

## ПАДЕНИЕ ФОНОННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В СЕГМЕНТИРОВАННЫХ Si/Ge НАНОНИТЯХ

Калина ИСАКОВА

Молдавский государственный университет

Выполнены теоретические исследования фононного теплового потока в Si/Ge сегментированных нанонитях. Энергетический спектр фононов был рассчитан в рамках модели молекулярной динамики колебаний решетки "face-centered cubic cell". Решеточная теплопроводность была рассчитана с помощью транспортного уравнения Больмана. Рост локализации фононов, обусловленный перестройкой энергетического спектра, приводит к существенному падению решеточной теплопроводности в сегментированных нанонитях по сравнению с обычными нанонитями. Этот эффект связан с исключением из теплового транспорта захваченных фононных мод. Как следствие, прогнозируется падение фононного теплового потока в широком диапазоне температур для сегментированных нанонитей. Полученные результаты показывают, что сегментированные нанонити являются перспективными для термоэлектрических применений.

**Ключевые слова:** фононы, сегментированные нанонити, кремний, теплопроводность.

### CĂDEREA TERMOCONDUCTIBILITĂȚII FONONICE ÎN NANOFIRELE SEGMENTATE Si/Ge

A fost cercetat teoretic fluxul termic în nanofire omogene din siliciu și nanofire segmentate Si/Ge. Spectrul energetic al fononilor a fost calculat în cadrul modelului molecular-dinamic al oscilațiilor rețelei cristaline „face-centered cubic cell”. Conductibilitatea termică de rețea a fost calculată prin soluționarea ecuației Boltzman de transport. Localizarea intensă a fononilor condiționată de redistribuirea spectrului energetic duce la diminuarea esențială a conductibilității termice de rețea în nanofire segmentate în comparație cu nanofirele omogene. Acest efect este legat cu excluderea modelor captate în segmentele nanofirului din transportul de căldură. Drept consecință, scăderea fluxului termic fononic în diapazonul larg de temperaturi este prezis pentru nanofirele Si/Ge segmentate. Rezultatele obținute atestă că nanofirele segmentate sunt de perspectivă pentru aplicații termoelectrice.

**Cuvinte-cheie:** fononi, nanofire segmentate, siliciu, conductibilitate termică.

### REDUCTION OF PHONON THERMAL CONDUCTIVITY IN Si/Ge NANOWIRES

In this work phonon heat flux in Si and Si/Ge segmented nanowires has been theoretically investigated. The phonon energy spectra were calculated in the framework of the face-centered cubic cell model of the lattice dynamics. The phonon thermal conductivity was calculated using Boltzmann transport equation. Increasing of phonon localization due to energy spectra redistribution results in suppression of the phonon thermal flux in these nanowires as compared to the generic nanowires. As a result the drop of the phonon thermal conductivity in the large temperature range is predicted for Si/Ge segmented nanowires. These results indicate that segmented nanowires are perspective candidates for thermoelectric applications.

**Keywords:** phonons, segmented nanowires, silicon, thermal conductivity.

### Введение

Процессы переноса тепла в наноразмерных структурах привлекают значительное внимание [1-5]. Наноструктурные материалы с высокой теплопроводностью могут быть использованы как тепловые распределители и интерконнекторы [5-7] для отвода тепла от наносетей. Материалы с низкой теплопроводностью и высокой электропроводностью являются многообещающими для термоэлектрических применений, так как добротность термоэлектрического преобразования  $ZT$  зависит от электропроводности в числителе и решеточной теплопроводности в знаменателе:  $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_{ph} + \kappa_{el})$ , где  $S$  – это коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – электропроводность,  $T$  – абсолютная температура,  $\kappa_{ph}$  и  $\kappa_{el}$  – фононная и электронная теплопроводности, соответственно. Акустические фононы вносят основной вклад в решеточную теплопроводность благодаря их высокой групповой скорости и низкой энергии при высокой заселенности.

