

В.В. Курилюк, О.М. Кріт

## Розрахунок теплопровідності плівок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ з неоднорідним складом

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, 01601, м. Київ,  
вул. Володимирська 64/13, тел. (044)526-23-26, e-mail: kuryluk@univ.kiev.ua

З використанням рівняння Больцмана в наближенні часу релаксації розраховано температурні залежності коефіцієнта теплопровідності кремній-германієвих плівок з неоднорідним розподілом германію по товщині структури. Показано, що теплопровідність плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  зменшується зі збільшенням ступеня їх неоднорідності. Проаналізовано механізми фононного розсіювання в досліджуваних плівках та встановлено домінуючі процеси, якими визначаються процеси теплоперенесення в області високих і низьких температур.

**Ключові слова:** коефіцієнт теплопровідності, плівка, кремній, германій, рівняння Больцмана.

Стаття постуила до редакції 05.02.2018; прийнята до друку 05.03.2018.

### Вступ

Напівпровідникові структури  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  на сьогодні широко використовуються при розробці елементів мікропроцесорної техніки [1], оптоелектроніки [2] та фотодетекторів інфрачервоного діапазону [3] завдяки їхній відносній дешевизні та сумісності методів отримання з кремнієвою технологією виготовлення пристроїв і схем. Інтенсивно також вивчаються можливості кремній-германієвих наноструктур з квантовими точками чи квантовими нитками для створення на їх основі комірок пам'яті [4], лазерів [5], фотоелектричних елементів [6]. В останні роки в фізиці твердого тіла сформувався потужний напрямок досліджень, де структури, зокрема, плівки  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  розглядаються як один з перспективних матеріалів для підвищення ефективності енергоперетворення напівпровідникових термоелектричних елементів [7]. При цьому велика увага приділяється пошуку методів впливу на процеси термоелектричного перетворення в матеріалі шляхом зміни його структурних, електричних чи теплових характеристик.

Відомо, що ефективність роботи напівпровідникових термоелектричних елементів є пропорційною до безрозмірної величини  $ZT$ , яка отримала назву термоелектричної добротності, і залежить від електропровідності  $\sigma$  матеріалу, його теплопровідності  $k$  та коефіцієнта Зеебека  $S$ :

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

де  $T$  – температура. Як випливає з наведеного співвідношення, одним з ефективних способів підвищення ефективності енергоперетворення в термоелектричних елементах є зменшення теплопровідності робочого матеріалу. Пропонувались різні способи зменшення теплопровідності структур  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , що включали наноструктурування матеріалу, використання  $\text{Si}/\text{Ge}$  надрешіток, зміни їх композиційного складу [8]. Альтернативним способом збільшення термоелектричної добротності  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  розглядається використання структур з неоднорідним розподілом легуючих домішок, а саме - модульовано легуваних плівок  $\text{SiGe}$  [9]. Розсіювання фононів на неоднорідно розподілених легуючих домішках, зокрема, фосфору чи бору, зумовлює зменшення теплопровідності робочого матеріалу, результатом чого є збільшення термоелектричної добротності.

В даній роботі розглядається можливість тюнінгу коефіцієнта теплопровідності плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  шляхом неоднорідного розподілу атомів германію по товщині плівки. З використанням рівняння Больцмана проводиться розрахунок коефіцієнта теплопровідності  $k$  плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  як в площині плівки, так і в перпендикулярному напрямку. Аналізуються температурні залежності  $k(T)$  плівок з різними типами розподілу вмісту  $x$  германію по товщині плівки.

## I. Методика розрахунків

Досліджувались плівки  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з неоднорідним вмістом  $x$  атомів германію по товщині плівки  $d$  (рис. 1). Розрахунок теплопровідності виконувався з рівняння Больцмана в рамках наближення часу релаксації з використанням моделі, запропонованої в роботі [10] та вдосконаленої авторами роботи [11]. Для розрахунку теплопровідності неоднорідних плівок на початковому етапі проводилось розбиття досліджуваної структури на тонкі шари (пунктирні лінії на рис.1), в межах кожного з яких вміст  $x$  германію вважався постійним. В наших розрахунках товщина плівок обиралась рівною  $d=1$  мкм.

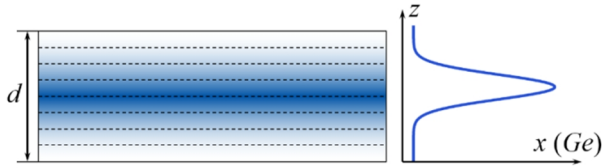


Рис. 1. Схема досліджуваної структури (зліва) та розподіл атомів германію в ній (справа).

