

## АКУСТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ: ПЕРЕХОД ОТ ОБЪЕМНЫХ МАТЕРИАЛОВ К НАНОСТРУКТУРАМ

*Денис НИКА*

*Кафедра теоретической физики*

*Лаборатория «Физика и инженерия наноматериалов и синергетика» им. Е. Показилова.*

În acest articol autorul prezintă o descriere succintă a conceptului de inginerie fononică în structurile nanodimensionale. Acest concept constă în dirijarea orientată a spectrului energetic fononic al nanostructurilor pentru schimbarea conductibilității lor electronice sau termice. De asemenea, este descrisă o abordare teoretică pentru modelarea conductibilității termice la nivel „nano”. O atenție deosebită în contextul conductibilității termice a structurilor nanodimensionale este acordată rolului dispersiei fononilor pe suprafață.

In the paper the author presents brief description of the nanoscale *phonon engineering* concept, i.e. concept of a tuning the phonon energy spectrum in order to change the ability of nanostructures to conduct heat or electric current. He also reviews a theoretical approach for thermal conductivity modeling at nanoscale. A special attention is given to the role of phonon boundary scattering on the thermal conductivity of nanostructures.

### Введение

Тепловой транспорт в наноразмерных структурах широко исследуется по всему миру [1-8]. Одновременно ведется теоретический и экспериментальный поиск как новых типов наноразмерных структур с высокой теплопроводностью [1-2] для применений в микро- и нанoeлектронике в качестве эффективных теплоотводящих материалов, так и с низкой теплопроводностью для термоэлектрических применений [3-8]. Коэффициент термоэлектрической добротности “figure of merit”  $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_{ph} + \kappa_{el})$  содержит в знаменателе решеточную и электронную теплопроводность ( $\kappa_{ph}$  и  $\kappa_{el}$  соответственно), поэтому уменьшение теплопроводности при условии сохранения хороших электропроводящих свойств (электропроводности  $\sigma$  и коэффициента Зеебека  $S$ ) позволяет повысить  $ZT$  в широком диапазоне температур  $T$ .

Объемный кремний является плохим термоэлектрическим материалом с  $ZT \sim 0,001$  при комнатной температуре [9]. В то же самое время кремниевые нанонити с диаметром в несколько десятков нанометров в настоящее время рассматриваются перспективными для термоэлектрических применений [5-7]. В недавно опубликованных экспериментальных работах [6-7] показано, что в ультратонких кремниевых нанонитях и сверхрешетках из нанонитей с неровными (шероховатыми) краями можно достичь  $ZT \sim 0,3 - 0,6$  при комнатной температуре благодаря пятидесятикратному падению решеточной теплопроводности. Уменьшение решеточной теплопроводности в этих структурах происходит за счет модификации энергетического спектра фононов (по сравнению с объемным случаем) и сильного рассеяния фононов на поверхности нанонитей.

### Фононы в объемных полупроводниковых материалах

В умеренно-легированных объемных полупроводниковых материалах основными переносчиками тепла являются кванты колебаний кристаллической решетки – фононы. Фононная (решеточная) теплопроводность определяется как [10]:

$$\kappa = \sum_j C_j(\omega) v_j^2(\omega) \tau_j(\omega) d\omega, \quad (1)$$

где  $j$  обозначает поляризацию фононной ветви,  $v_j = d\omega_j / dq$  – это групповая скорость ветви  $j$ ,  $\tau_j$  – это полное время рассеяния фонона и  $C_j$  – теплоемкость ветви  $j$ . В объемных полупроводниках акустические фононы могут быть трех поляризаций: одной поперечной (LA) и двух продольных (TA), а  $v_j$  обычно заменяют средней продольной или поперечной скоростью звука. Важной величиной, опреде-

ляющей решеточную теплопроводность, является полное время рассеяния фонона  $\tau_j$ , связанное со средней длиной свободного пробега (СДСП) фонона формулой  $\Lambda_j = \tau_j v_j$ . В приближении времени релаксации различные механизмы, ограничивающие  $\Lambda_j$ , являются аддитивными. В объемных полупроводниках к таким механизмам обычно относится рассеяние фононов на фононах, на несовершенствах кристаллической решетки (вакансии, точечные дефекты, дислокации) и электронах проводимости [10-11]. При низких температурах фононы слабо рассеиваются другими фононами и доминирующим является рассеяние на дефектах или электронах. Рост температуры усиливает фонон-фононное рассеяние, которое при высоких температурах становится основным механизмом, ограничивающим  $\Lambda_j$  и  $\kappa$ .

