

专题: 原子分子和材料物性数据

高温高压下镁及典型镁铝合金的电热导率*

陈浩¹⁾ 徐远骥¹⁾ 戚家伟^{2)†} 高兴誉²⁾ 田付阳^{1)‡} 宋海峰²⁾¹⁾ (北京科技大学应用物理研究所, 北京 100083)²⁾ (北京应用物理与计算数学研究所, 计算物理全国重点实验室, 北京 100088)

(2025 年 3 月 17 日收到; 2025 年 5 月 18 日收到修改稿)

金属材料因其优异的电输运性能和良好的散热性能, 在工业领域应用广泛. 高温高压条件下, 实验测量金属的电热导率难度大且成本高, 数值模拟则是一种高效的方法. 本研究基于 Kubo-Greenwood (KG) 公式结合第一性原理分子动力学开发了电导率和电子热导率计算软件 TREX (TRansport at EXtremes). 采用该软件计算了镁及镁铝合金 AZ31B 在 300—1200 K 和 0—50 GPa 温压范围内的电导率和电子热导率, 并与玻耳兹曼输运方程的计算结果进行了对比. 应用 Slack 方程计算其晶格热导率, 结合电子热导率得到了其总热导率. TREX 软件的计算结果与实验测试数据高度吻合, 充分验证了其计算电热导率的准确性, 并系统揭示了电热导率随温度与压强的变化规律. 本文数据集可在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00128> 中访问获取.

关键词: Kubo-Greenwood, 镁及 AZ31B 合金, 电导率, 热导率**PACS:** 71.15.Mb, 72.15.Eb**DOI:** 10.7498/aps.74.20250352**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250352

1 引言

电导率和热导率作为材料的关键输运性质, 直接表征了电荷和能量在材料中的传输效率. 这两个物理量不仅在物理学、化学和材料科学领域具有重要的理论研究意义, 还在实际应用中发挥着不可或缺的作用^[1-4]. 材料的电导率和热导率受多种因素的影响, 包括温度、压强、空位、晶界、晶体结构和载流子浓度等^[5,6]. 其中, 温度和压强是影响材料电导率和热导率的主要外在因素. 研究这些因素对电导率和热导率的影响具有重要的实际应用价值, 尤其是在高温和高压等极端条件下的相关研究, 能够为航天、航海等特殊领域中材料的应用提供重要的理论指导.

材料电导率和热导率随温度与压强的变化较为复杂, 这种复杂行为本质上源于极端条件下材料微观结构的动态演化. 在高温高压环境中, 材料往往经历相变、熔化或电子态重构等结构转变, 导致其输运性质出现显著突变或不连续变化. 非金属材料在高压或高温作用下可能发生金属化转变, 能带间隙的闭合引起电子结构重构, 从而使得电导率和热导率急剧增加^[7]. 与之相反, 金属锂在高压低温条件下表现出反常的金属-非金属转变行为, 高压会导致其形成二聚体并重新打开带隙, 导致电导率和热导率随压强升高而显著降低^[8]. 特别值得注意的是, 研究发现液态金属锂具有三个特定物理性质的不同密度区域: 低密度区的膨胀流体、正常密度区的流体金属以及最高密度区的简并电子液体. 电导率呈现出从非金属行为到金属行为的连续转变,

* 计算物理全国重点实验室基金和国家自然科学基金 (批准号: 52371174, 12204033) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xian_jiawei@iapcm.ac.cn‡ 通信作者. E-mail: fuyang@ustb.edu.cn

随后降至典型高无序金属的数值,并在高密度极限下表现出几乎与温度无关的增长特性^[9].这些研究结果表明,极端条件下材料的输运性质不仅受外部热力学参数的调控,更与材料内部电子结构和原子排列的动态演化过程密切相关.

当前,电导率和热导率的研究主要依赖于实验测量手段,然而在极端高温高压条件下,金属材料的输运性质测量面临重大技术挑战:实验条件难以精确控制、设备成本高昂且实验重复性差.特别是对于高温液态金属体系,其强腐蚀性和高反应活性极易导致测量设备损毁,使得实验数据的获取尤为困难.近年来,随着高性能计算技术的快速发展和多尺度计算方法的不断创新,计算物理学已发展成为一门重要的交叉学科,并在众多领域中得到广泛应用.例如,基于密度泛函理论的第一性原理计算逐步被采用,应用于材料的力学、光学、磁学、腐蚀性以及热力学性质的研究,取得了显著进展^[10].

在第一性原理框架下,计算金属材料电导率和热导率的主要方法包括玻尔兹曼传输方程(BTE)和Kubo-Greenwood(KG)公式.BTE作为一种常用的计算电导率和电子热导率的方法,通过将电子视为准经典粒子来描述其运动.该方法适用于自由程远大于原胞的材料,通常可以应用于固态金属材料^[11].BTE在热电材料的研究中得到广泛应用,其计算过程较为简单,计算量小且效率高,可以有效分析热电性能随温度和载流子浓度的变化关系^[12].然而,对于金属材料,电子弛豫时间的准确性仍然是BTE应用中的一个挑战,通常需要采用常数弛豫时间近似或依赖实验数据外推^[10].KG公式是一种适用范围更广的计算电导率和电子热导率的方法.在自由程较大的情况下,KG公式与BTE的计算结果趋于一致^[12].KG公式在液态金属中得到广泛应用,由于短自由程的特性,电热导率计算结果受尺寸效应的影响较小^[9,13–15].然而,在低温固态金属中,尺寸效应较为显著,KG公式的计算需要消耗较多计算资源^[15].在高温条件下,体系中的热无序作用增强,KG公式在此类条件下的应用前景十分广阔.

