

А.С. Кішкар, В.В. Курилюк

Молекулярно-динамічне моделювання коефіцієнта теплопровідності кремній/германієвих нанониток

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул. Володимирська 64/13,
e-mail: kuryluk@univ.kiev.ua

З використанням методу нерівноважної молекулярної динаміки розраховано коефіцієнт теплопровідності кремній/германієвих нанониток різної геометрії і компонентного складу. Показано, що при зростанні вмісту германію x , теплопровідність нанониток $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ зменшується, досягає мінімуму при $x=0,4$ і поступово починає зростати. Виявлено, що в порожнистих Si нанонитках коефіцієнт теплопровідності монотонно зменшується при зростанні радіуса порожнини. Розраховано фононні спектри та проаналізовано механізми фононного розсіювання в досліджуваних нанонитках.

Ключові слова: коефіцієнт теплопровідності, нанонитка, кремній, германій, молекулярна динаміка.

Стаття постуила до редакції 11.06.2018; прийнята до друку 15.09.2018.

Вступ

В останні роки напівпровідникові кремнієві нанонитки привертають велику увагу дослідників завдяки своїм електричним і механічним властивостям, а також перспективам широкого використання при розробці сонячних елементів [1], польових транзисторів [2], літій-іонних батарей [3]. Крім того, передбачається, що Si нанонитки можуть використовуватися в якості ефективного термоелектричного матеріалу [4, 5], тим більше, що на даний час існують численні методи синтезу як нанониток із контрольованими розмірами, кристалографічною орієнтацією, поверхневими властивостями, так і їх однорідних масивів [6].

Ефективність термоелектричних матеріалів характеризується безрозмірним параметром ZT , що має назву термоелектричної добротності і визначається як [7]

$$ZT = S^2 T \frac{\sigma}{k}, \quad (1)$$

де S – коефіцієнт Зеебека, σ – питома електропровідність, T – температура, k – коефіцієнт теплопровідності. Отже, як випливає з (1), зниження теплопровідності матеріалу при незмінній його електропровідності може зумовлювати підвищення ефективності термоелектричного перетворення. Згідно наявних експериментальних даних [4-8], у кремнієвих нанонитках досягається значення $ZT \sim 1$, що майже в 100 разів перевищує аналогічне значення для об'ємного кремнію. Саме тому Si нанонитки

вважають перспективним термоелектричним матеріалом, який можна використовувати для збільшення термоелектричної добротності інших структур шляхом зменшення їхньої теплопровідності.

Теплопровідність кремнієвих нанониток може варіюватись під впливом багатьох факторів, серед яких поперечні розміри і довжина, наявність дефектів, деформація, температура тощо. Для подальшого зменшення теплопровідності нанониток з метою оптимізації термоелектричної добротності на сьогодні запропоновано низку підходів, які включають введення розсіюючих домішок, використання діркових структур та шорстких поверхонь [9-11]. Сучасний розвиток нанотехнологій дозволяє створювати нанонитки з контрольованою геометрією, тому було запропоновано різні шляхи створення нанониток для термоелектрики, зокрема, нанонитки з надграток [12], нанонитки типу «ядро-оболонка» [13], пористі нанонитки [14], вигнуті нанонитки [15]. Іншим можливим шляхом є використання нанониток з різним композитним складом [16]. В останньому випадку перспективним кандидатом для практичних застосувань є нанонитки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, оскільки кремній і германій це елементи однієї групи періодичної таблиці, мають однакову кристалічну структуру та високу взаєморозчинність. Зазначимо, що експериментальні дослідження теплових властивостей нанониток є складною, а іноді й неможливою задачею. Тому як альтернативний і

надійний метод для вивчення процесів теплоперенесення в наноструктурах на сьогодні широко використовують метод молекулярної динаміки (МД).

Метою даної роботи є дослідження впливу вмісту германію та модифікації геометрії Si/Ge нанониток на величину їхньої теплопровідності при кімнатній температурі з використанням методу нерівноважної молекулярної динаміки.