### Фононы в наноразмерных структурах

В наноразмерных структурах появляется дополнительное рассеяние фононов – на поверхности наноструктуры. Это рассеяние обычно рассчитывают, используя следующую формулу [10]:

$$\frac{1}{\tau_{B,j}} = \frac{v_j}{D} \frac{1-p}{1+p}, \quad (2)$$

где  $D$  – размер наноструктуры (толщина), а  $p$  – параметр, отвечающий за силу рассеяния на поверхности. Когда  $D > \Lambda_j$ , поверхностное рассеяние является слабым по сравнению с другими видами рассеяния и фононы в наноструктуре ведут себя подобно фононам в объемном материале. Принципиально другая ситуация возникает, когда  $D < \Lambda_j$ . В этом случае поверхностное рассеяние фононов становится важным механизмом рассеяния и тепловые свойства наноструктуры начинают сильно зависеть от  $D$  и качества поверхности. Более того, в наноструктурах с  $D$  в несколько десятков нанометров начинает проявляться конфайнмент акустических фононов, благодаря чему фононные ветви квантуются и происходит сильная модификация фононного энергетического спектра [12-15]. Ввиду отражения от внешних поверхностей структуры фононные моды гибридизируются и перестают быть чисто продольными или чисто поперечными, а групповые скорости фононов уменьшаются по сравнению с объемными материалами.

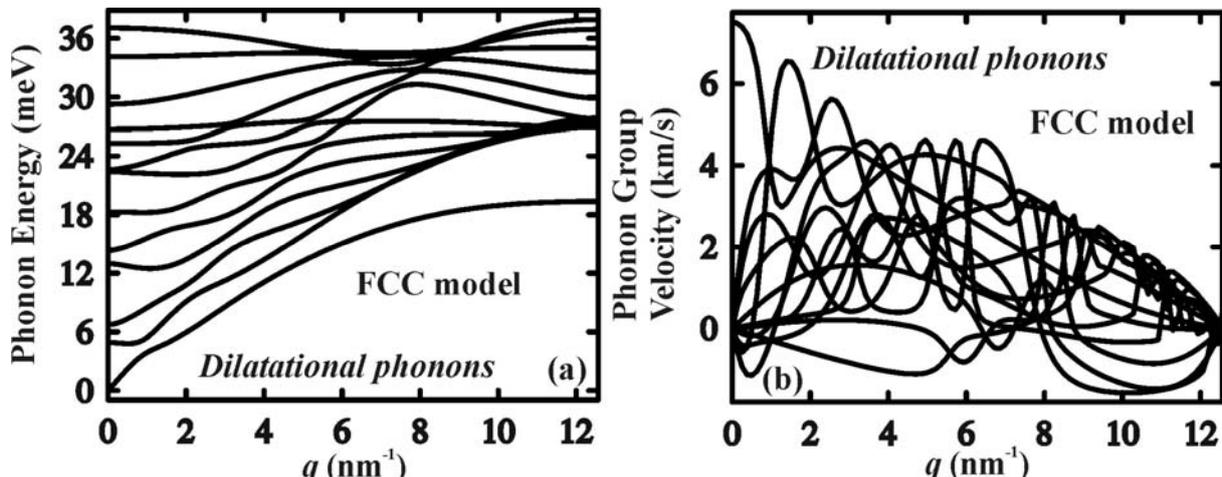


Рис.1. Зависимость энергии (а) и групповых скоростей (б) акустических фононов от волнового числа в кремниевом слое толщиной в 3,36 нм.

На рис.1 проиллюстрировано квантование фононного спектра и уменьшение групповой скорости в кремниевом слое толщиной в 3,36 нм. Дисперсии энергии фононов, представленные на рис.1, получены в рамках динамической „Face-centered cubic cell” модели колебаний кристаллической решетки [8,14]. Как явствует из рисунка 1(б), групповые скорости всех фононных мод меньше, чем продольная скорость звука в объемном кремнии  $v_l = 8,44$  км/с и практически для всех значений  $q$  они меньше, чем поперечная скорость звука  $v_t = 5,84$  км/с. Отметим, что энергии и групповые скорости фононов в нано-

структурах сильно зависят от фононной моды ( $s, q$ ), где  $s$  обозначает номер фононной ветви, а  $q$  – это фононный волновой вектор. Зависимость энергии фонона от волнового вектора имеет выраженный нелинейный характер, поэтому в наноструктурах замена реального закона дисперсии линейной зависимостью от  $q$  лишена физического смысла.