Пространственный конфайнмент акустических фононов в наноструктурах существенно меняет энергетический спектр фононов и плотность фононных состояний в сравнении с объемным материалом, что приводит к уменьшению групповых скоростей фононов [8-12]. Модификации фононных свойств

наноматериала и увеличение рассеяния фононов на границе обеспечивают более низкие значения решеточной теплопроводности в сравнении с объемными аналогами [8,9,11]. Теоретически и экспериментально было показано, что решеточная теплопроводность в различных кремниевых наноструктурах в два раза ниже, чем в объемном кремнии при комнатной температуре (КТ) [4, 13-15].

Несмотря на то, что объемный кремний – плохой термоэлектрик при КТ с  $ZT \sim 0.01$  [16], тонкие Si нанонити и сегментированные Si/Ge считаются многообещающими термоэлектриками [4, 17-19]. Экспериментально было показано, что хорошая электропроводность, как в допированном объемном Si, и низкая теплопроводность в Si нанонитях и в Si нанонитях с шершавой поверхностью [18] приводит к повышению значений  $ZT \sim 0.3 - 0.6$  при КТ [17]. Эти экспериментальные результаты стимулируют теоретическое изучение в поисках одномерных кремниевых наноструктурных материалов с ультранизкой теплопроводностью.

В нашем исследовании показано, что в сегментированной Si/Ge нанонити, благодаря перераспределению энергетического спектра фононов, может быть достигнуто 2-4-кратное уменьшение решеточной теплопроводности в сравнении с обычными нанонитями. Расчет фононных спектров сегментированных и обычных нанонитей проводился в рамках модели кубической гранецентрированной решетки [4]. В рамках данного теоретического приближения было показано падение решеточной теплопроводности в сегментированных нанонитях в широком диапазоне температур – от 100 К до 400 К.

### Теоретическая модель

Множество теоретических исследований фононных свойств были выполнены в рамках континуального приближения. Это приближение приемлемо для анализа длинноволновых фононов и может быть применено для исследования электрон-фононного взаимодействия [20-22] или низкотемпературной теплопроводности в наноструктурах, когда заселены только низкочастотные длинноволновые фононные моды [23]. Однако континуальное приближение завышает теплопроводность для температур свыше 100 К в сравнении с моделями динамики решетки из-за крутого наклона фононных дисперсионных кривых высокочастотных мод [24]. Различные модели молекулярной динамики и динамики решетки [2-3, 24-26] позволяют более точно описывать тепловой транспорт и теплопроводность и хорошо согласуются с экспериментом.

Схематическое изображение исследуемых структур представлено на рис.1. В расчетах внешние поверхности наноструктуры считались свободными [4, 9, 10]. Оси X и Y декартовых координат лежат в плоскости поперечного сечения нити и параллельны ее сторонам, в то время как ось Z направлена вдоль оси структуры (см. рис.1). Обычная и сегментированная нити бесконечны вдоль оси Z. Начало координат находится в центре поперечного среза нанонити. Трансляционный элемент сегментированной нанонити состоит из двух частей с размерами  $d_x \times d_y \times l$  и  $d_x \times d_y \times l$ , соответственно. Общая длина периода сегментированной нанонити равна  $L = 2 \cdot l$ . Размеры сторон нанонити обозначены как  $d_x$  и  $d_y$ .

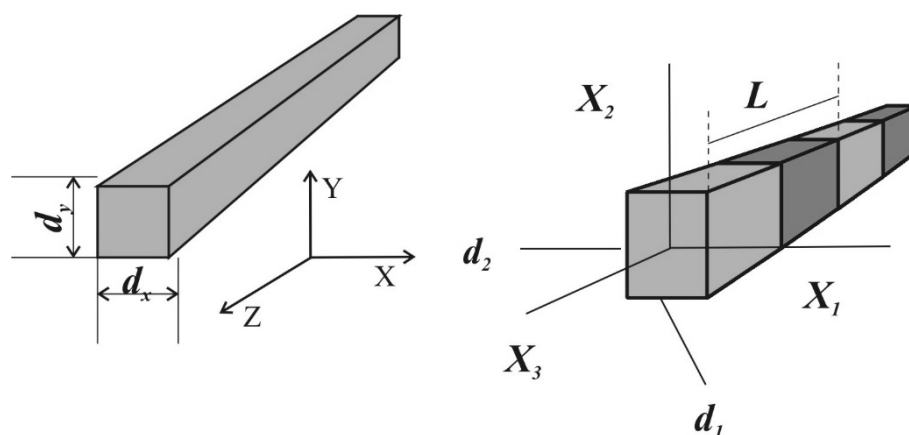


Рис.1. Схематическое изображение гладкой (слева) и сегментированной (справа) нанонитей.

