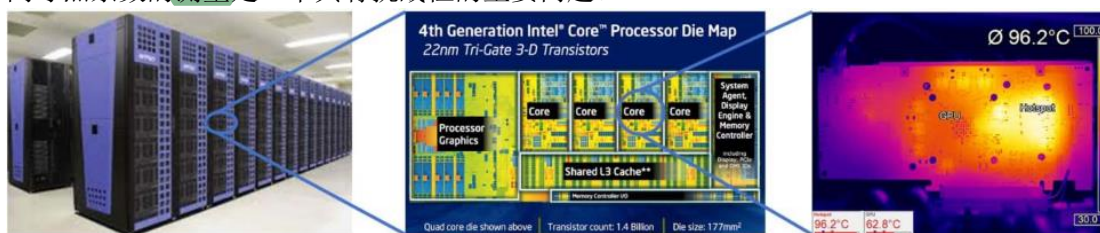


图 7.芯片发热实例

另一个例子是固态电池的热管理，其中锂离子电池是便携式电子设备中最流行的可充电电池，具有高能量密度、微小的记忆效应和低自放电[29]。然而，由于过热问题，锂离子电池更容易发生火灾和爆炸。最近，可充电锂离子电池在耳机和三星手机中的爆炸性发展成为新闻。图 8 显示了锂离子电池因过热而发生的故障过程。为了解决锂离子电池的过热问题，并为锂离子电池的设计提供指导，从实验和理论上了解锂离子电池的热力学和输运性质，即热力学和输运性质是非常重要的。纳米/微米尺度下阳极、阴极、电解质及其界面的热容、热导率、界面热导率。

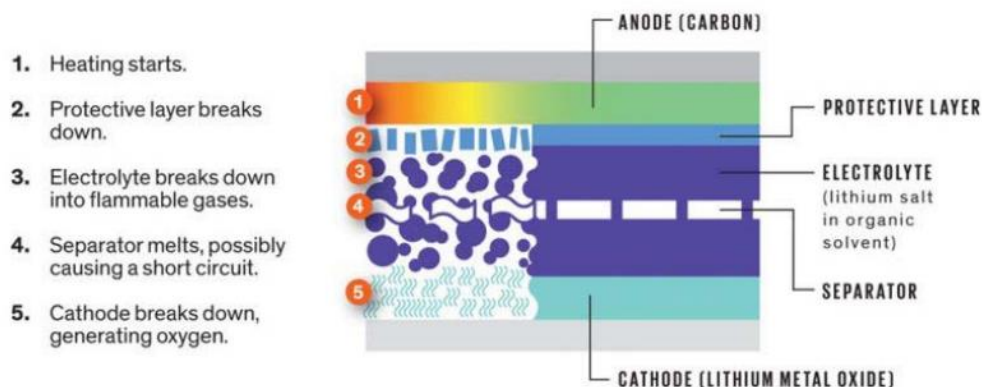


图 8.锂离子电池发热过程

这只是两个例子，体现了解热物理性质至关重要。在过去的几十年里，人们发展了各种各样的实验技术来理解纳米/微米尺度的热传递。其中包括扫描热显微镜(SThM)，它基于加热的原子力显微镜尖端[30]。使用微加工薄膜加热器的技术，如 3w 方法[31]。光泵探测方法，如时域热反射(TDTR)，频域热反射(FDTR)。在这些方法中，TDTR 和 FDTR 由于其不同于 SThM 和 3w 的非接触特性而变得越来越流行和强大，并且保证了准确度和灵活性。然而，除了一般的热性质，FDTR 还可以提供超高分辨率(<50nm)的热特性映射。例如，光谱热导率对设计优化的固-固、固-液和固-汽界面非常重要。这些信息可用于指导集成电路、太阳能热设备、固态电池、热电装置的设计。