目前,据我们了解国内尚未出现基于KG公式的开源电热输运性质计算软件.针对这一技术空白,本文基于第一性原理计算框架,在极端条件材料模拟集成平台(ProMe)上开发了新型电热输运计算软件TRES(Transport at EXtremes),实现了极端条件下金属材料电导率和热导率的高精度

高效计算.为验证TRES软件的计算可靠性,本文选取具有重要工程应用价值的镁及AZ31B镁铝合金作为研究对象.镁及AZ31B合金作为典型的轻质高强度材料,在航空航天、汽车制造和电子器件等领域具有广泛应用^[16,17],研究其在极端条件下的电热输运性质对于优化材料性能、提高能源转换效率以及改善热稳定性具有重要意义^[18].在高温高压条件下使用TRES软件进行计算,在低温区间则采用基于玻尔兹曼输运方程的Boltztrap2软件^[19]进行模拟,同时结合Slack方程^[20]计算晶格热导率.为验证计算结果的准确性,委托四川大学(SCU)高能量密度物理及技术教育部重点实验室和航天材料工艺性能检测与失效分析中心(ATAC)对AZ31B合金开展了系统的实验测试.对比分析表明,在300—1200 K温度区间和0—50 GPa压力范围内,镁及AZ31B合金的计算数据与实验测量结果高会合.该结果不仅验证了TRES计算程序的可靠性,同时为相关材料的工程应用提供了可靠的理论依据和实验数据支撑.

2 理论与模拟

2.1 KG公式理论推导

本节基于量子力学中的电子跃迁理论推导KG公式^[21].电子电荷为 e ,位于长度为 L 的电阻材料的 x 位置,施加一个大小为 $V = V_0 \sin(\omega t)$ 的外部电场.微扰哈密顿量可表示为 $V_0 e \frac{x}{L} \sin(\omega t)$.电子跃迁速率由以下公式描述:

$$\frac{dp_n}{dt} = \frac{1}{2} \frac{\pi e^2 V_0^2}{\hbar} \sum_{m,n} |\langle m|x|n \rangle|^2 \{ \delta[E_m - (E_n + \hbar\omega)] + \delta[E_m - (E_n - \hbar\omega)] \}, \quad (1)$$

其中, E_n 表示能量本征值, $|n\rangle$ 为相应的电子波函数, $\pm\hbar\omega$ 表示电子跃迁过程中吸收或释放的能量.由此,单个电子的能量吸收速率为

$$\frac{dE_n}{dt} = \frac{\pi e^2}{2\hbar} V_0^2 (\hbar\omega) \sum_{m,n} |\langle m|x|n \rangle|^2 \{ \delta[E_m - (E_n + \hbar\omega)] + \delta[E_m - (E_n - \hbar\omega)] \}. \quad (2)$$

(2)式描述了单个电子的能量吸收速率.然而,实际系统中涉及的是大量电子集合,因此必须引入费米-狄拉克分布函数对所有初始态取平均,并结合泡利不相容原理及自旋自由度.考虑到这些因素,体系的平均能量吸收速率为

$$\begin{aligned}
 \langle dE_n/dt \rangle &= \pi e^2 V_0^2 \omega \sum_n \sum_m |\langle m|x|n \rangle|^2 \left\{ f(E_n) \delta[E_m - (E_n + \hbar\omega)] (1 - f(E_m)) - f(E_n) \right. \\
 &\quad \left. \times \delta[E_m - (E_n - \hbar\omega)] (1 - f(E_m)) \right\} \\
 &= \pi e^2 V_0^2 \omega \left\{ \sum_n |\langle n + \hbar\omega|x|n \rangle|^2 \times [f(E_n) - f(E_n) f(E_n + \hbar\omega)] \right. \\
 &\quad \left. - \sum_{n'} |\langle n'|x|n' + \hbar\omega \rangle|^2 \times [f(E_{n'} + \hbar\omega) - f(E_{n'} + \hbar\omega) f(E_{n'})] \right\}, \quad (3)
 \end{aligned}$$

其中, f 是费米-狄拉克分布函数. 设 $n' = n - \hbar\omega$, 则上述表达式可简化为

$$\left\langle \frac{dE_n}{dt} \right\rangle = \pi e^2 V_0^2 \omega \sum_{n,m} |\langle m|x|n \rangle|^2 [f(E_n) - f(E_m)] \delta[E_m - (E_n + \hbar\omega)]. \quad (4)$$

根据量子力学中的动力学公式 $\frac{dx}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, x]$, 对于线性系统, 哈密顿量中高于二阶的项可以忽略, 因此只需保留不含微扰部分 H_0 , 由此可以得到以下结果:

$$|\langle m|\dot{x}|n \rangle| = \frac{i}{\hbar} |\langle m|H_0 x - x H_0|n \rangle| = \frac{i}{\hbar} (E_m |\langle m|x|n \rangle| - E_n |\langle m|x|n \rangle|), \quad (5)$$

$$|\langle m|\dot{x}|n \rangle|^2 = -\frac{1}{\hbar^2} (E_m - E_n)^2 |\langle m|x|n \rangle|^2 = -\omega^2 |\langle m|x|n \rangle|^2, \quad (6)$$

在 x 方向上的平均能量耗散由下式给出:

$$\text{Power} = \frac{1}{2} V_0^2 \sigma_{xx} = \left\langle \frac{dE_n}{dt} \right\rangle. \quad (7)$$

将 (4) 式和 (6) 式代入 (7) 式中, 得到电导率的表达式:

$$\sigma_{xx}(\omega) = -\frac{2\pi e^2}{\omega} \sum_{n,m} |\langle m|v|n \rangle \langle n|v|m \rangle| [f(E_n) - f(E_n + \hbar\omega)] \delta(E_m - E_n - \hbar\omega). \quad (8)$$

在第一性原理计算和线性响应理论框架下, 动态 Onsager 系数用于描述 KG 公式^[22], 其表达式为

$$\begin{aligned}
 L_{lm}(\omega) &= (-1)^{l+m} \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3m_e^2 V \omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 W(\mathbf{k}) [f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j,\mathbf{k}})] |\langle \Psi_{j,\mathbf{k}} | \nabla | \Psi_{i,\mathbf{k}} \rangle|^2 \\
 &\quad \times \left[\frac{\epsilon_{j,\mathbf{k}} + \epsilon_{i,\mathbf{k}}}{2} - \mu \right]^{(l+m-2)} \delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (9)
 \end{aligned}$$