I. Методика досліджень

Для розрахунку коефіцієнта теплопровідності k у даній роботі використано метод нерівноважної молекулярної динаміки. Опис міжатомної взаємодії Si-Si, Si-Ge, Ge-Ge виконано за допомогою потенціалу Терзофф. У якості досліджуваних модельних структур монокристалічну SiGe нанонитку з круглим перерізом та Si нанонитку з циліндричною порожниною вздовж її осі (рис. 1). Вісь z спрямовувалась по довжині нанонитки, а вздовж вказаної осі накладались періодичні граничні умови. Вихідна структура будувалась на основі Si нанонитки, в якій атоми кремнію розміщувались у вузлах кристалічної решітки об'ємного кремнію, діаметр нитки D_{NW} дорівнював 12, а її протяжність L - 100 параметрів решітки кремнію, що відповідає поперечному перерізу нанонитки $33,3 \text{ nm}^2$ та довжині $L = 54,3 \text{ nm}$. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ нанонитка створювалась із вихідної структури шляхом випадкового заміщення атомів кремнію атомами германію. Для побудови порожнистої нанонитки проводилось видалення атомів кремнію з центральної частини нанонитки до утворення циліндричної порожнини радіусом R_h .

Перед МД розрахунками коефіцієнта теплопровідності початкова структура кожної досліджуваної нанонитки термалізувалась і релаксувала при нульовому зовнішньому тиску і постійній температурі в умовах NPT-ансамблю

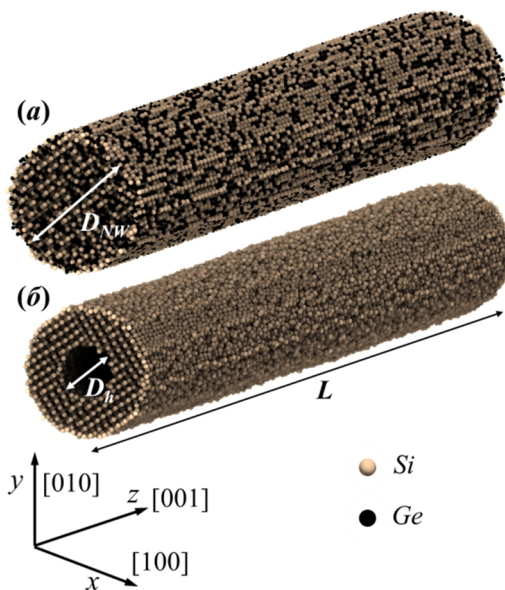


Рис. 1. Схематичне зображення суцільної $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ нанонитки (а) та порожнистої Si нанонитки (б).

(постійні кількість частинок N , тиск P і температура T) для одержання рівноважної системи без внутрішніх напружень. Після цього кожна структура моделювалась у рамках нерівноважної молекулярної динаміки. У всіх розрахунках інтегрування рівнянь руху здійснювалось з кроком по часу 0,5 фс. Усі структури релаксували впродовж 250 пс, після чого впродовж 1,5 нс виконувалось накопичення інформації про тепловий потік у системі для розрахунку коефіцієнта теплопровідності k . На останньому етапі виконувалась безпосередній розрахунок величини k за рівняннями нерівноважної молекулярної динаміки. Технічні деталі розрахунку методом нерівноважної МД представлені, наприклад, у роботі [17].

II. Результати та їх обговорення

На першому етапі вивчався вплив вмісту германію x на теплопровідність $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ нанониток. Результати розрахунків теплопровідності при 300 К показано на рис. 2, де представлено залежність величини k від атомної частки германію. Видно, що збільшення концентрації Ge зумовлює швидке зменшення коефіцієнта теплопровідності при $x < 0,1$. Подальше збільшення x виявляє тенденцію до зменшення теплопровідності і поблизу $x = 0,4$ досягається мінімальне значення $k_{\min} = 1,6 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Після проходження мінімуму, крива $k(x)$ поступово зростає при подальшому збільшенні концентрації Ge. Одержана концентраційна залежність теплопровідності для нанонитки є досить схожою на експериментальну криву, що спостерігається для об'ємного $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Зміни коефіцієнта теплопровідності пов'язані зі зменшенням довжини вільного пробігу фононів унаслідок розсіювання на локальних неоднорідностях сполуки.