B.原理图

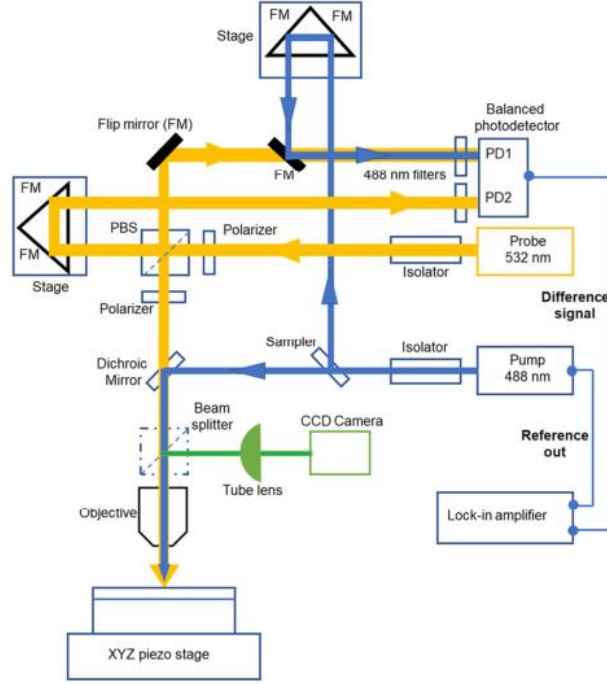


图 9. 频域热反射原理图(FDTR); PD: 光电探测器, PBS: 偏振分束器, FM: 翻转镜, CCD 电荷耦合器件

C.具体应用

测算声子平均自由程:

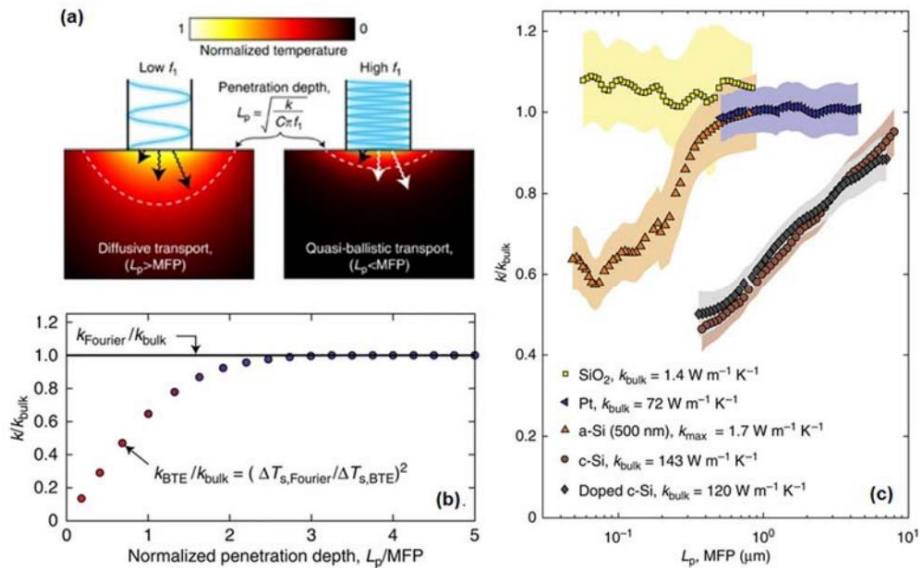


图 10. (a)扩散和弹道传输的图示,(b) 感知热导率与穿透深度的关系图,(c) 室温下晶体硅、掺杂晶体硅、非晶硅的平均声子路径(MFP)

为了定量地理解热输运性质，传播晶格波的量子是必不可少的。尽管许多计算技术，如非谐晶格动力学和分子动力学，被建议用于计算声子模式信息，声子弛豫时间、声子平均自由程、声子群速度等，测量声子相关热导率的实验装置仍然相当具有挑战性。FDTR 的强大功能之一是测量声子平均自由程谱(图 10)。根据 FDTR 的实验结果，我们可以知道具有不同平均自由程的声子对热导率的贡献(图 10b 和图 10c)。详情可见。