Реальная кристаллическая решетка кремния состоит из двух гранецентрированных подрешеток, сдвинутых одна относительно другой на  $\frac{1}{4}$  главной диагонали. При расчете энергетического спектра

фононов нами была использована модель гранецентрированной решетки. Считается, что в её рамках мы имеем только одну подрешетку с удвоенной массой атомов в узлах (см. рис.2). Это приближение позволяет учесть только акустические колебания решетки. Использование этого приближения оправдано, так как в кремнии основной вклад в решеточную теплопроводность вносят акустические фононы.

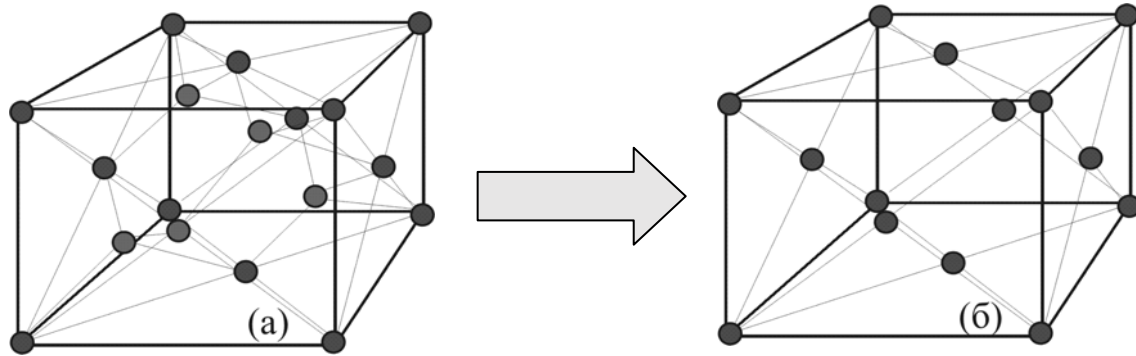


Рис.2. Схема реальной (а) и модельной (б) кристаллической решетки кремния.

Смещение атомных узлов записывается в следующей форме:

$$m\ddot{u}_i(\vec{n}) = F_i(\vec{n}), \quad i = 1, 2, 3. \quad (1)$$

где  $F_i(\vec{n})$  – компонента силы, которая действует на узел  $\vec{n}$ ;  $m$  – удвоенная масса данного узла решетки.

В гармоническом приближении

$$F_i(\vec{n}) = -\frac{\partial V}{\partial u_i(\vec{n})} = -\sum_{\vec{n}', j} \Phi_{ij}(\vec{n}, \vec{n}') u_j(\vec{n}'), \quad (2)$$

где  $\Phi_{ij}(\vec{n}, \vec{n}')$  – матрица силовых констант;  $V$  – потенциальная энергия решетки.

Подставляя (2) в (1), получаем:

$$m\omega^2 w_i(\vec{q}) = \sum_{j=1,2,3} D_{ij}(\vec{q}) w_j(\vec{q}), \quad (3)$$

где  $D_{ij}(\vec{q}) = \sum_{\vec{h}} \Phi_{ij}(0, \vec{h}) e^{i\vec{q}\vec{h}}$  – динамическая матрица, где  $\vec{h} = \vec{n}' - \vec{n}$  и  $\mathbf{i}$  – мнимая единица;  $\omega$  – частота фонона,  $\vec{q}$  – фононный волновой вектор.