其中, V 为晶胞体积, m_e 为电子质量, μ 表示化学势, $W(\mathbf{k})$ 为 $\mathbf{k}$ 点权重, $|\langle \Psi_{j,\mathbf{k}} | \nabla | \Psi_{i,\mathbf{k}} \rangle|^2$ 是跃迁矩阵的模平方, ϵ 是能量, ω 是频率. 通过 Onsager 系数, 可以计算电导率 σ 和电子热导率 κ_e , 表达式分别为

$$\sigma(\omega) = L_{11}(\omega), \quad (10)$$

$$\kappa_e(\omega) = \frac{1}{e^2 T} \left(L_{22}(\omega) - \frac{L_{12}^2(\omega)}{L_{11}(\omega)} \right). \quad (11)$$

通过 (10) 式和 (11) 式, 得到动态电导率和电子热导率, 通常频率趋近于零时的结果被认为是静态电导率和电子热导率.

2.2 计算细节

理论计算在密度泛函理论 (DFT)^[23,24] 框架下进行, 包括结构优化、电子结构及第一性原理分子动力学模拟. 采用投影缀加波 (PAW) 方法, 该方法在 VASP 工具中实现^[25-27]. 计算中选用 Perdew-Burke-Ernzerhof 交换关联泛函^[28], 平面波截断能设定为 400 eV. AZ31B 是镁-铝系合金, 镁占据主导地位, 铝质量分数约占 3.1%, 金属锌等其他各种元素总计约占 1.5%. 由于第一性原理计算中超胞尺寸的限制, 在 AZ31B 合金的理论建模中, 主要考虑了镁和铝两种关键组元. AZ31B 合金的化学组成采用 $\text{Mg}_{31}\text{Al}_1$, 铝的质量分数约为 3.5%, 比较

接近 AZ31B 合金的成分比例. 利用 KG 公式^[29] 计算了镁及 AZ31B 合金在高温条件下的动态电导率和电子热导率. 计算流程如图 1 所示: 首先使用相似原子环境方法 (SAE)^[30] 构建 AZ31B 合金的初始构型 (如图 2), 金属镁的初始构型可以直接利用 hcp 结构进行扩胞获得. 随后进行第一性原理分子动力学模拟 (AIMD), 并等间隔提取有限温度下的平衡构型. 接着, 计算所有构型的电子能带结构, 并获得每个构型的能级及跃迁矩阵的模平方. 最后, 平均所有构型的 Onsager 系数, 并根据 (10) 式和 (11) 式计算出最终的电导率和电子热导率. 由于 KG 公式结合第一性原理分子动力学模拟在极端条件下的输运性质研究中具有显著优势, 我们特将此计算程序命名为 TREX (TRansport at EXtremes).

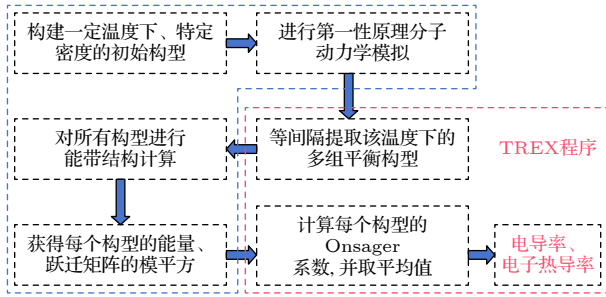


图 1 TREX 程序 (基于 KG 公式与 AIMD 模拟) 计算电导率和电子热导率的流程示意图. 红色虚线框表示 TREX 程序的核心功能 (包括平衡构型提取、电子输运性质计算等); 蓝色框表示与第一性原理计算软件相关的计算内容 (如第一性原理分子动力学、电子结构、跃迁矩阵等).

Fig. 1. Schematic diagram of the workflow for calculating electrical conductivity and electronic thermal conductivity using the TREX code (based on the Kubo-Greenwood formula and AIMD simulations). The red dashed box indicates the core functions of the TREX code (including equilibrium configuration extraction, electronic transport property calculations, etc.). The blue boxes represent calculations related to first-principles software (such as *ab initio* molecular dynamics, electronic structure, and transition matrices).

在第一性原理分子动力学模拟中, 采用 NVT 系综 (恒定原子数、恒定体积、恒定温度) 和 Γ 点的 k 网格进行模拟, 并使用 Nose-Hoover 恒温器来控制系统温度. 每个热力学状态模拟 10000 个时间步, 每步为 1 fs. 在系统达到平衡后, 每 200 个分子动力学步提取一个平衡构型. 对于每个构型, 加密 k 网格进行静态电子密度泛函理论 (DFT) 计算, 并通过 KG 公式计算 Onsager 系数. 在处理 δ 函数的展宽时, 采用费米-狄拉克分布函数, 其电子

温度与系统温度相同. δ 函数的近似表达式在实际计算中至关重要, 尤其是在评估 Onsager 系数时. 在计算时, 应采用尽可能小的高斯展宽, 但需避免因展宽过小导致能带结构离散化而引发振荡^[31].

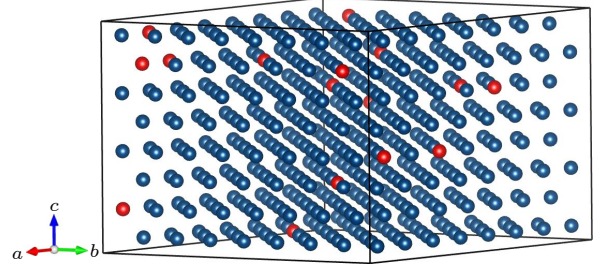


图 2 512 个原子的 AZ31B 合金超胞结构示意图 (蓝色原子表示镁, 红色原子表示铝)

Fig. 2. Schematic diagram of the supercell structure of AZ31B alloy with 512 atoms. Blue atoms represent magnesium, and red atoms represent aluminum.