测量热导率和界面热导(TBC):

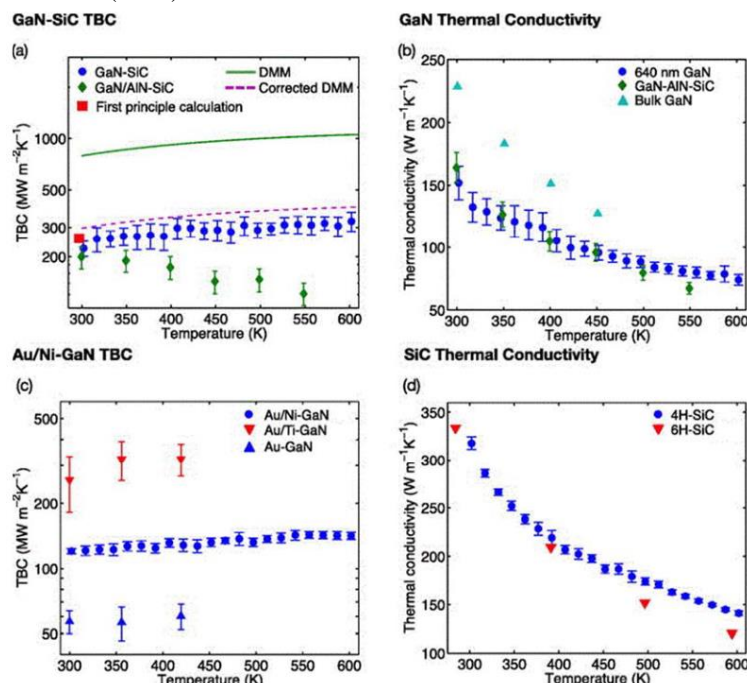


图 11.(a),(b)界面热导测量; (b),(d)不同材料热导率测量

FDTR 的另一个应用是测量材料(界面)的热导率(热边界电导)。GaN-SiC(图 11a)和 Au-GaN(图 11b)界面是这里的两个示例,显示了使用 FDTR 测量的热导率。以体 GaN 和 GaN 薄膜(图 11c)以及 SiC(图 11d)为例,展示了 FDTR 的热导率测量。

绘制热特性图:

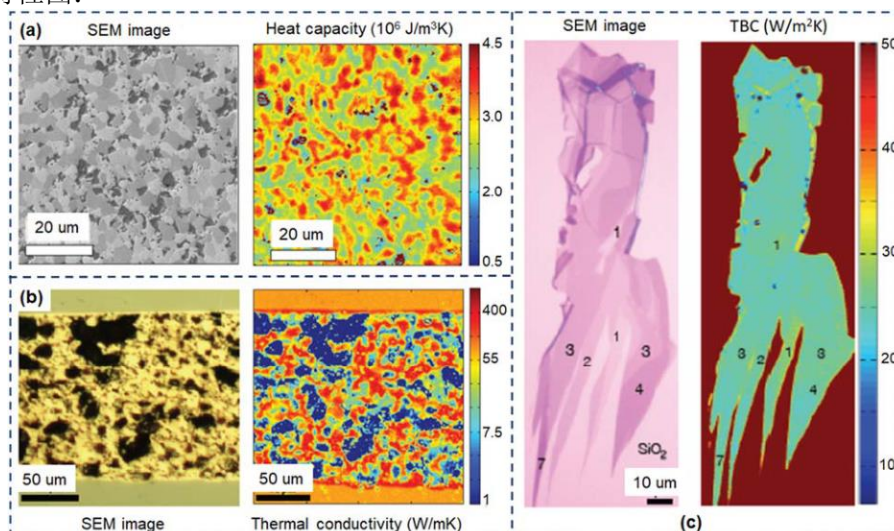


图 12.(a)扫描电子显微镜图像和 AlN 的空间相关热容,(b)SEM 图像和 AlN 的空间相关热导率,(c) 石墨烯薄片-SiO₂ 界面的 SEM 图像和界面热导(TBC)