Для расчета фононного теплового потока на единицу температурного градиента для сегментированных и обычных нанонитей, были использованы следующие выражения, которые были получены из транспортного уравнения Больцмана в рамках приближения времени релаксации [2, 11, 24], принимая во внимание одномерную плотность фононных состояний [4]:

$$\Theta = \frac{1}{2\pi k_B T^2} \sum_{s=1, \dots, 3N} \int_0^{q_{\max}} (\hbar\omega_s(q_z) v_{z,s}(q_z))^2 \tau_{tot,s}(q_z) \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q_z)}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q_z)}{k_B T}\right) - 1\right)^2} dq_z, \quad (4)$$

где  $\tau_{tot,s}$  – полное время релаксации фононов,  $s$  – число фононных ветвей,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $T$  – абсолютная температура. В наших расчетах мы учитывали все основные механизмы рассеяния фононов: трехфононные Umklapp-процессы, рассеяние на границах и на примесях [4, 8, 11, 24-26]. Согласно правилу Маттиссена, полное время рассеяния определяется формулой:  $1/\tau_{tot,s}(q_z) = 1/\tau_{U,s}(q_z) + 1/\tau_{imp,s}(q_z) + 1/\tau_{B,s}(q_z)$ . Здесь, (i)  $\tau_{U,s}$  – время релаксации Umklapp-

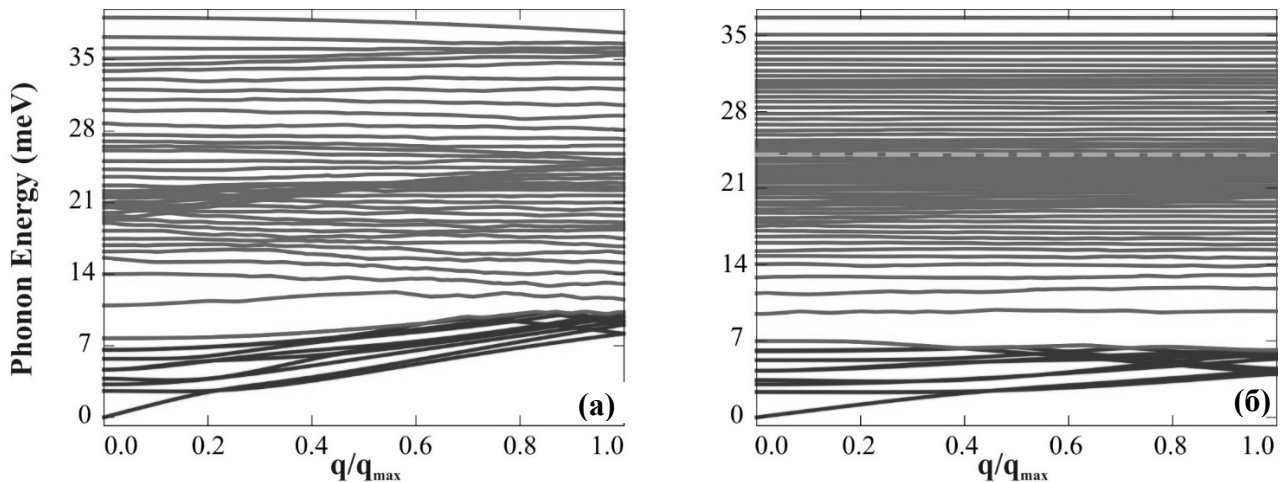
рассеяния:  $\frac{1}{\tau_{U,s}(q_z)} = B(\omega_s(q_z))^2 T \exp(-C/T)$  [16]; (ii)  $\tau_{imp,s}$  – время релаксации для рассеяния на дефектах и примесях  $\frac{1}{\tau_{imp,s}(q_z)} = A(\omega_s(q_z))^4$  [4, 11]; (iii)  $\tau_{B,s}$  – время релаксации для рассеяния на границах:

$$\frac{1}{\tau_{B,s}(q_z)} = \frac{1-p}{1+p} \frac{|v_{z,s}(q_z)|}{2} \left( \frac{1}{d_x} + \frac{1}{d_y} \right), \quad (5)$$

где  $p$  – параметр зеркальности поверхности

### Результаты и обсуждение

На рис.3 представлены фононные дисперсии: (а) в однородной кремниевой квантовой нити и (б) в сегментированной Si/Ge нанонити с размерами поперечного сечения 4.88 нм x 4.88 нм. Из графиков видно, что кривые дисперсии в сегментированной Si/Ge нанонити более плоские по сравнению с дисперсионными кривыми кремниевой нанонити. Это связано с тем, что групповые скорости в сегментированной нанонити ниже, чем в обычной, благодаря захвату фононных мод. Пунктирная линия на рис.3 (б) обозначает максимальную энергию фононов в германии. Максимальная энергия фононов в кремнии выше, чем в германии, поэтому более высокоэнергетические «кремнеподобные» моды являются захваченными в кремниевых участках нанонити и не проникают в германиевые сегменты. Эти моды не участвуют в переносе тепла. Сегментированная нанонить работает в качестве фононного фильтра, уменьшая число мод, которые могут нести тепло.