为了对比验证, 同时利用 VASP 和 BTE 方法程序 BoltzTraP2^[19] 计算了镁及 AZ31B 合金的电导率和电子热导率. 电子弛豫时间通过部分实验结果拟合外推, 采用经验公式 $\tau = AT^{-r}$ ^[32-34], 其中 A 是一个比例常数, r 是缩放因子.

晶格热导率则依据 Slack 方程^[20] 计算, 具体表达式为

$$\kappa_{\text{ph}} = \frac{2.428 \times 10^7}{1 - (0.514/\gamma) + (0.228/\gamma^2)} \frac{\bar{M}\theta_D^3 V^{1/3}}{\gamma^2 n^{2/3} T}, \quad (12)$$

其中, $\bar{M}$ 是平均原子质量, V 是平均原子体积, n 是初基原胞中的原子个数, θ_D 是 Debye 温度, γ 是 Grüneisen 系数. 根据 Debye 模型, θ_D 能够通过材料的体积模量 B 和泊松比 ν 计算得到:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(6\pi^2 V^{1/2} n^{3/2} \right)^{1/3} f(\nu) \sqrt{\frac{B}{n\bar{M}}}, \quad (13)$$

其中, $f(\nu)$ 定义为

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}. \quad (14)$$

Grüneisen 系数可以通过体积模量 B 、剪切模量 G 和密度 ρ 计算得到:

$$\nu_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2}, \quad \nu_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (15)$$

$$\gamma = \frac{9[v_l^2 - (4/3)v_t^2]}{2(v_l^2 - 2v_t^2)}. \quad (16)$$

3 结果与讨论

3.1 镁及 AZ31B 合金的电导率

电导率的计算可以通过 (10) 式直接获得, 其计算结果以图 3 中的实心散点表示. 从图 3(a) 可以看出, 在常压下, 液态镁在 1000 和 1200 K 时的电导率计算结果与实验值^[35]具有良好的符合度, 在较高温度下, 本文的 KG 公式计算结果与实验有较好的一致性, 而 BTE 方法则不适用于液态金属的电导率计算.

从图 3 的计算结果可以发现, KG 电导率公式在低温体系中的应用受到限制. 这源于低温条件下晶格振动和载流子散射的强关联特性, 即使采用包含数千原子的超胞模型仍难以实现电导率收敛, 其所需的计算资源呈指数级增长. 相比之下, 液态金属体系由于原子无序排列和快速扩散特性, 采用 100—200 原子规模的超胞即可获得较好的收敛结果^[9,13,14,31]. 对于固态金属, 体系的有序度与模拟尺寸需求呈正相关: 当温度降低时, 原子排布趋向有序化, 此时必须通过增大超胞尺寸来准确表征长程关联效应, 这对第一性原理计算提出了更高的计算资源需求^[15].

利用 KG 公式计算了 AZ31B 合金在 700 和 800 K 下不同压强条件下的电导率, 如图 3(b) 所示. 结果表明, 与常压下镁的电导率相比, 铝元素的引

入会降低 AZ31B 合金的电导率. 主要原因是铝原子的引入改变了化学无序度, 加剧了晶格畸变, 导致电子散射概率增加, 降低了电子的平均自由程, 从而使电导率减小. 不同压强下 AZ31B 合金电导率计算结果与实验数据对比表明, 随着压强的增加, 电导率上升, 主要是因为载流子浓度升高, 晶格畸变减小以及缺陷和声子散射效应减弱.

为弥补 KG 公式在低温电导率计算的局限性, 采用了 Boltztrap2 软件中的 BTE 方法, 对镁及 AZ31B 合金在宽温范围内的电导率进行了计算. 结果如图 3(a) 所示, 在 300—900 K 宽温度范围内, BTE 模拟的单质镁的电导率很好地符合了实验测试. 在宽温范围内, BTE 方法计算的镁及 AZ31B 合金的电导率与 KG 公式和实验数据^[35–37]的计算结果对比, 最大误差不超过 20%.

尽管 BTE 方法计算固态金属电导率更为简便且高效, 但 Boltztrap2 直接输出的是 σ/τ , 其中 τ 为电子弛豫时间. 由于电子弛豫时间的计算极为复杂, 通常将其作为常数 (例如 $\tau = 1 \times 10^{-14}$ s) 来简化处理^[38,39]. 然而, 随着温度的升高, 热振动增强, 电子散射作用也随之增强, 因此电子弛豫时间会减小. 为了更合理地估算电子弛豫时间, 常采用实验值拟合的经验公式 $\tau = AT^{-r}$ 并外推到高温区. 参数 A 表示与散射相关内容的比例因子, 与电子结构和缺陷浓度密切相关. 参数 r 表示散射机制的温变指数, 受到不同的散射机制调控. 镁及 AZ31B 合金的电子弛豫时间拟合结果如表 1 所列. 根据不同压力下 AZ31B 合金的电子弛豫时间结果可知,

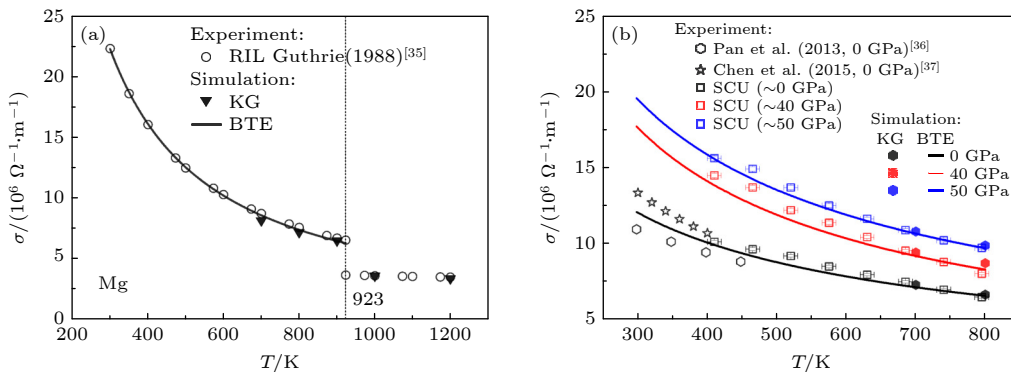


图 3 (a) 镁单质电导率计算结果与实验值对比图, 竖点线表示镁在常压条件下的熔化温度; (b) AZ31B 合金电导率计算结果与实验值对比图, 黑色 (红色、蓝色) 图例表示 0 GPa (40, 50 GPa) 的实验和计算结果

Fig. 3. (a) Comparison between the calculated electrical conductivity of magnesium single crystal and the experimental values, with the vertical dotted line indicating the melting temperature of magnesium under ambient pressure; (b) the comparison between the calculated electrical conductivity of AZ31B alloy and the experimental values, where the black (red, blue) legend represents the experimental and calculated results at 0 GPa (40, 50 GPa).