Теплопроводность квази-2D и 1D наноструктур  $\kappa_{2D}$  и  $\kappa_{1D}$ , выведенная с учетом плотности фононных состояний, имеет вид [8,14]:

$$\kappa_{2D} = \frac{1}{4\pi k_B T^2 d} \sum_{\alpha,s} \int_0^{q_{\max}} (\hbar\omega_s^\alpha(q) v_s^\alpha(\omega(q)))^2 \tau_{s,tot}^\alpha(\omega(q)) \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_s^\alpha(q)}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_s^\alpha(q)}{k_B T}\right) - 1\right)^2} q dq, \quad (3)$$

$$\kappa_{1D} = \frac{1}{2\pi k_B T^2 d_1 d_2} \sum_{\alpha,s} \int_0^{q_{\max}} (\hbar\omega_s^\alpha(q) v_s^\alpha(\omega(q)))^2 \tau_{s,tot}^\alpha(\omega(q)) \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_s^\alpha(q)}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_s^\alpha(q)}{k_B T}\right) - 1\right)^2} dq, \quad (4)$$

где  $k_B$  – это постоянная Больцмана,  $d$  – толщина нанослоя,  $d_1$  и  $d_2$  – размеры поперечного сечения нанонити,  $\tau_{s,tot}^\alpha$  – полное время рассеяния фонона,  $\alpha$  – поляризация фононной ветви в нанослое или нанонити. Полное время рассеяния фонона определяется формулой:

$$1/\tau_{tot,s}(q) = 1/\tau_{U,s}(q) + 1/\tau_{imp,s}(q) + 1/\tau_{B,s}(q). \quad (5)$$

В формуле (5)  $\tau_{U,s}$  – это время рассеяния в трехфононных Umklapp-процессах [16-17],  $\tau_{imp,s}$  – это время рассеяния на примесях [16-17]:

$$\frac{1}{\tau_{U,s}(q)} = B(\omega_s(q))^2 T \exp(-C/T), \quad (6)$$

$$\frac{1}{\tau_{imp,s}(q)} = A(\omega_s(q))^4. \quad (7)$$

Константы  $A, B$  и  $C$  обычно определяются из сравнения с экспериментальными данными [17]. Время поверхностного рассеяния фононов  $\tau_{B,s}$  в случае нанослоя обычно модулируется формулой (2), а в случае прямоугольной нанонити имеет вид [8]:

$$\frac{1}{\tau_{B,s}(q_z)} = \frac{1-p}{1+p} \frac{|v_s(q_z)|}{2} \left( \frac{1}{d_x} + \frac{1}{d_y} \right). \quad (8)$$

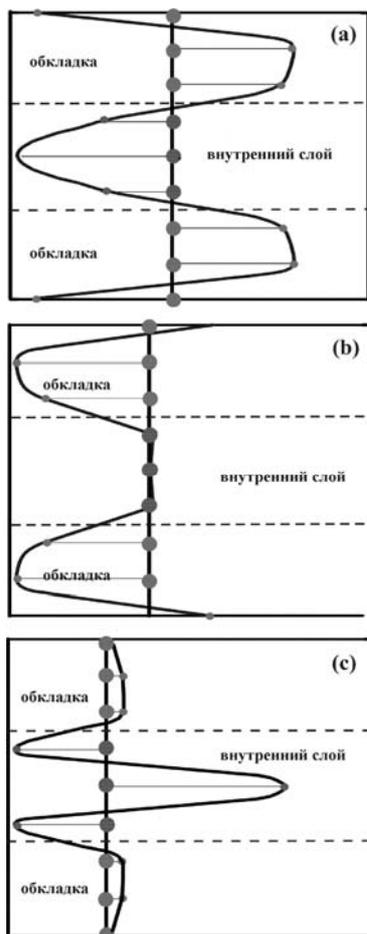
Учет в наноструктурах только Umklapp-рассеяния ( $\tau_{tot,s} = \tau_{U,s}$ ) ведет к расходимости интеграла теплопроводности (3-4) в 1D или 2D. Физически это связано с ослаблением Umklapp-рассеяния фононных мод при уменьшении их энергии. В результате, средняя длина свободного пробега длинноволнового фонона бесконечно возрастает. Такого эффекта нет в объемном случае (3D), так как уменьшение трехмерной плотности состояний в 3D компенсирует увеличение СДСП фонона при уменьшении его энергии. Для устранения расходимости в формулах (4-5) при расчете теплопроводности в наноструктурах необходимо либо включать дополнительные механизмы рассеяния длинноволновых фононов (такие, как, например, рассеяние на поверхности наноструктуры [18]), либо учитывать рассеяния фононов в многофононных Normal или Umklapp-процессах [19].