FDTR 技术可以测量从样品表面反射的振幅和相位,而施加到样品上的热源可以同时调制至少两个频率。当探针束扫描样品表面时,可重新进行此类测量。因此,如图 12 所示,经过仔细的数据处理后,可以生成热物理性质的二维(2D)图。

二、下一步工作及时间目标规划

1.完善原子及宏观尺度模拟

解决非平衡分子动力学下的 3 个分析方法：正则模分析，声子模式分解，声子波包（可视化）。解决蒙特卡洛模拟热导率和界面热导问题。

任务	预计总耗时 3~4 个月				
	1 st	2 st	3 st	4 st	5 st
正则模分析					
声子模式分析					
声子波包（可视化）					
蒙特卡洛模拟热导率					
蒙特卡洛模拟界面热导					
此部分为理论及方法学习，为积攒成果做准备					

2.深度学习势函数训练

任务	在第一个任务完成后预计总耗时 12~15 个月				
	1 st	2 st	3 st	4 st	5 st
从头算起以准备训练数据					
开发人工神经网络以促进开发势函数					
计算 BAs 的热导率以验证电势					
模拟 BAs 纳米结构中的能量传输					
模拟跨 BAs / Si 接口的能量传输					
模拟穿越 BAs / GaN 接口的能量传输					
形成成果 2-3 篇，目标期刊：NPJ.cms, Nano energy, PRB					

3.试验

任务	不好估计				
	1 st	2 st	3 st	4 st	5 st
设备配件采买					
设备搭建及测试					
材料制作					
试验测量及形成成果					
试验+深度学习势函数+跨尺度拟合一定会是非常有价值的工作					

参考文献：

- [1] N. Mounet, et al., Two-dimensional materials from high throughput computational exfoliation of experimentally known compounds, Nat. Nanotechnol., 2018, 13, 246–252.
A. R. Oganov and C. W. Glass, Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: principles and applications, J. Chem. Phys., 2006, 124, 244704.
- [2] R. Oganov, A. O. Lyakhov and M. Valle, How evolutionary crystal structure prediction works-and why, Acc. Chem. Res., 2011, 44, 227–237.
- [3] J. Mannix, et al., Synthesis of borophenes: anisotropic, two-dimensional boron polymorphs, Science, 2015, 350, 1513–1516.
- [4] Feng, et al., Experimental Realization of Two-Dimensional Boron Sheets, Nat. Chem., 2016,