Іншим важливим аспектом даної роботи є вивчення впливу геометрії кремнієвих нанониток на величину їх теплопровідності. Для цього досліджувався коефіцієнт теплопровідності

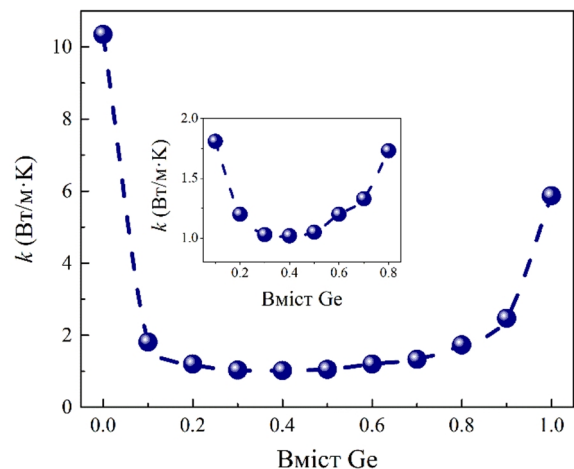


Рис. 2. Залежність коефіцієнта теплопровідності суцільної $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ нанонитки від вмісту германію x . На вставці – ділянка кривої $k(x)$ для $0,1 < x < 0,8$.

порожнистих нанониток, які формувались шляхом видалення частини атомів кремнію з ідеальної нанонитки Si для утворення циліндричної порожнини. Як видно з результатів МД моделювання (рис. 3), коефіцієнт теплопровідності порожнистих нанониток монотонно зменшується зі збільшенням

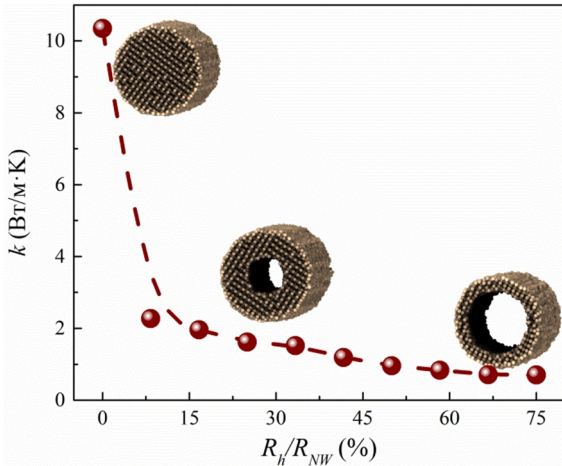


Рис. 3. Залежність коефіцієнта теплопровідності порожнистої Si нанонитки від радіуса порожнини.

