

УДК 536.21

АНИЗОТРОПИЯ ПРОДОЛЬНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ
В (001), (110) И (111)-ОРИЕНТИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ Si/Ge ПЛЁНКАХ

Хомец А.Л.¹, Сафронов И.В.², Филонов А.Б.¹, Мигас Д.Б.^{1,3}

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь, migas@bsuir.by

²Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

³Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Российская Федерация

Аннотация: В работе с помощью метода молекулярной динамики проведено исследование влияния поверхности и границ раздела на анизотропию продольной теплопроводности слоистых Si/Ge плёнок с (001), (110) и (111) ориентациями. Показано, что анизотропный тепловой транспорт в слоистых Si/Ge плёнках характерен для (001) и (110) ориентаций, в то время как в Si/Ge сверхрешётках анизотропия сохраняется только в случае (110) ориентации. Обсуждено изменение фононных дисперсионных кривых, а также влияние фонон-поверхностного и фонон-интерфейсного рассеяния в возникновении анизотропии.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, кремний, германий, тонкие плёнки, поверхность, молекулярная динамика, фононная теплопроводность.

I. ВВЕДЕНИЕ

В современной кремниевой микро- и нанoeлектронике большое тепловыделение является одной из главных проблем, что требует поиска или разработки новых материалов с высокой теплопроводностью. В то же время разработка материалов с низкой теплопроводностью необходима для эффективного термоэлектрического преобразования [1]. В последнем случае необходимо значительно уменьшать фононную составляющую теплопроводности (κ_l), что в настоящее время является одним из основных подходов для увеличения термоэлектрической эффективности при использовании структур пониженной размерности, таких как тонкие плёнки или сверхрешётки [1]. В подобных структурах происходит существенное изменение фононного теплового транспорта, что связано с различными эффектами (например, изменение фононных дисперсионных кривых [2], локализацией поверхностных фононов [3], эффект фононного обеднения [4] и др.). Из-за этого структуры пониженной размерности характеризуются существенным снижением теплопроводности без существенного снижения электропроводности.

С момента появления данного подхода большие усилия были направлены на исследование теплового транспорта в структурах пониженной размерности на основе Si. Например, для улучшения термоэлектрической эффективности 2D структур за счет снижения теплопроводности предлагаются следующие стратегии: формирование Si плёнок с толщиной от 1 до 100 нм [4, 5] (дополнительный механизм рассеяния фононов на поверхности), создание Si/Ge сверхрешёток с небольшой длиной периода [6] (механизм рассеяния фононов на границе раздела), а также изменение структурного совершенства границ раздела (интерфейсов) за счет диффузионного перемешивания (диффузионно-сплавной механизм рассеяния фононов) [5]. Помимо этого, внимание уделялось исследованию влияния кристаллографической ориентации на теплопроводность в Si плёнках с учетом поверхностной реконструкции [7]. Следует отметить, что продольная фононная теплопроводность слоистых Si/Ge плёнок с небольшим числом периодов не исследовалась. В наших предыдущих работах теоретически изучалось влияние ориентации поверхности и границ раздела на поперечную [8] и продольную теплопроводность [8-10] слоистых Si/Ge плёнок. Однако, не уделялось должного внимания появлению анизотропии в случае продольной теплопроводности для плёнок с тремя основными низкоиндексными ориентациями. Цель данной работы заключается в теоретическом исследовании анизотропии продольной теплопроводности (001), (110) и (111) ориентированных слоистых Si/Ge плёнок.

II. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

В работе были рассмотрены (001), (110) и (111)-ориентированные симметричные слоистые Si/Ge плёнки с резкими границами раздела. Проводилась $p(2 \times 1)$, $p(1 \times 1)$ и $p(2 \times 1)$ реконструкция свободных поверхностей для (001), (110) и (111) ориентаций, соответственно. Длина периода для (001), (110) и (111) ориентаций отличалась и составляла 1.1, 1.6 и 1.9 нм, соответственно. Число Si/Ge периодов (n) варьировалось от 1 до 48. Дополнительно рассматривались Si/Ge сверхрешётки (без свободных поверхностей) с аналогичными кристаллографическими ориентациями и длинами периода.

Для всех рассматриваемых структур проводилась оптимизация структуры с помощью метода молекулярной статики, реализованного в программном пакете LAMMPS [11]. Использовались трехмерные периодические граничные условия с вакуумным зазором около 5 нм над плоскостью укладки слоёв для имитации тонкоплёночной структуры. Для описания межатомного взаимодействия использовался потенциал Терсоффа. Решеточная теплопроводность для всех рассматриваемых структур рассчитывалась с помощью метода неравновесной молекулярной динамики по закону Фурье, реализованного в программном пакете LAMMPS.