在 40 GPa 压力下, 电子弛豫时间较 0 GPa 压力下增大, 电导率相应升高, 原因在于加压导致晶格畸变减小, 电子弛豫时间和自由程增大. 40 GPa 与 50 GPa 下的电子弛豫时间接近, 但随着压力的增大, 电导率的提高主要源于电子结构的变化.

表 1 电子弛豫时间 τ (单位: 10^{-14} s) 随温度 T 变化的拟合公式 $\tau = AT^{-r}$

Table 1. Fitting formula for the electron relaxation time τ (unit: 10^{-14} s) as a function of temperature T is given by $\tau = AT^{-r}$.

材料	压强/GPa	参数 A	参数 r	R^2
Mg	0	1306.36	1.12	0.9999
AZ31B	0	52.54	0.58	0.9976
AZ31B	40	230.74	0.76	0.9953
AZ31B	50	182.05	0.73	0.9993

3.2 镁及 AZ31B 合金的热导率

镁及 AZ31B 合金的总热导率 (total thermal conductivity, TTC) 由电子热导率 (electronic thermal conductivity, ETC) 和晶格热导率 (lattice thermal conductivity, LTC) 组成. 电子热导率通过 KG 公式或 BTE 计算获得, 晶格热导率由 Slack 方程计算获得. 电导率和电子热导率二者之间近似满足维德曼-弗兰兹定律 ($L = \kappa_e/(\sigma T)$, L 为洛伦兹常数). 图 4 展示了镁单质和 AZ31B 合金的热导率计算结果. 如图 4(a) 所示, 对于固态镁单质, 电子热导率在总热导率中占主导地位, 晶格热导率的比例不足 10%. 对于液态金属镁, 由于晶格结构被破坏, 因此不再考虑晶格热导率组分, 直接将电子

热导率作为总热导率. 基于这一特性, 图中并未展示液态镁的热导率组分. 我们也注意到, 利用非平衡态的第一性原理分子动力学模拟, 获得室温下镁单质的电子热导率占总热导率的 98.4% [40]. 随着温度的升高, 镁的晶格热导率逐渐减小, 主要原因是温度上升促进了格波间相互作用的增强, 从而导致声子散射增加. 根据 Bloch-Grüneisen 公式 [41], 对于大多数简单金属, 高温 (室温及以上) 电阻率遵循 $\rho \propto T$ 的线性关系. 根据维德曼-弗兰兹定律 $\kappa_e = LT/\rho$, 电子热导率随温度变化趋于稳定.

图 5 展示了镁及 AZ31B 合金总热导率计算结果与实验数据 [42] 的对比. 总热导率 κ_{tot} 已考虑了通过 Slack 方程计算的晶格热导率. 对于液态金属镁, 由于晶格热导率较低, 忽略其晶格热导率后, 由 KG 公式计算的热导率与实验值的最大误差在 5% 以内. 对于高温下的固态镁, KG 公式和 BTE 方法计算的热导率结果接近, 但均高于实验值. 随着温度的降低, BTE 方法计算的镁热导率与实验值的差异略微增大, 但与实验值的最大误差始终在 20% 以内. 从图 5 可以看出, 镁单质的总热导率随温度升高而降低, AZ31B 合金的总热导率随温度升高而升高. 在纯镁的情况下, 缺陷较少, 因此缺陷对电子的散射较弱. 随着温度的升高, 晶格振动变得更加剧烈, 这强烈阻碍了电子和声子的运动, 因此在较高的温度范围内, 电子-声子和声子-声子散射占主导地位, 导致较低的热导率. 对于 AZ31B 合金, Al 作为掺杂元素被引入并作为散射源, 由于其浓度足够高, 使得电子与 Al 原子的散射作用远强

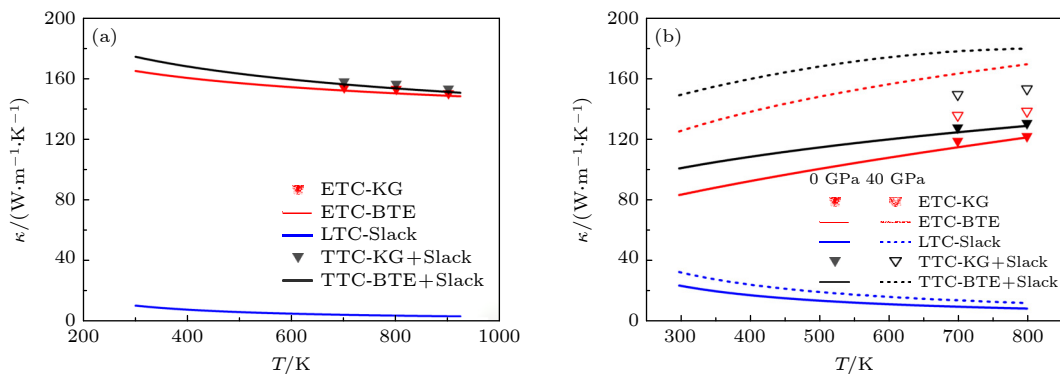


图 4 (a) 镁的热导率各分项贡献的组成; (b) AZ31B 合金的热导率各分项贡献的组成, 实线和实心 (虚线和空心) 图例表示 0 GPa (40 GPa) 的计算结果. ETC 表示电子热导率, LTC 表示晶格热导率, TTC 表示总热导率

Fig. 4. (a) Composition of various contributions to the thermal conductivity of magnesium; (b) the composition of different contributions to the thermal conductivity of AZ31B alloy, where solid lines and solid symbols (dashed lines and hollow symbols) represent the calculated results at 0 GPa (40 GPa). Here, ETC denotes the electronic thermal conductivity, LTC represents the lattice thermal conductivity, and TTC stands for the total thermal conductivity.