Коефіцієнт теплопровідності  $k_n$  кожного шару з номером  $n$  визначався як сума фоновної теплопровідності однієї поздовжньої  $k_L$  та двох поперечних  $k_T$  мод:

$$k_n = \frac{k_L + 2k_T}{3}. \quad (2)$$

Кожен з внесків  $k_L$  та  $k_T$  розраховувався за співвідношенням:

$$k_i = \frac{4pk_B^4 T^3}{h^3 v_i} \left( I_{i1} + \frac{I_{i2}^2}{I_{i3}} \right), \quad (3)$$

де індекс  $i = L$  (поздовжня мода),  $T$  (поперечні моди),  $k_B$ ,  $h$  – постійні Больцмана та Планка, відповідно,  $v_i$  – швидкість  $i$ -ої фоновної моди. Інтеграли  $I_{i1}$ ,  $I_{i2}$ ,  $I_{i3}$  в (2) визначались як:

$$I_{i1} = \int_0^{q_i/T} \frac{t_i x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (4)$$

$$I_{i2} = \int_0^{q_i/T} \frac{t_i x^4 e^x}{t_{N,i} (e^x - 1)^2} dx, \quad (5)$$

$$I_{i3} = \int_0^{q_i/T} \frac{t_i x^4 e^x}{t_{N,i} t_{R,i} (e^x - 1)^2} dx, \quad (6)$$

де  $\theta_i$  – температура Дебая відповідної фоновної моди,  $\zeta$  – безрозмірна енергія фоновнів,  $\zeta = \hbar\omega/k_B T$ . Загальний час релаксації фоновнів  $\tau_i$  визначався за правилом Матіссона з урахуванням можливих механізмів їх розсіювання:

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_{N,i}} + \frac{1}{\tau_{R,i}}, \quad (7)$$

де  $\tau_{N,i}$  – час релаксації для процесів нормального розсіювання фоновнів, а  $\tau_{R,i}$  – час релаксації, що враховує Umklapp-розсіювання фоновнів  $\tau_{U,i}$ , а також розсіювання фоновнів на стехіометричних неоднорідностях  $\tau_{A,i}$ , поверхні плівки  $\tau_{B,i}$  та фонов-

електронне розсіювання  $\tau_{E,i}$ :

$$\frac{1}{\tau_{R,i}} = \frac{1}{\tau_{U,i}} + \frac{1}{\tau_{A,i}} + \frac{1}{\tau_{B,i}} + \frac{1}{\tau_{E,i}}. \quad (8)$$

Час релаксації для процесів нормального розсіювання розраховувався з наступного співвідношення:

$$\frac{1}{\tau_{N,L}} = \frac{k_B^5 g_L^2 T^5 x^2 [V_{Si}(1-x) + V_{Ge}x]}{v_L^5 h^4 [M_{Si}(1-x) + M_{Ge}x]}, \quad (9)$$

$$\frac{1}{\tau_{N,T}} = \frac{k_B^5 g_T^2 T^5 x^2 [V_{Si}(1-x) + V_{Ge}x]}{v_T^5 h^4 [M_{Si}(1-x) + M_{Ge}x]}, \quad (10)$$

де  $\gamma$  – параметр Грюнайзена,  $M_{Si}$ ,  $M_{Ge}$  – маси атомів Si та Ge, відповідно,  $V_{Si}$ ,  $V_{Ge}$  – об'єм, що припадає на один атом. Час релаксації для Umklapp-розсіювання визначався як

$$\frac{1}{\tau_{U,i}} = \frac{g_i^2 k_B^2 x^2 T^3}{[M_{Si}(1-x) + M_{Ge}x] h v_i^2 q_i} e^{-q_i/3T}, \quad (11)$$

Нарешті, часи релаксації для розсіювання на стехіометричних неоднорідностях, поверхні плівки та фонов-електронного розсіювання розраховувались як

$$\frac{1}{\tau_{A,i}} = \Gamma \frac{[V_{Si}(1-x) + V_{Ge}x] \left( \frac{k_B T}{h} \right)^4 x^4}{4\rho v_i^3}, \quad (12)$$

$$\frac{1}{\tau_{B,i}} = \frac{v_i}{d} \left( \frac{1-a}{1+a} \right), \quad (13)$$

$$\frac{1}{\tau_{E,i}} = \frac{E_e^2 m^3 v_i}{4p h^4 r b_i} \left\{ x - \ln \left[ \frac{1 + e^{b_i - m x^2 / (16b_i) + x/2}}{1 + e^{b_i - m x^2 / (16b_i) - x/2}} \right] \right\}, \quad (14)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поверхневого відбиття фоновнів,  $E_e$  – деформаційний потенціал,  $m$  – ефективна маса електрона,  $\rho$  – густина кристалу,  $\mu$  – хімічний потенціал,  $\beta_i = m v_i^2 / (2k_B T)$ .