**Рис.3.** Спектр акустических фононов (а) гладкой нанонити (показаны ветви с квантовыми номерами  $s=0-10, 20, 30, \dots, 200, 220, 240, \dots, 560$ ); (б) сегментированной нанонити (показаны ветви с квантовыми номерами  $s=0-10, 30, 50, \dots, 500, 520, \dots, 1120$ ).

На рис.4 показана фононная теплопроводность в сегментированных Si/Ge нанонитях в зависимости от размеров поперечного сечения (рис.4(а)) при фиксированной температуре  $T = 300$  К для разных значений параметра зеркальности поверхности  $p$  и от температуры (рис.4(б)) при фиксированном параметре  $p = 0.7$  для разных размеров нанонити.

Увеличение поперечного сечения нити приводит к увеличению теплопроводности сегментированной нити за счет уширения канала для переноса тепла. Однако последующий рост поперечного сечения приводит к усилению рассеяния. Взаимодействие этих явлений приводит к появлению максимума при поперечном сечении 23 МС x 23 МС (МС – монослой). Рост параметра зеркальности  $p$  при фиксированной температуре приводит к увеличению теплопроводности нити.

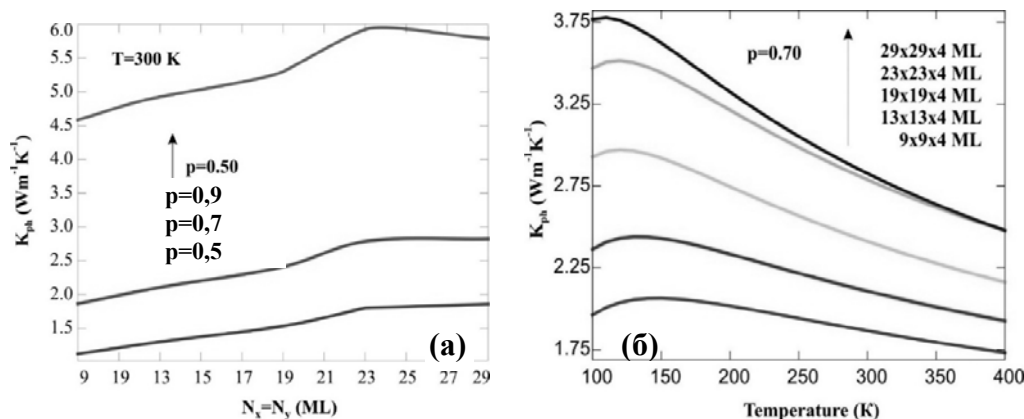


Рис.4. Фононная теплопроводность в сегментированных нанонитях в зависимости (а) от размеров поперечного сечения и (б) от температуры.

Зависимость от температуры (рис.4(б)) имеет небольшой максимум при низких температурах, в диапазоне от 100 К до 150 К, в зависимости от размеров поперечного сечения нити. Максимум появляется в результате взаимодействия двух эффектов: с одной стороны, с ростом температуры фононы начинают быстрее двигаться вдоль нити, перенося большее количество тепла, с другой – дальнейший рост температуры приводит к усилению рассеяния, что, в свою очередь, влечет падение теплопроводности. В сегментированных нанонитях процессы рассеяния сильнее по сравнению с обычными нитями за счет дополнительных барьеров, и даже небольшой рост температуры приводит к значительному росту рассеяния, поэтому максимум получается небольшим и в области низких температур, а увеличение поперечного сечения еще больше усиливает процессы рассеяния и сдвигает максимум ближе к 100 К.