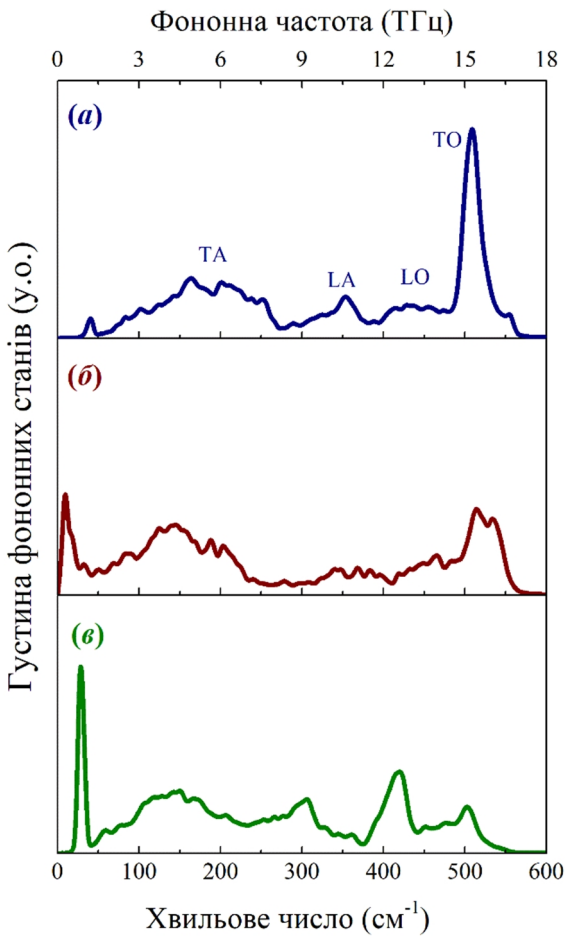


Рис. 4. Розраховані фононні спектри для нанониток: Si суцільної (а), Si порожнистої (б) та Si_{0.5}Ge_{0.5} суцільної (в). Смуги фононного спектру: TA і LA – поперечні і поздовжні акустичні, TO і LO – поперечні і поздовжні оптичні.

радіусу порожнини. Відносно невелика порожнина з радіусом R_h , що становить 10 % від радіусу нанонитки R_{NW} , зумовлює майже п'ятикратне зменшення коефіцієнта теплопровідності. Більше того, при $R_h = 0,75R_{NW}$, величина теплопровідності порожнистої нанонитки складає лише 10 % від теплопровідності суцільної кремнієвої нанонитки при кімнатній температурі.

Зміни теплопровідності нанониток, зумовлені варіацією компонентного складу чи геометрії аналізували за допомогою фононних спектрів вказаних наноструктур (рис. 4). Розрахунок фононних спектрів виконано методом Фур'є-перетворення автокореляційної функції швидкості [18]. Для суцільної кремнієвої нанонитки чітко проявляються смуги, пов'язані з оптичними та акустичними фононними модами (рис. 4, а), а загальний вигляд спектру є майже таким, як і в об'ємному кремнії. При утворенні порожнини (рис. 4, б), помітним є суттєве зменшення інтенсивності високочастотних смуг, що відповідають оптичним коливанням. Водночас, спектр порожнистої Si нанонитки містить низькочастотну інтенсивну смугу, що практично не проявляється в спектрі суцільної нанонитки. Подібні перебудови фононного спектру проявляються і для суцільної нанонитки з компонентним складом Si_{0.5}Ge_{0.5} (рис. 4, в). Часткове заміщення кремнію атомами германію також пригнічує фононні LO- та TO- смуги та призводить до появи низькочастотного піку, який, найімовірніше, відповідає TA-фонунам.

Виявлені зміни коефіцієнта теплопровідності та фононних спектрів у досліджуваних нанонитках ми пов'язуємо з появою додаткових центрів розсіювання. У випадку порожнистої нанонитки таким центром розсіювання є внутрішня поверхня структури, тоді як для Si_{1-x}Ge_x – неоднорідності компонентного складу, зумовлені хаотичним розміщенням атомів германію у вузлах решітки кремнію. Оскільки радіус порожнини і середні відстані між атомами германію мають порядок величини 0,1 – 1 нм, то найінтенсивніше розсіюватимуться саме високочастотні фонони, які характеризуються малою довжиною вільного пробігу. Як наслідок – внесок високочастотних фононних мод у процеси теплоперенесення зменшується, що й приводить до зменшення коефіцієнта теплопровідності. Варто зазначити, що зростання інтенсивності низькочастотних фононних смуг в Si порожнистій та SiGe суцільній нанонитках з одночасним зменшенням їхньої теплопровідності вказує на те, що зазначені смуги мають локалізований характер. Подібні локалізовані фононні моди було раніше виявлено в Si/Ge нанонитках типу «ядро-оболонка» [19].

Висновки

1. У представленій роботі виконано молекулярно-динамічне моделювання процесів теплоперенесення в SiGe нанонитках різного компонентного складу та геометрії.