За розрахованими згідно (2) коефіцієнтами теплопровідності  $k_n$  кожного шару далі в роботі визначалась інтегральна теплопровідність досліджуваної плівки. При цьому коефіцієнт теплопровідності в площині плівки дорівнює

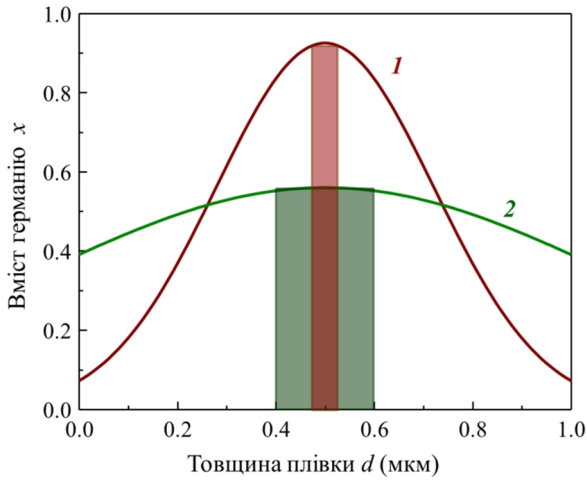
$$k_{||} = \sum_n k_n, \quad (15)$$

тоді як коефіцієнт теплопровідності в напрямку, перпендикулярному до площини плівки:

$$k_{\perp} = \left( \sum_n \frac{1}{k_n} \right)^{-1}. \quad (16)$$

## II. Результати та їх обговорення

Відомо, що теплопровідність  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  залежить від вмісту  $x$  германію: зі збільшенням частки Ge в матриці Si спостерігається монотонне зменшення коефіцієнта теплопровідності, при  $x \approx 0,5$  величина  $k$  досягає мінімуму, а при подальшому зростанні частки  $x$  теплопровідність сполуки поступово збільшується і прямує до значення коефіцієнта теплопровідності чистого германію. Враховуючи описану залежність  $k(x)$ , для подальших досліджень



**Рис. 2.** Розподіли вмісту атомів германію в досліджуваній плівці: 1 –  $\sigma = d/5$ ; 2 –  $\sigma = d/2$ . Прямокутниками схематично показано товщини шарів з однорідним вмістом германію.

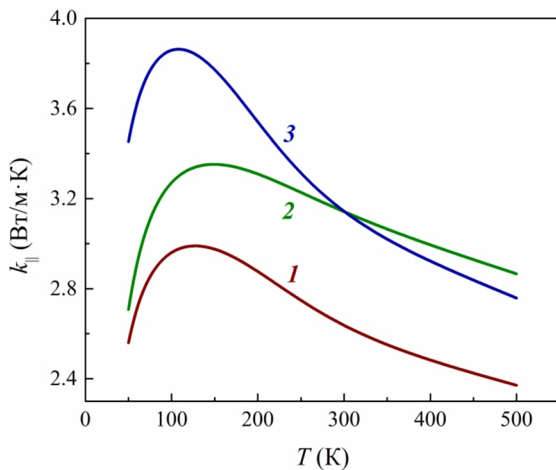
було обрано плівки  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з середнім вмістом германію  $\bar{x} = 0,5$ , що відповідає мінімуму на кривій  $k(x)$ . При цьому для плівок з неоднорідним розподілом германію  $x(z)$  по товщині, виконувалась умова:

$$\bar{x} = \frac{1}{d} \int_0^d x(z) dz, \quad (17)$$

В роботі досліджувалась теплопровідність плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з розподілом германію, профіль якого апроксимується функціями вигляду:

$$x(z) = A e^{-\left(\frac{(x-d/2)^2}{2s^2}\right)}, \quad (18)$$

де  $A, \sigma$  – константи. На рис. 2 представлено розподіли  $x(z)$ , що описуються співвідношенням (18) для двох різних значень  $\sigma$ . Кожен з наведених розподілів можна охарактеризувати різним ступенем неоднорідності  $\delta x$ :