Различная скорость и немонотонность уменьшения тепловых потоков в гладкой и сегментированной нитях с ростом температуры и поперечного сечения является причиной максимумов на кривых отношения теплопроводностей сегментированной и обычной нанонити в зависимости от поперечного сечения нити (рис.5). При фиксированной температуре в однородной кремниевой нити и в сегментированной Si/Ge нити с одинаковым поперечным сечением наблюдается рост теплопроводности с увеличением параметра  $p$ . Однако отношение их теплопроводностей падает с ростом  $p$  (рис.5(а)). Это связано с тем, что рост теплового потока в гладкой нанонити происходит быстрее, чем в сегментированной.

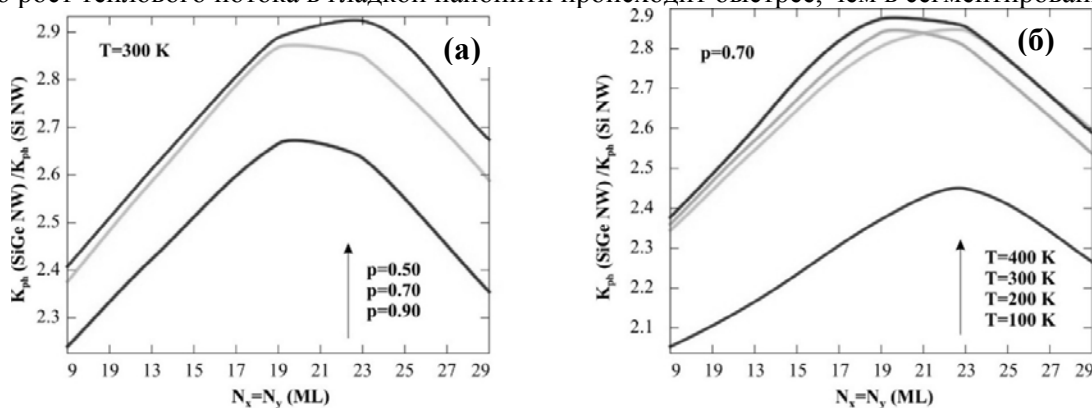


Рис.5. Отношение теплопроводностей в сегментированной и обычной нанонитях в зависимости от размеров поперечного сечения: (а) при фиксированной температуре; (б) при фиксированном параметре зеркальности поверхности  $p=0.7$ .

На рис.5(б) показано падение теплового потока в сегментированной нанонити по отношению к обычной нанонити в зависимости от поперечного сечения при фиксированном параметре зеркальности поверхности  $p = 0.7$  и значениях температуры  $T = 100$  К, 200 К, 300 К, 400 К. Рост температуры приводит к усилению процессов рассеяния и увеличению падения теплопроводности в сегментированной нанонити по отношению к гладкой, а также сдвигает максимум кривых зависимости от поперечного сечения в сторону меньших размеров.

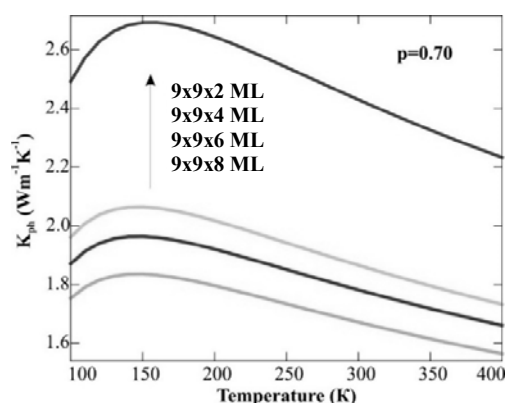


Рис.6. Теплопроводность в сегментированных нанонитях для разных длин сегментов.

Как видно из рис.6, теплопроводность в сегментированной нанонити падает с уменьшением количества монослоев  $N_z$  в направлении оси  $Z$ . Это связано не только с увеличением рассеяния, но и с большим количеством захваченных мод в сегментах нанонити. Это же объясняет сдвиг максимума температурной зависимости в сторону больших температур для меньших  $N_z$ , т.к. захваченные моды меньше подвержены рассеянию.