2. Показано, що шляхом варіації вмісту германію в нанонитках та зміни діаметра циліндричної порожнини досягається майже десятикратне зменшення коефіцієнта теплопровідності.

3. Результати моделювання коефіцієнта теплопровідності проаналізовано на основі перебудови фононних спектрів досліджуваних нанониток.

4. Отримані в роботі результати можуть бути використані при проектуванні термоелектричних елементів на основі SiGe нанониток.

Кішкар А.С. - студент фізичного факультету;
Курілюк В.В. – кандидат фізико-математичних наук,
доцент, доцент кафедри фізики металів.

- [1] P. Yu, J. Wu, S. Liu, J. Xiong, C. Jagadish, Z. M. Wang, Nano Today 11(6), 704 (2016).
- [2] B. Wang, T. Stelzner, R. Dirawi, O. Assad, N. Shehada, S. Christiansen, and H. Haick, ACS Appl. Mater. Interfaces 4(8), 4251 (2012).
- [3] M. Zamfir, H. Nguyen, E. Moya, Y. Lee, and D. Pribat, J. Mater. Chem. A 1, 9566 (2013).
- [4] A. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. Yu, W. Goddard, J. Heath, Nature 451, 168 (2008).
- [5] G. Schierning, Phys. Status Solidi A 211(6), 1 (2014).
- [6] G. Gadea, A. Morata, A. Tarancon, Semiconductors and Semimetals, 2018 (In press).
- [7] A. Majumdar, Science 303, 777 (2004).
- [8] A. Hochbaum, R. Chen, R. Delgado, W. Liang, E. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar and P. Yang, Nature 451, 163 (2008).
- [9] Y. Wang, B. Liab and G. Xie, RSC Adv. 3, 26074 (2013).
- [10] J. Lee; J. Lim; P. Yang, Nano Lett. 15, 3273 (2015).
- [11] J. Lim, K. Hippalgaonkar, S. Andrews, A. Majumdar, and P. Yang. Nano Lett. 12, 2475 (2012).
- [12] M. Hu and D. Poulikakos, Nano Lett. 12, 5487 (2012).
- [13] G. Xie, B. Li, L. Yang, J. Cao, Z. Guo, J. Appl. Phys. 113, 083501 (2013).
- [14] [14]. Y. Zhao, L. Yang, L. Kong, M. Nai, D. Liu, J. Wu, Y. Liu, S. Chiam, W. Chim, C. Lim, B. Li, J. Thong, and K. Hippalgaonkar, Adv. Funct. Mater. 27, 1702824 (2017).
- [15] J. Jiang, N. Yang, B. Wang, and T. Rabczuk, Nano Lett. 13, 1670 (2013).
- [16] H. Kim, I. Kim, H. Choi, and W. Kim, Appl. Phys. Lett. 96, 233106 (2010).
- [17] V. Kuryliuk, O. Korotchenkov, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 88, 228 (2017).
- [18] D. Noid, M. Koszykowski, and R. Marcus, The Journal of Chemical Physics 67, 404 (1977).
- [19] M. Hu, K. Giapis, J. Goicochea, X. Zhang, and D. Poulikakos, Nano Lett. 11, 618 (2011).

A.S. Kishkar, V.V. Kuryliuk

Molecular Dynamics Modeling of Thermal Conductivity of Silicon/Germanium Nanowires

*Department of Physics, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv 01601, 64/13, Volodymyrs'ka Str.,
e-mail: kuryluk@univ.kiev.ua*

The thermal conductivity of silicon/germanium nanowires with different geometry and composition has been studied by using the nonequilibrium molecular dynamics method. The thermal conductivity of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanowire is shown to firstly decrease, reaches a minimum at $x=0.4$ and then to increase, as the germanium content x grows. It was found that in the tubular Si nanowires the thermal conductivity decreases monotonously with increasing radius of the cylindrical void. The phonon spectra were calculated and the mechanisms of phonon scattering in the investigated nanowires were analyzed.

Keywords: *thermal conductivity, nanowire, silicon, germanium, molecular dynamics.*