于其他散射机, 从而成为电子散射的主要来源. 电子的杂质散射通常是弹性的, 并且对所有电子来说基本一致, 这意味着由杂质引起的电阻与温度无关, 而电子热阻与温度成反比, 热导率随温度升高而增加^[43].

与纯镁相比, 铝元素的引入降低了 AZ31B 合金的总热导率. 如图 5(b) 所示, 在温度范围 300—400 K 内, SCU 测得的 AZ31B 合金热导率几乎保持不变, 根据计算结果, 可能是由于电子热导率的上升与晶格热导率的下降相互抵消. 在 400—500 K 温度范围内, SCU 测得的 AZ31B 热导率与 ATAC 和 Procast 实验数据的变化趋势不一致, 产生该现

象的主要原因是测量方法不同. BTE 方法模拟的热导率变化趋势则较为符合 ATAC 和 Procast 的实验数据. 在高压条件下, AZ31B 合金热导率的测量需借助冲击压缩实验, 实验具有较大难度. SCU 测得 AZ31B 合金在 40 GPa 压力下的热导率不确定度超过 20%, 且随温度变化表现出较大的波动性. 图 5(b) 中的红色虚线表示对实验数据的线性拟合. 在 0 GPa 条件下, KG 方法和 BTE 方法计算的 AZ31B 合金热导率结果接近, 但均高于实验值. 在 40 GPa 压力下, KG 方法和 BTE 方法的计算结果差异较大, BTE 方法计算的热导率较高, 对应的洛伦兹常数 L 值比 KG 方法大 0.47.

4 结 论

基于 KG 公式, 开发了电热导率计算程序 ProMe-TREX, 并利用该程序与 BTE 分别计算了镁及镁铝合金 AZ31B 在 300—1200 K 和 0—50 GPa 温压范围内的电导率和电子热导率. 同时, 使用 Slack 方程估算了晶格热导率. 通过与现有实验数据的对比发现, 计算结果的最大误差均不超过 20%, 验证了 KG 公式在金属电热导率计算中的可行性.

根据计算与实验结果分析, 升温导致镁及 AZ31B 合金的电导率下降; 镁的热导率随温度升高而减小, 而 AZ31B 合金的热导率则呈现随温度升高而增大的趋势. 加压作用使得 AZ31B 合金的电导率和热导率均有所增加. 然而, KG 公式在计算低无序系统时存在尺寸效应, 而 BTE 方法在计算金属电导率的弛豫时间时存在困难, 仍需进一步研究以解决这些挑战. 总体而言, 金属的电热导率理论计算是一项具有挑战性的任务. 基于 KG 公式的计算程序在研究高度无序系统的电导率和热导率方面具有重要意义, 尤其在高熵合金体系中, KG 公式的应用前景广阔.

数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在科学数据银行 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00128> 中访问获取.

感谢航天材料工艺性能检测和失效分析中心 (ATAC) 和四川大学 (SCU) 高能量密度物理及技术教育部重点实验室提供的实验技术支持.

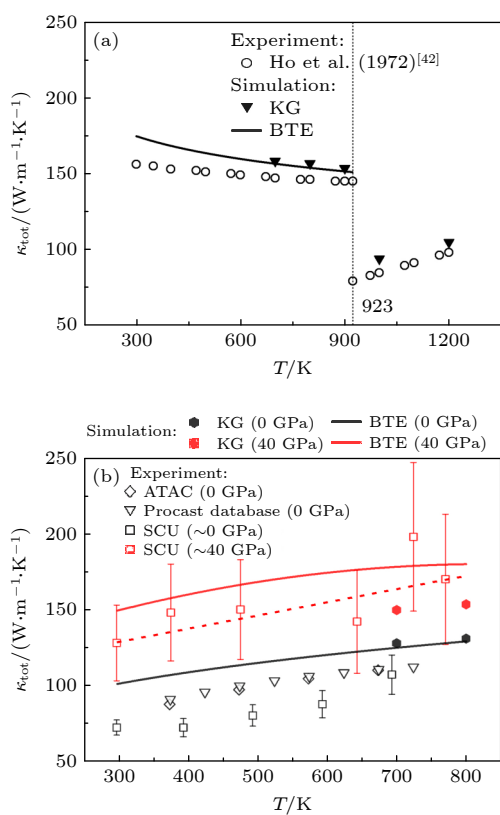


图 5 (a) 镁单质热导率计算结果与实验值对比图, 竖点线表示镁在常压条件下的熔化温度; (b) AZ31B 合金热导率计算结果与实验值对比图, 黑色 (红色) 图例表示 0 GPa (40 GPa) 的实验和计算结果, 红色虚线表示对 40 GPa 实验结果的线性拟合

Fig. 5. (a) A comparison between the calculated and experimental values of thermal conductivity for pure magnesium, with the vertical dotted line indicating the melting temperature of magnesium under ambient pressure; (b) a comparison between the calculated and experimental values of thermal conductivity for AZ31B alloy, where black (red) symbols represent the experimental and computational results at 0 GPa (40 GPa), and the red dashed line denotes the linear fit to the experimental data at 40 GPa.

附录A 实验方法

(a) 四川大学电导率实验测量: 电导率测试采用外加加热金刚石压腔 (BX90 型压机), 结合范德堡四电极法, 利用 Keithley 6200 系列电流源和 2182A 型纳伏表进行数据采集. 样品经切割、压制和激光打孔后装入金刚石压腔, 通过红宝石标压系统标定压力, 在 0—50 GPa 压力范围和 300—800 K 温度范围内循环测量电极电压以消除误差, 最终拟合得到电阻率与压力、温度的关系.