- 8, 563–568.
- [5] X. F. Zhou, et al., Semimetallic two-dimensional boron allotrope with massless Dirac fermions, *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 112, 085502.
 - [6] Z. Zhang, Y. Yang, G. Gao and B. I. Yakobson, Two-Dimensional Boron Monolayers Mediated by Metal Substrates, *Angew. Chem.*, 2015, 127, 13214–13218.
 - [7] C.-T. Toh, et al., Synthesis and properties of free-standing monolayer amorphous carbon, *Nature*, 2020, 577, 199–203.
 - [8] Sun and A. S. Barnard, Visualising multi-dimensional structure/property relationships with machine learning, *J. Phys. Mater.*, 2019, 2, 34003.
 - [9] H. Oda, S. Kiyohara and T. Mizoguchi, Machine learning for structure determination and investigating the structure-property relationships of interfaces, *J. Phys. Mater.*, 2019, 2, 34005.
 - [10] G. R. Schleder, A. C. M. Padilha, C. M. Acosta, M. Costa and A. Fazzio, From DFT to machine learning: recent approaches to materials science-a review, *J. Phys. Mater.*, 2019, 2, 32001.
 - [11] J. Schmidt, M. R. G. Marques, S. Botti and M. A. L. Marques, Recent advances and applications of machine learning in solid-state materials science, *npj Comput. Mater.*, 2019, 5, 83.
 - [12] R. Oganov, C. J. Pickard, Q. Zhu and R. J. Needs, Structure prediction drives materials discovery, *Nat. Rev. Mater.*, 2019, 4, 331–348.
 - [13] A. Kruglov, et al., Machine Learning Interatomic Potentials for Global Optimization and Molecular Dynamics Simulation, *Mater. Inf.*, 2019, 253–288, DOI: 10.1002/9783527802265.ch9.
 - [14] Y. Liu, T. Zhao, W. Ju and S. Shi, Materials discovery and design using machine learning, *J. Mater.*, 2017, 3, 159–177.
 - [15] P. C. Jennings, S. Lysgaard, J. S. Hummelshøj, T. Vegge and T. Bligaard, Genetic algorithms for computational materials discovery accelerated by machine learning, *npj Comput. Mater.*, 2019, 5, 46.
 - [16] P. Mikulskis, M. R. Alexander and D. A. Winkler, Toward Interpretable Machine Learning Models for Materials Discovery, *Adv. Intell. Syst.*, 2019, 1, 1900045.
 - [17] Suh, C. Fare, J. A. Warren and E. O. Pyzer-Knapp, Evolving the Materials Genome: How Machine Learning Is Fueling the Next Generation of Materials Discovery, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2020, DOI: 10.1146/annurev-matsci-082019-105100.
 - [18] Q. Zhou, et al., Learning atoms for materials discovery, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2018, 115, E6411LP–E6417.
 - [19] K. Gubaev, E. V. Podryabinkin, G. L. W. Hart and A. V. Shapeev, Accelerating high-throughput searches for new alloys with active learning of interatomic potentials, *Comput. Mater. Sci.*, 2019, 156, 148–156.
 - [20] V. Podryabinkin, E. V. Tikhonov, A. V. Shapeev and A. R. Oganov, Accelerating crystal structure prediction by machine learning interatomic potentials with active learning, *Phys. Rev. B*, 2019, 99, 064114.
 - [21] V. V. Ladygin, P. Y. Korotaev, A. V. Yanilkin and A. V. Shapeev, Lattice dynamics simulation using machine learning interatomic potentials, *Comput. Mater. Sci.*, 2020, 172, 109333.
 - [22] S. Novikov and A. V. Shapeev, Improving accuracy of interatomic potentials: more physics or more data? A case study of silica, *Mater. Today Commun.*, 2019, 18, 74–80.

- [23] P. Korotaev, I. Novoselov, A. Yanilkin and A. Shapeev, Accessing thermal conductivity of complex compounds by machine learning interatomic potentials, *Phys. Rev. B*, 2019, 100, 144308.
- [24] Mortazavi, et al., Efficient machine-learning based interatomic potentials for exploring thermal conductivity in two-dimensional materials, *J. Phys. Mater.*, 2020, 3, 02LT02.
- [25] V. Podryabinkin and A. V. Shapeev, Active learning of linearly parametrized interatomic potentials, *Comput. Mater. Sci.*, 2017, 140, 171–180.
- [26] X. Liu and M. C. Hersam, Borophene-graphene heterostructures, *Sci. Adv.*, 2019, 5, eaax6444.
- [27] S. Ghosh, et al., Extremely high thermal conductivity of graphene: prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92, 1–4.
- [28] A. A. Balandin, et al., Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett.*, 2008, 8, 902–907.
- [29] L. A. Jauregui, et al., Thermal Transport in Graphene, *Nanostructures: Experiments and Simulations*, 2010, 28, 73–83.
- [30] W. Cai, et al., Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition, *Nano Lett.*, 2010, 10, 1645–1651.
- [31] J. Tersoff, Modeling solid-state chemistry: interatomic potentials for multicomponent systems, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1989, 39, 5566–5568.