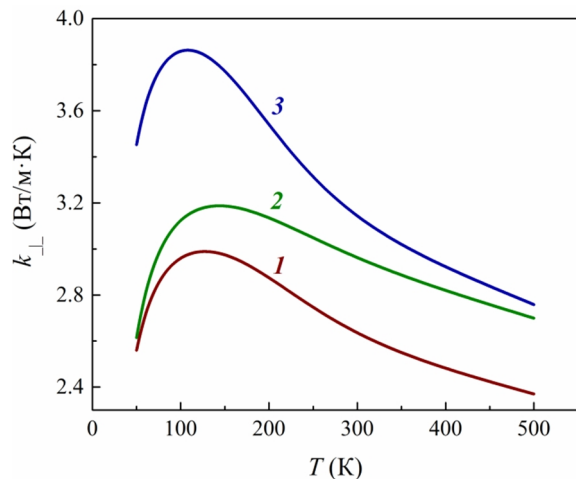


**Рис. 3.** Розрахована температурна залежність коефіцієнта теплопровідності  $k_{\parallel}(T)$  в площині плівки  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з неоднорідним розподілом германію. Криві 1, 2 відповідають розподілам 1 та 2 на рис.2, крива 3 відповідає однорідному розподілу германію.

$$dx = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{x_{\max}}, \quad (19)$$

де  $x_{\max}, x_{\min}$  – відповідно максимальний та мінімальний вміст германію в плівці. Як видно з рис.2, розподіл 1 характеризується більшим ступенем неоднорідності у порівнянні з розподілом германію 2. Кожному з цих розподілів відповідають різні товщини шарів з однаковим вмістом германію: зі збільшенням значення  $\sigma$  товщина шарів однакового компонентного складу  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  також збільшується.

На рис. 3 та рис. 4 показано відповідно температурні залежності  $k_{\parallel}(T)$  та  $k_{\perp}(T)$  для плівок з різними розподілами  $x(z)$ , наведеними на рис. 2. Отримані дані порівнюються з аналогічними залежностями для плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з однорідним вмістом германію  $x = 0,5$  (криві 3 на рис.3 та рис. 4). Коефіцієнт теплопровідності  $k_{\parallel}$  в площині плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (рис. 3) демонструє тенденцію до зменшення при збільшенні ступеня неоднорідності розподілу германію (порівняння кривих 1 та 2). Помітно, що для плівки з меншим ступенем неоднорідності коефіцієнт теплопровідності  $k_{\parallel}$  в області низьких температур є меншим у порівнянні з однорідною плівкою. Однак, в області високих температур спостерігається зворотне співвідношення. Натомість, розрахунок коефіцієнта теплопровідності  $k_{\perp}$  в напрямку, перпендикулярному до площини плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (рис. 4) показує, що в усьому досліджуваному інтервалі температур величина  $k_{\perp}$  зменшується при збільшенні ступеня неоднорідності розподілу германію і виявляється меншою, ніж теплопровідність неоднорідної плівки  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ . Крім того, з порівняння коефіцієнтів теплопровідності  $k_{\parallel}$  та  $k_{\perp}$  для плівок з однаковим ступенем неоднорідності випливає, що величина  $k_{\perp}$  при будь-якій температурі виявляється дещо меншою, ніж  $k_{\parallel}$ .



**Рис. 4.** Розрахована температурна залежність коефіцієнта теплопровідності  $k_{\perp}(T)$  перпендикулярно до площини плівки  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з неоднорідним розподілом германію. Криві 1, 2 відповідають розподілам 1 та 2 на рис.2, крива 3 відповідає однорідному розподілу германію.

Зазначимо, що отримані нами теоретичні результати цілком узгоджуються з попередніми експериментальними даними інших авторів [12], де було підтверджено зменшення коефіцієнта теплопровідності з одночасним зростанням термоелектричної добротності в структурах Si/Ge з неоднорідним профілем розподілу германію.

Для пояснення отриманих залежностей необхідно врахувати механізми розсіювання фононів, якими визначаються процеси теплоперенесення в досліджуваних плівках. Як показали наші оцінки, при низьких температурах теплопровідність обмежується здебільшого розсіюванням фононів на поверхнях плівки, границях поділу між шарами з різним вмістом германію, а також – розсіюванням на стехіометричних неоднорідностях. Оскільки зі збільшенням ступеня неоднорідності зменшується товщина шарів з однаковою  $x$ , то згідно (13) зменшуватиметься й час релаксації фононів, зумовлений розсіюванням на границях поділу, що проявлятиметься у зменшенні коефіцієнта теплопровідності плівок. При високих температурах домінуючими механізмами є фонон-фононне розсіювання та розсіювання на неоднорідностях складу. Оскільки в плівках з неоднорідним розподілом германію завжди можна виділити шари, де вміст германію значно менший від середнього значення, то при високих температурах теплопровідність в площині плівки буде визначатись фононним транспортом саме вздовж вказаних шарів.