(b) 四川大学热导率实验测量: 热导率测试使用高精度飞秒激光时域热反射法 (TDTR) 系统, 结合 RT-1000 型高温热台和外加热金刚石对顶砧 (EHDAC) 装置. 样品表面抛光并镀铝膜后, 置于热台或 EHDAC 中, 在 0—40 GPa 压力范围和 297—800 K 温度范围内通过 TDTR 系统测量热反射信号, 结合 MATLAB 程序拟合数据, 获得不同温压条件下的热导率结果.

(c) 航天材料工艺性能检测和失效分析中心热导率测量: 利用实验测量热扩散率、比热容和密度, 计算 AZ31B 合金常压下 100—400 °C 的热导率. 热导率 = 热扩散率 × 比热容 × 密度.

参考文献

- [1] Wang A, Shen Y F, Bao H 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 037201 (in Chinese) [王奥, 盛宇飞, 鲍华 2024 物理学报 **73** 037201]
- [2] Ventura G, Perfetti M 2014 *Electrical and Thermal Conductivity* (Dordrecht: Springer Netherlands) pp131–168
- [3] Burger N, Laachachi A, Ferriol M, Lutz M, Toniazio V, Ruch D 2016 *Prog. Polym. Sci.* **61** 1
- [4] Reif-Acherman S 2011 *Revista Brasileira de Ensino de Física* **33** 4602
- [5] Demyanov G S, Knyazev D V, Levashov P R 2022 *Phys. Rev. E* **105** 035307
- [6] Vlček V, De Koker N, Steinle-Neumann G 2012 *Phys. Rev. B* **85** 184201
- [7] Naumov I I, Hemley R J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 156403
- [8] Matsuoka T, Shimizu K 2009 *Nature* **458** 186
- [9] Kietzmann A, Redmer R, Desjarlais M P, Mattsson T R 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 070401
- [10] Yang C, Li S H, Ying T, Bao H, Zeng X Q 2021 *Acta Metallurgica Sinica* **57** 375 (in Chinese) [崔洋, 李寿航, 应韬, 鲍华, 曾小勤 2021 金属学报 **57** 375]
- [11] Reif F 2009 *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (New York: McGraw-Hill) pp483–522
- [12] Bulusu A, Walker D 2008 *Superlattices Microstruct.* **44** 1
- [13] Migdal K, Zhakhovsky V, Yanilkin A, Petrov Y V, Inogamov N 2019 *Appl. Surf. Sci.* **478** 818
- [14] Calderin L, Karasiev V, Trickey S 2017 *Comput. Phys. Commun.* **221** 118
- [15] French M, Mattsson T R 2014 *Phys. Rev. B* **90** 165113
- [16] Kramer D A 2010 *Springer Handbook of Materials Data* (Cham: Springer International Publishing) pp151–159
- [17] Zhang Q, Fu J, Zhou J, Qi L, Li H 2024 *Chem. Eng. J.* **496** 154023
- [18] Xin W, Wang S, Yan Z 2025 *Mater. Today Commun.* **43** 111584
- [19] Madsen G K, Carrete J, Verstraete M J 2018 *Comput. Phys. Commun.* **231** 140
- [20] Slack G A 1973 *J. Phys. Chem. Solids* **34** 321
- [21] Moseley L, Lukes T 1978 *Am. J. Phys.* **46** 676
- [22] Knyazev D V, Levashov P R 2019 *Contrib. Plasma Phys.* **59** 345
- [23] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [24] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [26] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [27] Blöchl P 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [29] Kubo R, Yokota M, Nakajima S 1957 *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** 1203
- [30] Tian F, Lin D Y, Gao X, Zhao Y F, Song H F 2020 *J. Chem. Phys.* **153** 034101
- [31] Desjarlais M, Kress J, Collins L 2002 *Phys. Rev. E* **66** 025401
- [32] Choi G, Kim H S, Lee K, Park S H, Cha J, Chung I, Lee W B 2017 *J. Alloys Compd.* **727** 1237
- [33] Ahmad S, Mahanti S D 2010 *Phys. Rev. B* **81** 165203
- [34] Lang H N D, van Kempen H, Wyder P 1978 *J. Phys. F: Met. Phys.* **8** L39
- [35] Iida T, Guthrie R I L 1988 *The Physical Properties of Liquid Metals* (New York: Oxford Clarendon Press) pp266–253
- [36] Pan H, Pan F, Wang X, Peng J, Gou J, She J, Tang A 2013 *Int. J. Thermophys.* **34** 1336
- [37] Chen F, Huang Q, Jiang Z, Zhao J, Sun B, Li Y 2015 *Vacuum* **115** 80
- [38] Motta C, El-Mellouhi F, Sanvito S 2015 *Sci. Rep.* **5** 12746
- [39] Madsen G K, Singh D J 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 67
- [40] Yue S Y, Zhang X, Stackhouse S, Qin G, Di Napoli E, Hu M 2016 *Phys. Rev. B* **94** 075149
- [41] Blakemore J S 1985 *Solid State Physics* (Cambridge: Cambridge University Press) pp149–292
- [42] Ho C Y, Powell R W, Liley P E 1972 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1** 279
- [43] Ying T, Zheng M, Li Z, Qiao X 2014 *J. Alloys Compd.* **608** 19

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Electrical and thermal conductivity of Mg and typical Mg-Al alloys at high temperature and pressure*

CHEN Hao¹⁾ XU Yuanji¹⁾ XIAN Jiawei^{2)†} GAO Xingyu²⁾
TIAN Fuyang^{1)‡} SONG Haifeng²⁾

