硅锗超晶格结构热导率的分子动力学模拟

孙兆伟,张兴丽

(哈尔滨工业大学 卫星工程技术研究所, 150001 哈尔滨, sunzhaowei@sina.vip.com)

摘 要:采用 Stillinger – Webber 势能函数描述硅锗超晶格结构原子间的相互作用,建立硅锗超晶格结构的 热传导系统,利用非平衡分子动力学模拟方法计算了不同周期数、不同厚度、不同温度下的 Si/Ge 超晶格结 构热导率.模拟结果表明:超晶格结构热导率随着周期长度和周期数的增加而逐渐增大.受界面热阻效应的 影响,靠近高温热墙处导热层的温度跳跃最为明显. 当温度在 200~600 K 变化时,热导率随着温度的升高 而增大,并且明显小于相应的合金材料热导率.

关键词:热导率;分子动力学;超晶格结构;界面热阻

中图分类号: 0369 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2011)07-0028-04

Molecular dynamics simulation on the thermal conductivity of Si/Ge superlattice system

SUN Zhao-wei, ZHANG Xing-li

(Research Institute of Satellite Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China, sunzhaowei@sina.vip.com)

Abstract: The interaction of atoms in the Si/Ge superlattice is described by using Stillinger-Weber potentials yield intermolecular energy and the heat transport system for Si/Ge superlattice is built up. The dependences of Si/Ge superlattice thermal conductivity on period length, number of periods and temperature are investigated by non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) simulation. The results of calculations show that the thermal conductivities increase with an increase in period length and the number of periods. Because of the effects of thermal boundary resistance offered by interfaces, the temperature drop across the interface closest to the hot reservoir is the highest. In addition, the thermal conductivities also increase with the increasing of temperature within the range from 200 K to 600 K. Compared with that of the corresponding SiGe alloy, the thermal conductivities of Si/Ge superlattice are much smaller.

Key words: thermal conductivity; molecular dynamics; superlattice; thermal boundary resistance

超晶格材料具有良好的热电性质,在计算机 芯片、MEMS、纳米材料制造、航空航天等领域有 广泛的应用.由于在很多情况下,热问题一直是这 些技术发展的瓶颈问题,因此超晶格结构热物性 已成为热传导领域的1个新的研究热点.分子动 力学计算机模拟是研究微尺度材料热传输特性的 有力工具,特别是对于一些理论上难以说明或实 验中难以观察的现象给出基于物质微观结构及分子动力学关系的解释.从统计物理的角度可以将 分子动力学分为平衡分子动力学模拟(EMD)和 非平衡分子动力学模拟(NEMD).前者计算平衡 系统的热流与时间的相关函数,然后通过 Green-Kubo 关系式得到热导率;后者需要对系统施加能 量产生热流,得到系统的温度梯度,根据 Fourier 定律计算热导率.近年来,许多学者通过分子动力 学方法对超晶格材料的热导率进行了深入的研 究. Chen 等^[1]利用 NEMD 模拟方法研究了晶格周 期长度对超晶格结构热导率的影响,得出当晶格

收稿日期: 2010-03-22.

基金项目:长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0520).

作者简介:孙兆伟(1963—),男,教授,博士生导师.

的周期长度小于声子的平均自由程时,热导率会 出现最小值的结果;Deyu等^[2]对 Si/SiGe 纳米线 结构进行研究,表明其热导率受边界散射机制的 影响随着温度的升高而有下降的趋势.这些研究 都表明微尺度下超晶格结构的热导率明显小于大 体积情况下的热导率值.本文在此研究的基础上 利用 NEMD 模拟方法研究了 Si/Ge 超晶格结构热 导率随周期长度、周期数及温度的变化规律,并且 讨论了界面热阻对超晶格结构热导率的影响 特性.

1 分子动力学模拟方法

1.1 超晶格结构导热模型

超晶格结构导热模型如图 1 所示. 在 Y、Z 方向施加周期性边界条件时,由于垂直热流方向的 横截面积过小会对热导率的计算结果产生误 差^[3-4],因此本文选取的 YOZ 横截面积为4 UC × 4 UC(Unit Cell,晶胞长度).为建立热流方向的温 度梯度,在 X 方向上布置随机恒温热墙. 模型中 的高低温热墙材料同各自临近的超晶格材料相 同,并设定其厚度为 3 UC;模型最外层设置厚度 为 2 UC 的绝热壁,作用是减少导热层内的粒子蒸 发,防止与外界产生热量交换,并设定该区域粒子 的速度为 0.





Stillinger 和 Weber 在 1985 年提出了稳定金 刚石结构的多体势能函数来描述超晶格结构分子 之间的相互作用 N个粒子的总势能为^[5]

其中 θ_{jik} 是 \mathbf{r}_{ij} 和 \mathbf{r}_{ik} 的夹角,式中的各物理参数值 如表1 所示^[6].