Исследована также зависимость отношения теплопроводностей гладкой и сегментированной нанонитей от длины сегмента  $N_z$ , при фиксированных значениях температуры  $T$  и параметра зеркальности поверхности  $p$ . Эти зависимости представлены на рис.7 для различных размеров поперечного сечения: 13 МС x 13 МС и 9 МС x 9 МС. Как видно из рис.7, рост отношений теплопроводности с увеличением  $N_z$  замедляется, что связано с ростом минимальной длины свободного пробега фона, уменьшением влияния рассеяния на границах материалов и уменьшением количества захваченных мод.

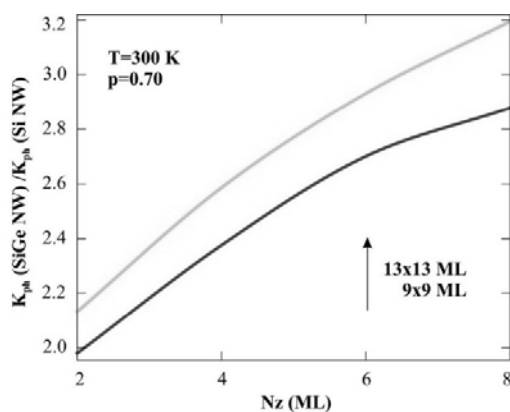


Рис.7. Отношение тепловых потоков гладкой и сегментированной нанонитей в зависимости от числа МС  $N_z$ .

## Выводы

Нами исследованы теоретически фоновые и тепловые свойства Si нанонитей и сегментированных Si/Ge нанонитей в рамках модели гранецентрированной кубической решетки. Большое число фоновых мод оказывается захваченным в сегментах нанонити. В результате теплопроводность в сегментированной Si/Ge нанонити значительно снижается по сравнению с теплопроводностью гладкой Si нити. Максимум отношения теплопроводностей гладкой и сегментированной нанонитей достигается при поперечном сечении порядка 19 МС x 19 МС. Наличие максимума связано с различной скоростью увеличения теплопроводности в сегментированной и гладкой нанонитях с увеличением площади их поперечного сечения. Полученные результаты показывают, что сегментированные Si/Ge нанонити могут быть перспективными для термоэлектрических применений. Ожидается, что в сегментированных нанонитях из других материалов также будет наблюдаться снижение теплового потока, а в сегментированных нитях с переменным поперечным сечением эффект падения теплопроводности будет более сильным.