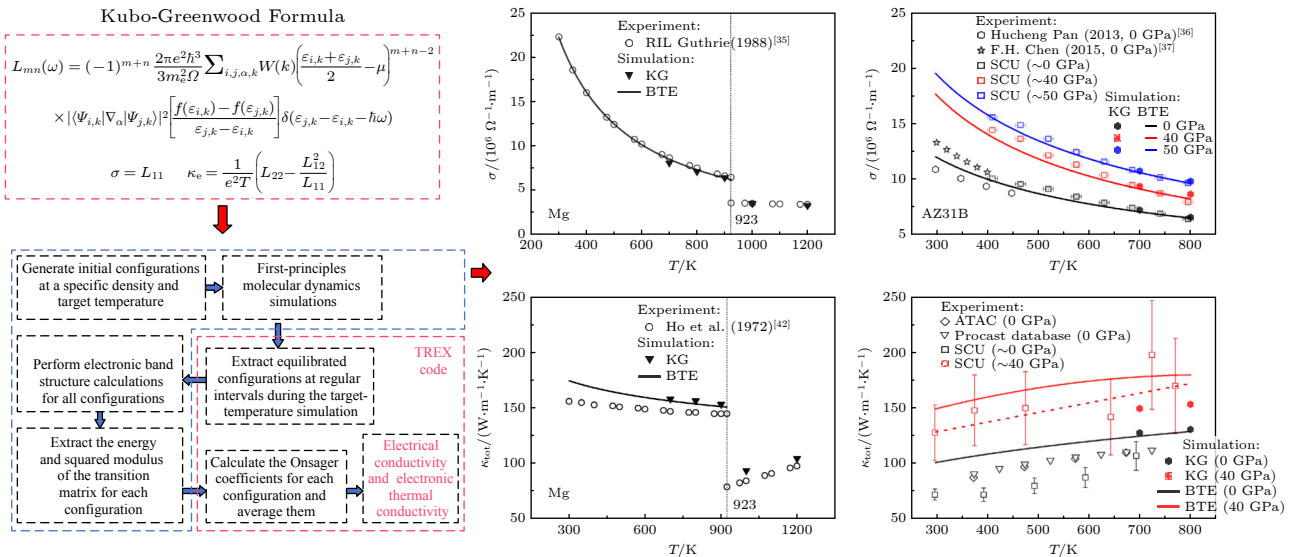
1) (Institute of Applied Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

2) (National Key Laboratory of Computational Physics, Institute of Applied Physics and
Computational Mathematics, Beijing 100088, China)

(Received 17 March 2025; revised manuscript received 18 May 2025)

Abstract

Metallic materials are widely used in the industrial field due to their excellent electrical transport properties and superior thermal dissipation performance. However, experimental measurements of electrical and thermal conductivity under high-temperature and high-pressure conditions are challenging and costly. This makes numerical simulation an efficient alternative solution. In this study, we develop a computational software named TREX (TRansport at EXtremes). It is based on the Kubo-Greenwood (KG) formula combined with first-principles molecular dynamics. This software is used to calculate electrical conductivity and electronic thermal conductivity. Using magnesium and magnesium-aluminum alloy AZ31B as research subjects, we systematically investigate their electrical and thermal transport properties. The temperature and pressure are in a range of 300–1200 K and 0–50 GPa, respectively. The method involves using first-principles molecular dynamics simulations to obtain equilibrium configurations of high-temperature disordered structures. Electrical conductivity and electronic thermal conductivity are calculated using the KG formula. Lattice thermal



* Project supported by the Funding of National Key Laboratory of Computational Physics and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52371174, 12204033).

† Corresponding author. E-mail: xian_jiawei@iapcm.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: fuyang@ustb.edu.cn

conductivity is determined by the Slack equation. To validate the reliability of our approach, we perform comparative calculations by using the Boltzmann transport equation. The research results are cross-verified with experimental data from Sichuan University and the Aerospace Materials Test and Analysis Center. The findings demonstrate that the maximum relative error between computational and experimental results is within 20%. This confirms the accuracy of our method. Additionally, we elucidate the variation patterns of electrical and thermal conductivity in magnesium and AZ31B alloy with temperature and pressure. These patterns include the reduction in electrical conductivity due to aluminum doping, the significant enhancement of conductivity under high pressure, and the unique temperature-induced thermal conductivity enhancement in AZ31B alloy. The TREX program developed in this study and the established performance dataset provide essential tools and data support. They are useful for research on electrical and thermal transport mechanisms in metallic materials under extreme conditions, and also for engineering applications. All the data presented in this paper are openly available at <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00128>.

Keywords: Kubo-Greenwood, magnesium and AZ31B alloy, electrical conductivity, thermal conductivity

PACS: 71.15.Mb, 72.15.Eb

DOI: [10.7498/aps.74.20250352](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250352)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250352](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250352)



高温高压下镁及典型镁铝合金的电热导率

陈浩 徐远骥 咸家伟 高兴誉 田付阳 宋海峰

Electrical and thermal conductivity of Mg and typical Mg–Al alloys at high temperature and pressure

CHEN Hao XU Yuanji XIAN Jiawei GAO Xingyu TIAN Fuyang SONG Haifeng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 127102 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250352

CSTR: 32037.14.aps.74.20250352

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250352>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

单层 Cu_2X 的热电性质

Thermoelectric properties of monolayer Cu_2X

物理学报. 2023, 72(8): 086301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222015>

GaN薄膜的热导率模型研究

Thermal conductivity modeling of GaN films

物理学报. 2021, 70(4): 045101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201611>

导热高分子聚合物研究进展

Research progress of polymers with high thermal conductivity

物理学报. 2022, 71(2): 023601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211876>

金刚石/环氧树脂复合物热导率的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of diamond/epoxy resin composites

物理学报. 2023, 72(16): 168102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222270>

太赫兹时域光谱技术研究S掺杂GaSe晶体的电导率特性

Conductivity in sulfur doped gallium selenide crystals measured by terahertz time-domain spectroscopy

物理学报. 2023, 72(4): 047801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221548>

离子辐照对磷烯热导率的影响及其机制分析

Effect of ion irradiation on thermal conductivity of phosphorene and underlying mechanism

物理学报. 2022, 71(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211857>