参数	ε /J	σ /10 ⁻¹⁰ m	A	В	η	γ	r _c
Si	3. 472 3 × 10 $^{-19}$	2.095 1	7.049 556 277	0.602 224 558 4	21.0	1.2	1.8
Ge	3. 085 0 × 10 $^{-19}$	2.181 0	7.049 556 277	0.602 224 558 4	31.0	1.2	1.8

表1 硅锗 S-W 势能参数

计算分子间作用势能和作用力需要花费大量 的运算时间,因此本文采用 Cell 列表法为 Velet 列表法建立列表,用 Velet 列表法计算原子间势 能和作用力,这样可以大大提高计算速度^[7].

1.3 局域温度修正

由 Boltzmann 分布函数可以获得导热区域内 每个粒子的动能,系统温度可以表示为

1.
$$5Nk_{\rm B}T_{\rm MD} = 0.5M\sum_{i=1}^{N}v_i^2$$
. (1)

式中, $k_{\rm B}$ 是 Boltzmann 常数, N 为系统中的粒子数.

式(1)成立的前提条件之一是系统温度远高 于材料的 debye 温度 $\theta_{\rm D}$,由于模拟过程中的平衡 温度低于 Si 的 Debye 温度(645 K),因此需对系 统的局域稳定进行量子化修正,才能获得超晶格 结构热导率的真实值^[8].假设系统总能量是动能 的 2 倍,通过求解积分方程得到系统的真实温度, 如下所示:

$$3Nk_{\rm B}T_{\rm MD} = \int_{0}^{\omega_{\rm D}} D(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle d\omega .$$
 (2)

式的右边是系统中粒子的总能量, $D(\omega)$ 为声子 密度分布函数; ω 为声子频率;n 为对应于热平衡 温度 T 的声子平均占有数,该占有数满足 Planck 分布(即 Bose – Einstein 统计).

这样 Fourier 定律中的温度梯度可以修正为

$$q = -\lambda_{\rm MD} \frac{\partial T_{\rm MD}}{\partial x} = -\lambda_{\rm MD} \frac{\partial T_{\rm MD}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$$

1.4 热导率计算

利用非平衡分子动力学(NEMD)方法,对系 统施加1个给定的热流,在系统内部自然形成1 个温度梯度.系统的热流通过动能的变化量反应, *X*方向的热流密度可以表示为

$$q_x = \frac{(\Delta Kin_{\rm H} + \Delta Kin_{\rm c})/2}{\Delta t \cdot L_y \cdot L_z} \,.$$

由 Fourier 定律得到热导率为

$$\lambda = -\frac{\left(\Delta Kin_{\rm H} + \Delta Kin_{\rm e}\right)/2}{\Delta t \cdot L_{\rm y} \cdot L_{\rm z} \langle \frac{\partial T}{\partial x} \rangle}$$

其中: $\Delta Kin_{\rm H}$ 、 $\Delta Kin_{\rm e}$ 分别是高温端和低温端在时间 Δt 内的动能变化; L_y ,· L_z 为截面 YOZ 的面积; Δt 为时间步长, $\Delta t = 0.005 \tau_0 (\tau_0$ 为特征时间,且 $\tau_0 = \sqrt{\sigma(m/\varepsilon)}$).

2 模拟结果

2.1 导热区域的温度分布

本次对 Si/Ge 超晶格结构的 NEMD 模拟总的 模拟步长数为 7 × 10⁷,其中前 10⁶ 步使系统趋于 平衡. 在不同的温度下,高低温热墙的温度设为 $T_{hot} = (T + 20) K 及 T_{cold} = (T - 20) K. 根据式$ (2) 得到周期长度为 10 UC,周期数为 2 的超晶格结构 X 方向导热层的温度分布,如图 2 所示.



图 2 界面温度的变化

从图中可以看出在 Si-Ge 每个交界面处都存 在温度跳跃,在温度较高的第1个界面处的突变 要比温度较低处更加明显.超晶格结构界面处平 衡温度的主要影响因素是:1)高温热墙与其临近 的 Si 粒子层和低温热墙与其临近的 Ge 粒子层之 间的界面特性;2)高低温热墙的厚度.由于随着 界面周期数的增加,高低温热墙厚度对导热层温 度的影响逐渐减弱^[9],因此本文中的温度跳跃变 化主要是受界面热阻机制的影响,即靠近高温热 墙处粒子的界面反射率增加使界面热阻增加,从 而引起温度的下降^[10].另外 Si 和 Ge 粒子通过第 1 个界面的声子振动波谱是连续,而在剩余的界 面声子振动波谱的连续性降低,这也导致第1个 界面温度下降得比其余界面更加明显^[11].

2.2 周期长度对超晶格结构热导率的影响

通过改变超晶格结构的周期长度来研究周期 长度与热导率之间的变化关系,如图 3 所示.随着 周期长度的增加,在系统温度为 300 K 和 500 K 时热导率也随之增大,并且两者接近于线性关系.