## Литература:

1. CARRETE, J., GALLEGRO, L.J., VARELA, L.M., et. al. Surface roughness and thermal conductivity of semiconductor nanowires: going below the Casimir limit. In: *Phys. Rev. B*. 2011, no.84, p.075403-1-075403-4.
2. NIKA, D.L., POKATILOV, E.P., ASKEROV, A.S., et. al. Phonon thermal conductivity in graphene: role of Umklapp and edge roughness scattering. In: *Phys. Rev. B*. 2009, no.79, p.155413-1-155413-12.
3. KUNDU, A., MINGO, N., BROIDO, D.A., et. al. Role of light and heavy embedded nanoparticles on the thermal conductivity of the SiGe alloys. In: *Phys. Rev. B*. 2011, no.84, p.125426-1-125426-5.
4. NIKA, D.L., POKATILOV, E.P., BALANDIN, A.A., et. al. Reduction of lattice thermal conductivity in one-dimensional quantum-dot superlattices due to phonon filtering. In: *Phys. Rev. B*. 2011, no.84, p.165415-1-165415-7.
5. GOSH, S., BAO, W., NIKA, D.L., et. al. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. In: *Nature Mater.* 2010, no.9, p.555-558.
6. SHAO, Q., LIU, G., TEWELDEBRHAN, D., et. al. High-temperature quenching of electrical resistance in graphene interconnects. In: *Appl. Phys. Lett.* 2008, no.92, p.202108-1-202108-3.
7. HORNG, R.-H., LIN, R.-C., HU, H.-L., et. al. Diamond-added-copper heat spreader for UV LED applications. In: *Electroch. Solid-St. Lett.* 2011, no.14, p.H453-H456.
8. BALANDIN, A., WANG, K.L. Significant decrease of the lattice thermal conductivity due to phonon confinement in a free-standing semiconductor quantum well. In: *Phys. Rev. B*. 1998, no.58, p.1544-1549.
9. BALANDIN, A. A., POKATILOV, E. P., NIKA, D. L. Phonon engineering in hetero- and nanostructures. In: *J. Nanoelect. Optoelect.* 2007, no.2, p.140-170.
10. POKATILOV, E.P., NIKA, D.L., BALANDIN, A.A. Acoustic-phonon propagation in rectangular semiconductor nanowires with elastically dissimilar barriers. In: *Phys. Rev. B*. 2005, no.72, p.113311-1-113311-4.
11. MINGO, N. Calculation of Si nanowire thermal conductivity using complete phonon dispersion relations. In: *Phys. Rev. B*. 2003, no.68, p.113308-1-113308-4.
12. POKATILOV, E.P., NIKA, D.L., BALANDIN, A.A. Acoustic phonon engineering in coated cylindrical nanowires. In: *Superlatt. Microstruct.* 2005, no.38, p.168-183.
13. KHITUN, A., BALANDIN, A., WANG, K.L. Modification of the thermal conductivity in silicon quantum wires due to spatial confinement of acoustic phonons. In: *Superlatt. Microstruct.* 1999, no.26, p.181-193.
14. PERNOT, G., STOFFEL, M., SAVIC, I., et. al. Precise control of thermal conductivity at the nanoscale through individual phonon-scattering barriers. In: *Nature Materials*. 2010, no.9, p.491-495.
15. YANG, B., LIU, W.L., WANG, K.L., et. al. Measurements of anisotropic thermoelectric properties in superlattices. In: *Appl. Phys. Lett.* 2002, no.81, p.3588-3590.
16. WEBER, L. GMELIN, E., Transport properties of silicon. In: *Appl. Phys. A*. 1991, no.53, p.136-140.
17. BOUKAI, A.I., BUNIMOVICH, Y., TAHIR-KHELI, J., et. al. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. In: *Nature*. 2007, no.451, p.168-171.
18. HOCHBAUM, A.I., CHEN, R., DELGADO, R.D., et. al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. In: *Nature*. 2008, no.451, p.163-168.
19. SHELLEY, M., MOSTOFI, A.A. Prediction of high zT in thermoelectric silicon nanowires with axial germanium heterostructures. In: *EPL*. 2011, no.94, p.67001-p1-67001-p6.
20. SVIZHENKO, A., BALANDIN, A., BANDYOPADHYAY, S., et. al. Electron interaction with confined acoustic phonons in quantum wires subjected to a magnetic field. In: *Phys. Rev. B*. 1998, no.57, p.4687-4693.
21. POKATILOV, E.P., NIKA, D.L., ASKEROV, A.S., et. al. Size-quantized oscillations of the electron mobility limited by the optical and confined acoustic phonons in the nanoscale heterostructures. In: *J. Appl. Phys.* 2007, no.102, p.054304-1-054304-7.
22. NIKA, D.L., POKATILOV, E.P., BALANDIN, A.A. Phonon-engineered mobility enhancement in the acoustically mismatched silicon/diamond transistor channels. In: *Appl. Phys. Lett.* 2008, no.93, p.173111-1-173111-3.
23. PENG, X.-F., CHEN, K.-Q. Ballistic thermal transport in quantum wire modulated with two coupling quantum dots. In: *Physica E*. 2010, no.42, p.1968-1972.
24. NIKA, D.L., ZINCENCO, N.D., POKATILOV, E.P. Lattice thermal conductivity of ultra-thin freestanding layers: face-centered cubic cell model versus continuum approach. In: *J. Nanoelect. Optoelect.* 2009, no.4, p.170-173.
25. WARD, A., BROIDO, D.A. Intrinsic phonon relaxation times from first-principles studies of the thermal conductivities of Si and Ge. In: *Phys. Rev. B*. 2010, no.81, p.085205-1-085205-5
26. NIKA, D.L., ZINCENCO, N.D., POKATILOV, E.P. Engineering of thermal fluxes in phonon mismatched heterostructures. In: *J. Nanoelect. Optoelect.* 2009, no.4, p.180-185.

Исследование выполнено при поддержке грантов 15.817.02.29F и STCU-ASM 14.820.18.02.012.STCU.A/5937

Prezentat la 14.07.2015