### Фононная инженерия: результаты и перспективы

Концепция фононной инженерии [12] в наноструктурах заключается в целенаправленном изменении их электропроводящих и теплопроводящих свойств путем изменения их фононных свойств. Однородные

слои и нанонити позволяют осуществлять инженерии фононов за счёт изменения размеров структуры или качества внешних поверхностей. Композитные многослойные структуры, составленные из слоев с различными фононными свойствами, с этой точки зрения выглядят более перспективными. В таких структурах возникают общие гибридные фононные моды, которые могут проявлять как фононные свойства отдельных слоев, так и свойства, усредненные между фононными свойствами различных слоев. Меняя как толщины, так и материал входящих слоев, можно достигать различной степени гибридизации фононных мод и тем самым в широком диапазоне менять теплопроводящие свойства. Теоретическое развитие концепции фононной инженерии в многослойных плоских гетероструктурах и гетеронанонитях представлено в цикле работ [12-15], выполненных физиками-теоретиками Молдавского государственного университета в партнерстве с экспериментаторами из Калифорнийского университета Риверсайд (США). В этих работах продемонстрировано, что в трехслойных плоских гетероструктурах и нанонитях с обкладкой фононные моды подразделяются на три класса: *моды внутреннего канала* (канальные моды (КМ)), *обкладочные моды* (ОМ) и *общие гетероструктурные моды* (ГМ). Колебания атомов в КМ происходят в основном во внутреннем канале структуры, а атомы обкладок остаются практически неподвижными. В ОМ, наоборот, колеблются, в основном, атомы обкладок. В ГМ колеблются и атомы внутреннего канала, и атомы обкладок. На рис.2 показаны колебания всех трех видов на примере трехслойной структуры Si/Ge/Si с толщинами слоев 2,99 нм/ 5,09 нм/ 2,99 нм.

Перераспределение смещений атомов между слоями приводит к подавлению эффекта электрон-фононного взаимодействия и соответствующему увеличению подвижности электрона в ультратонких кремниевых нанослоях и нанонитях с обкладками из материала с другой скоростью звука [20-21]. На рис.3 показана зависимость отношения подвижности электрона в кремниевом слое толщиной в 2 нм,



**Рис.2.** Смещения атомов в канальной моде (а), обкладочной моде (б) и общей моде (с).

покрытого обкладками из алмаза с толщинами 1 – 15 нм к подвижности кремниевого слоя без обкладки. Покрытие кремния алмазной обкладкой с толщиной в 15 нм увеличивает подвижность электрона в 2 раза при  $T \sim 300$  К и в 10 раз при  $T \sim 20$  К. Аналогичный эффект предсказан для кремниевых нанонитей с диаметром в 4 нм, покрытых алмазной оболочкой [21].

Другим перспективным применением концепции фононной инженерии является оптимизация теплового транспорта на наноуровне. Целенаправленно меняя фононные спектры, плотности и групповые скорости фононов, можно увеличивать или уменьшать фононную теплопроводность. На рис.4 показана температурная зависимость теплового потока, рассчитанного на единицу температурного градиента и на толщины гетероструктуры, в кремниевом нанослое толщиной 4,88 нм и в трехслойных гетероструктурах с внутренним каналом из кремния и обкладками из германия, алмаза и пластика. Материал обкладок влияет на тепловой поток в структуре: обкладки с меньшей, чем в кремнии, скоростью звука уменьшают на 15–20 % тепловой поток, в то время как обкладки с большей скоростью звука в 2,5–3 раза увеличивают его.

Качество интерфейсов наноструктуры с  $D \ll \Lambda_j$  сильно влияет на тепловой транспорт. Увеличение шероховатости поверхности усиливает поверхностное рассеяние фононов и уменьшает теплопроводность.