Цим можна пояснити дещо вищі значення  $k_{\parallel}$  в неоднорідній структурі (крива 2 на рис. 3) порівняно з теплопровідністю однорідної плівки (крива 3 на рис. 3). Наявністю шарів з меншим вмістом германію також пояснюються загалом вищі значення теплопровідності  $k_{\parallel}$ , ніж теплопровідність в перпендикулярному напрямку  $k_{\perp}$ .

## Висновки

Отже, в представлений роботі з використанням рівняння Больцмана в наближенні часу релаксації проведено розрахунки коефіцієнта теплопровідності неоднорідних плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Показано, що зі збільшенням ступеня неоднорідності плівок коефіцієнт теплопровідності зменшується і виявляється меншим, ніж теплопровідність плівок з однорідним розподілом германію. Отримані результати можуть лягти в основу розробки термоелектричних перетворювачів на основі неоднорідних плівкових структур на основі  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

**Курилюк В.В.** - к.ф-м.н., доц., доцент кафедри фізики металів ;

**Крім О.М.** - к.ф-м.н., науковий співробітник.

- [1]. Y. Li, H. Jacobson, B. Hansson, M. Mokhtari, and T. Lewin, II International Conference on Microwave and Millimeter Wave Technology Proceedings (IEEE, Beijing, China, 2010), p. 20.
- [2]. G. Ghione, Semiconductor Devices for High-Speed Optoelectronics (Cambridge University Press, New York, 2009).
- [3]. A. Yakimov, V. Kirienko, V. Armbrister and A. Dvurechenskii, Nanoscale Research Letters 8, 1 (2013).
- [4]. D.-W. Kim, T. Kim and S. K. Banerjee, IEEE Trans. Electron Devices 50(9), 1823 (2003).
- [5]. M. Grydlik, F. Hackl, H. Groiss, M. Glaser, A. Halilovic, T. Fromherz, W. Jantsch, F. Schäffler, and M. Brehm, ACS Photonics 3(2), 298 (2016).
- [6]. L. Jia, G.Fan, W. Zi, X. Ren, X. Liu, B. Liu, S. Liu, Solar Energy 144, 635 (2017).
- [7]. J. Lu, R. Guo, and B. Huang, Appl. Phys. Lett. 108(14), 141903 (2016).
- [8]. M. Upadhyaya, S. Nazanin Khatami and Z. Aksamija, Journal of Materials Research 30(17), 2649 (2015).
- [9]. A. Samarelli, L. Ferre, S. Cecchi, J. Frigerio, T. Etzelstorfer, E. Müller, Y. Zhang, J. R. Watling, D. Chrastina, G. Isella, J. Stangl, J. P. Hague, J. M. R. Weaver, P. Dobson, and D. J. Paul, Journal of Applied Physics 113(23), 233704 (2013).
- [10]. D.T. Morelli and J.P. Heremans, Physical Review B., 66(19), 195304 (2002).
- [11]. S. Yi and Ch. Yu Journal of Applied Physics 117(3), 035105 (2015).
- [12]. P. Ferrando-Villalba, A. Lopeandía, F. Alvarez, B. Paul, C. de Tomás, M. Alonso, M. Garriga, A. Goñi, J. Santiso, G. Garcia, and J.Rodriguez-Viejo, Nano Research 8(9), 2833 (2015).

В.В. Курилюк, О.М. Криг

V.V. Kuryliuk, O.M. Krit

## Calculations of the thermal conductivity of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ films with nonuniform composition

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

SiGe films have attracted much attention recently due to experimental demonstrations of improved thermoelectric properties over those of the corresponding bulk material. However, despite this increasing attention, available information on the thermoelectric properties of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  films is quite limited, especially for nonuniform composition in wide temperature interval. In this paper we have used the Boltzmann equation under the relaxation-time approximation to calculate the thermal conductivity of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  films with nonuniform composition. It is confirmed that SiGe films with nonuniform composition has significantly lower thermal conductivity than its uniform counterpart. This suggests that an improvement in thermoelectric properties is possible by using the SiGe films with nonuniform distribution of germanium.

**Keywords:** thermal conductivity, film, silicon, germanium, Boltzmann equation.