超晶格结构的热阻由两层材料的固有热阻和

界面热阻组成,因此本文结构的热阻表达式为

 $R = nR_{BD} + N(R_{Si} + R_{Ge})$. (10) 式中的 R_{BD} 为界面热阻; R_{Si} 、 R_{Ge} 为硅锗材料每层 的热阻,可近似为常数;n 为界面层数,其值为n = 2N - 1,N 为超晶格的周期数. Chen 等^[10]通过理 论公式推导得出固体超晶格结构有效热导率表达 式为

$$\lambda = \frac{L_{\rm P}}{R_{\rm sc} + R_{\rm c} + 2R_{\rm PD} - R_{\rm PD}/N}$$

式中 L_P 为超晶格结构的周期长度.上式说明超晶格结构的热导率随着周期长度的增大而增大,并且两者呈线性关系,与本次的模拟结果吻合较好.



图 3 热导率同周期长度的关系

2.3 周期数对超晶格结构热导率的影响

超晶格结构中,周期数的变化也会使界面热效应发生改变,从而导致热导率发生变化.图4是温度为400 K时,周期长度分别为5 UC、10 UC的结构热导率随周期数的变化关系.从图中可以很明显看出2种结构的热导率随周期数的增加而增大,并且周期长度越大的结构,其周期数对热导率的影响越明显.这是因为周期数越大,Si/Ge 交界面就越多,界面总热阻随之增加;同时周期数越大,也使导热层总厚度增大,因此界面热阻在总热阻中所占的比例不断下降,界面效应慢慢减弱,热导率就逐渐增大.对于周期长度更大的结构,整个导热层厚度的增加使温度梯度下降更加剧烈,热导率上升更快.

2.4 温度对超晶格结构热导率的影响

图 5 是周期长度为 10 UC 的 Si/Ge 超晶格结构温度与热导率的变化关系,从图中可以看出热导率随着温度的升高而略微增大.由于温度越高引起的热流波动越大,使振动频率大的声子比振动频率低的声子要多,从而增加了粒子在界面处的非弹性散射几率,界面热阻变小,热导率也随之逐渐增大.与文献[12]中的相应的 SiGe 合金结构相比,超晶格结构可以有效的减小材料热导率,从而提高材料的热电品质指数.



图 5 热导率同温度的变化关系

3 结 论

利用非平衡分子动力学方法分析了硅锗超晶 格结构的热传导性能,仿真结果表明:

 1)温度在靠近高温热墙的第1个交界面发 生明显突变,这种现象应归结于界面几何特性的 不同,导致声子反射率不同.第1个交界面的反射 率增加,界面热阻因此增加,使温度发生跳跃.

2)超晶格结构的法向热导率随着周期长度 及周期数的增加都呈近似线性地增加.周期长度 越大的结构,周期数对热导率产生的影响越大.界 面热阻效应随着周期数的增加而慢慢减弱.

3)随着温度的升高 Si/Ge 超晶格结构的热导率也随之略微增大,这与高温下分子的界面散射机制有关,同时模拟结果明显小于相应的合金结构热导率.

参考文献:

- [1] CHEN Yunfei, DEYU L, JENNIFER R. Minimum superlattice thermal conductivity from molecular dynamics
 [J]. Physical Review B, 2005, 72(174302):1-6.
- [2] DEYU L, YIYING W, ARUN M. Thermal conductivity of Si/SiGe superlattice nanowires [J]. Applied Physics Letters, 2003, 15(83): 3186-3188.
- [3] 孔宪仁, 吴国强, 孙兆伟,等. 单晶碳和锗薄膜热导率的分子动力学模拟[J]. 哈尔滨工业大学学报(自然科学版),2006,38(4):517-519.
- [4] SCHELLING P K, PHILLPOT S R, KEBLINSKI P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity [J]. Physical Review B, 2002, 65 (14): 144306.
- [5] STILLINGER F, WEBER T. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon [J]. Physical Review B, 1985, 31(8): 5262 - 5271.
- [6] SRINIVASAN S, MILLER R S. On parallel nonequilibrium molecular dynamics simulations of heat conduction in heterogeneous materials with three-body potentials: Si/Ge superlattice [J]. Numerical Heat Transfer B, 2007, 52(4): 297 - 321.
- [7] 弗兰克. 分子模拟——从算法到应用[M]. 汪文川,
 译. 北京: 化学工业出版社, 2002:351-354.
- [8] 吴国强,孔宪仁,孙兆伟,等.单晶硅薄膜法向热导率的分子动力学模拟[J].哈尔滨工业大学学报(自然科学版),2007,39(9):1366-1369.
- [9] LANDRY E S, MCGAUHEY A, HUSSEIN M. Molecular dynamics prediction of the thermal conductivity of Si/Ge superlattices [C]//Proceedings of the HT2007 ASME-JSME Thermal Engineering Summer Heat Transfer. Vancouver:[s. n.], 2007: 664 - 671.
- [10] CHEN Yunfei, LI D, YANG J. Molecular dynamics simulation of Ar/Kr superlattice nanowires [J]. Physical Review B, 2004, 349(1/2/3/4): 270 - 280.
- [11]SAMVEDI V, TOMAR V. The role of interface thermal boundary resistance in the overall thermal conductivity of Si/Ge multilayered structures [J]. Nanotechnology. 2009, 20(36): 365701.
- [12] ASHTON S, PATRICK K. Thermal resistivity of Si-Ge alloys by molecular dynamic simulation [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(11):1-6.

(编辑 张 宏)