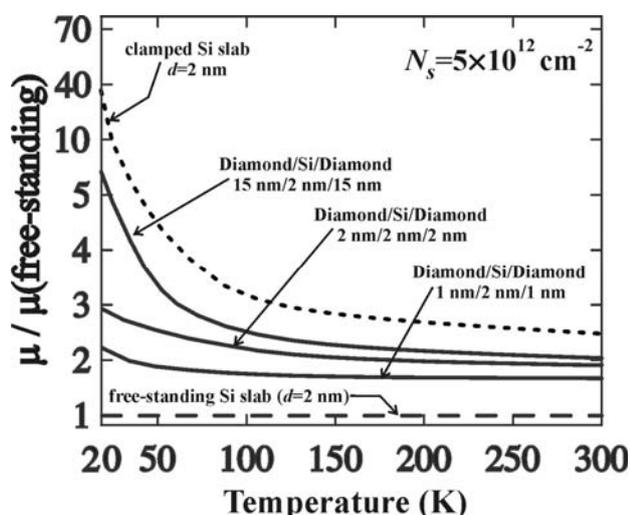


Рис.3. Эффект увеличения подвижности электрона в кремниевом наноканале, покрытом алмазной обкладкой.

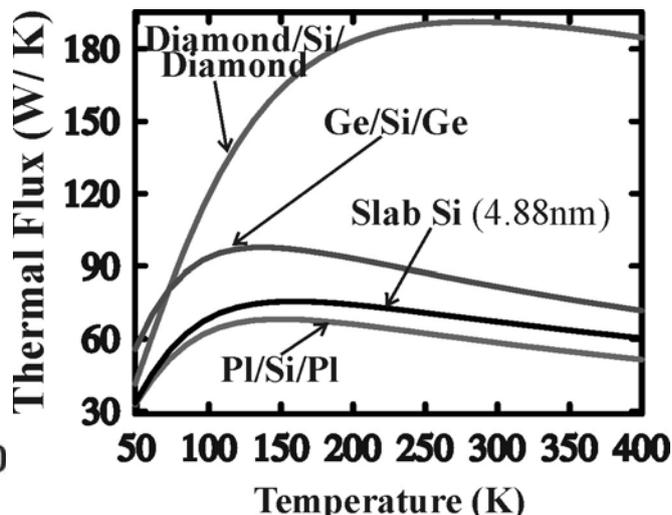


Рис.4. Инженерия фононных потоков в трехслойных гетероструктурах с кремниевым каналом.

На рис. 5 показаны зависимости теплопроводности от температуры в прямоугольной кремниевой нанонити с поперечным сечением  $4,2\text{nm} \times 4,2\text{nm}$  для разных значений параметра поверхностного рассеяния  $p$ . Параметр  $p$  может принимать значения от 0 (предельно плохая поверхность, полное рассеяние фонона) до 1 (идеальная поверхность, нет рассеяния фонона). Как явствует из рис.5, теплопроводность в нанонити с достаточно хорошим качеством поверхности ( $p = 0,9$ ) примерно в 10 раз меньше, чем теплопроводность объемного кремния  $\kappa = 145 \text{ W/mK}$  при  $T = 300\text{K}$ . Ухудшая качество поверхности и увеличивая поверхностное рассеяние фононов, можно еще в 5 раз уменьшить значение теплопроводности до  $2 \text{ W/mK}$ , что примерно в 70 раз меньше, чем в объемном кремнии. Представленные на рис.5 результаты находятся в качественном согласии с экспериментально полученным падением теплопроводности в массивах из шероховатых нанонитей [7].

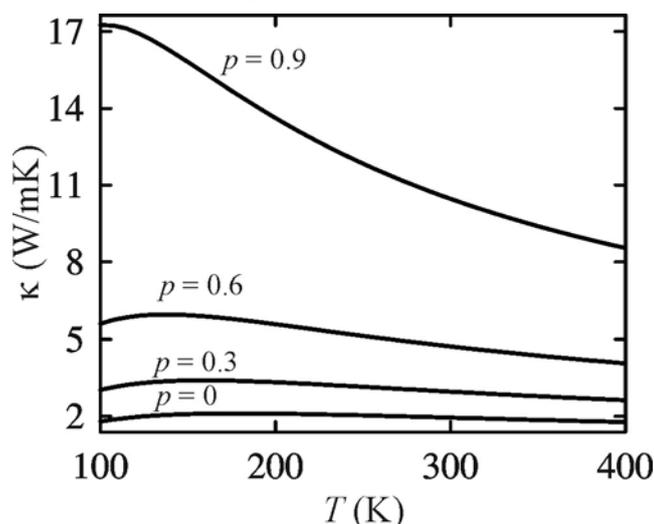


Рис.5. Влияние шероховатости поверхности на теплопроводность кремниевой нанонити с поперечным сечением в  $4,2\text{nm} \times 4,2\text{nm}$ .

### Выводы

Представлено краткое описание основных свойств акустических фононов в объемных материалах и наноструктурах. Проанализирована модификация фононных свойств при переходе от объемных материалов к наноматериалам и описан теоретический подход, широко применяемых для моделиро-

вания теплопроводности в наноструктурах. Особое внимание уделено концепции фононной инженерии и полученным на ее базе результатам по улучшению электропроводящих и теплопроводящих свойств наноструктур.

**Литература:**

1. Ghosh S., Bao W., Nika D.L., Subrina S., Pokatilov E.P., Lau C. N. and Balandin A.A. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene // *Nature Mater.*, 2010, vol.9, p.555.
2. Balandin A.A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials // *Nature Mater.*, 2011, vol.10, p.569.
3. Balandin A. and Wang K. L. Effect of phonon confinement on the thermoelectric figure of merit of quantum wells // *J. Appl. Phys.*, 1998, vol.84, p.6149.
4. Borca-Tasciuc T., Achimov D., Liu W. L., Chen G., Ren H.-W., Lin C.-H. and Pei S. S. Thermal conductivity of InAs/AlSb superlattices // *Microscale Thermophys. Eng.*, 2001, vol.5, p.225.
5. Li D., Wu Y., Kim P., Shi L., Yang P. and Majumdar A. Thermal conductivity of individual silicon nanowires // *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol.83, p.2934.
6. Boukai A.I. et. al. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials // *Nature.*, 2007, vol.451, p.168.
7. Hochbaum A. I. et. al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires // *Nature*, 2008, vol.451, p.163.
8. Nika D.L. et. al. Reduction of lattice thermal conductivity in one-dimensional quantum-dot superlattices due to phonon filtering // *Phys. Rev. B.*, 2011, vol. 84, p.165415.
9. Weber L. and Gmelin E. Transport properties of silicon // *Appl. Phys. A.*, 1991, vol.53, p.136.
10. Ziman J. M. *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids.* - New York: Oxford University Press, 2001.
11. Callaway J. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures // *Phys. Rev.*, 1959, vol.113, p.1046.
12. Balandin A.A., Pokatilov E.P., Nika D.L. Phonon engineering in hetero- and nanostructures // *J. Nanoelect. Optoelect.*, 2007, vol.2, p.140.
13. Pokatilov E.P., Nika D.L., Balandin A.A. Acoustic-phonon propagation in rectangular semiconductor nanowires with elastically dissimilar barriers // *Phys. Rev. B.*, 2005, vol.72, p.113311.
14. Nika D.L., Zencenco N.D., Pokatilov E.P. Engineering of Thermal Fluxes in Phonon Mismatched Heterostructures // *J. Nanoelect. Optoelect.*, 2009, vol.4, p.180.
15. Pokatilov E.P., Nika D.L., Balandin A. A. Acoustic phonon engineering in coated cylindrical nanowires // *Superlatt. Microstruct.*, 2005, vol.38, p.168.
16. Klemens P.G. *Thermal Conductivity and Lattice Vibrational Modes* // *Solid State Physics.*, 1958, vol.7, p.1.
17. Mingo N. Calculation of Si nanowires thermal conductivity using complete phonon dispersion relations // *Phys. Rev. B*, 2003, vol.68, p.113308.
18. Nika D.L., Pokatilov E.P., Askerov A.S. and Balandin A.A. Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering // *Phys. Rev. B.*, 2009, vol.79, p.155413.
19. Singh D., Murthy J. Y. and Fisher T.S. On the accuracy of classical and long wavelength approximations for phonon transport in graphene // *J. Appl. Phys.*, 2011, vol.110, p.113510.
20. Nika D.L., Pokatilov E.P., Balandin A.A. Phonon-engineered mobility enhancement in the acoustically mismatched silicon/diamond transistor channels // *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol.93, p.173111.
21. Fonoberov V.A. and Balandin A.A. Giant enhancement of the carrier mobility in silicon nanowires with diamond coatings // *Nano Letters.*, 2006, vol.6, p.2442.

*Автор выражает благодарность Академии наук Молдовы за финансовую поддержку проведенных исследований в рамках институционального проекта 11.817.03.10F.*

*Prezentat la 22.12.2011*