Расчет фононных дисперсионных кривых, групповых скоростей и колебательных плотностей состояний в гармоническом приближении проводился с использованием программы Phonopy [12]. Силовые константы второго порядка для оптимизированных супер-ячеек рассчитывались с помощью метода конечных смещений с использованием программы phonoLAMMPS. Применялись непримитивные элементарные ячейки, ограниченные толщиной в случае слоистой Si/Ge плёнки и одним периодом в случае Si/Ge сверхрешётки. Расчет групповых скоростей фононов проводился из соответствующих дисперсионных кривых как: $v_g = d\omega/dq$, где ω – частота фононов, q - волновой вектор. Колебательные плотности состояний (VDOS) рассчитывались для различных областей слоистой структуры (поверхность, граница раздела и объем) с использованием метода тетраэдров путем интегрирования по зоне Бриллюэна с использованием равномерной $15 \times 15 \times 15$ q -сетки. Колебательные плотности состояний проецировались на определенное транспортное направление.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с результатами расчетов теплопроводности [8-10] было обнаружено, что продольная теплопроводность слоистых Si/Ge плёнок зависит от толщины, при этом наименьшие значения теплопроводности во всём диапазоне рассматриваемых толщин характерны для (001)/ $[\bar{1}10]$ и 110/[001] по сравнению с (001)/[110] и (110)/ $[\bar{1}10]$ транспортными направлениями соответственно, в то время как для (111)/ $[\bar{1}\bar{1}2]$ и (111)/ $[\bar{1}10]$ случаев значения теплопроводности сопоставимы. Также было установлено, что анизотропия продольной теплопроводности обусловлена не только транспортным направлением, но и толщиной пленки. Наибольшие значения коэффициента анизотропии (γ) наблюдались при наименьших толщинах плёнок (1,1-1,9 нм) и составляли 3,1 для (001), 2,5 для (110) и 1,1 для (111) ориентаций, соответственно. По мере увеличения толщины (или числа периодов n) γ снижается, и, в случае Si/Ge сверхрешётки, полностью подавляется для (001) и (111) ориентаций, а для (110) ориентации – оказался равным 1,5.

При увеличении толщины плёнки уменьшается доля поверхностных атомов, что будет приводить к перераспределению механизмов фононного рассеяния с фонон-поверхностного на фонон-интерфейсное и фонон-фононное рассеяния. Различное значение γ в случае слоистых Si/Ge плёнок может свидетельствовать об отличающемся влиянии поверхности для различных ориентаций и направлений. В то же время сохранение анизотропии в случае (110) ориентации указывает на различное влияние границ раздела на продольный тепловой транспорт. Для качественного обоснования данных выводов на рисунке 1 представлены фононные дисперсионные кривые, групповые скорости и колебательные плотности состояний для слоистых Si/Ge плёнок и сверхрешёток всех рассматриваемых низкоиндексных ориентаций вдоль различных транспортных направлений.

Анализ дисперсионных кривых для слоистых Si/Ge плёнок выявил различную степень симметрии ветвей для всех ориентаций, что может свидетельствовать об отличающейся групповой скорости фононов. Наиболее существенное отличие групповой скорости акустических фононов характерно для (001) и (110) ориентаций, в то время как в случае (111) ориентации отличие несущественное, что может быть обусловлено симметричной формой изознергетической поверхности для фононов [7]. Помимо этого, для (001)/ $[\bar{1}10]$ и 110/[001] транспортных направлений характерно наличие акустико-оптического сцепления [8], что является причиной сильного резонансного рассеяния [13]. Анализируя колебательные плотности состояний можно отметить наличие рассогласования спектров поверхностных и объемных атомов в низкочастотной области (около 2,5 ТГц) в случае (001)/ $[\bar{1}10]$ и 110/[001] транспортных направлений, что может быть причиной более сильного фонон-поверхностного рассеяния по отношению к (001)/[110] и (110)/ $[\bar{1}10]$ транспортным направлениям, соответственно. Для (111)/ $[\bar{1}\bar{1}2]$ и (111)/ $[\bar{1}10]$ транспортных направлений такого рассогласования колебательных спектров не наблюдается, а сами спектры подобны.

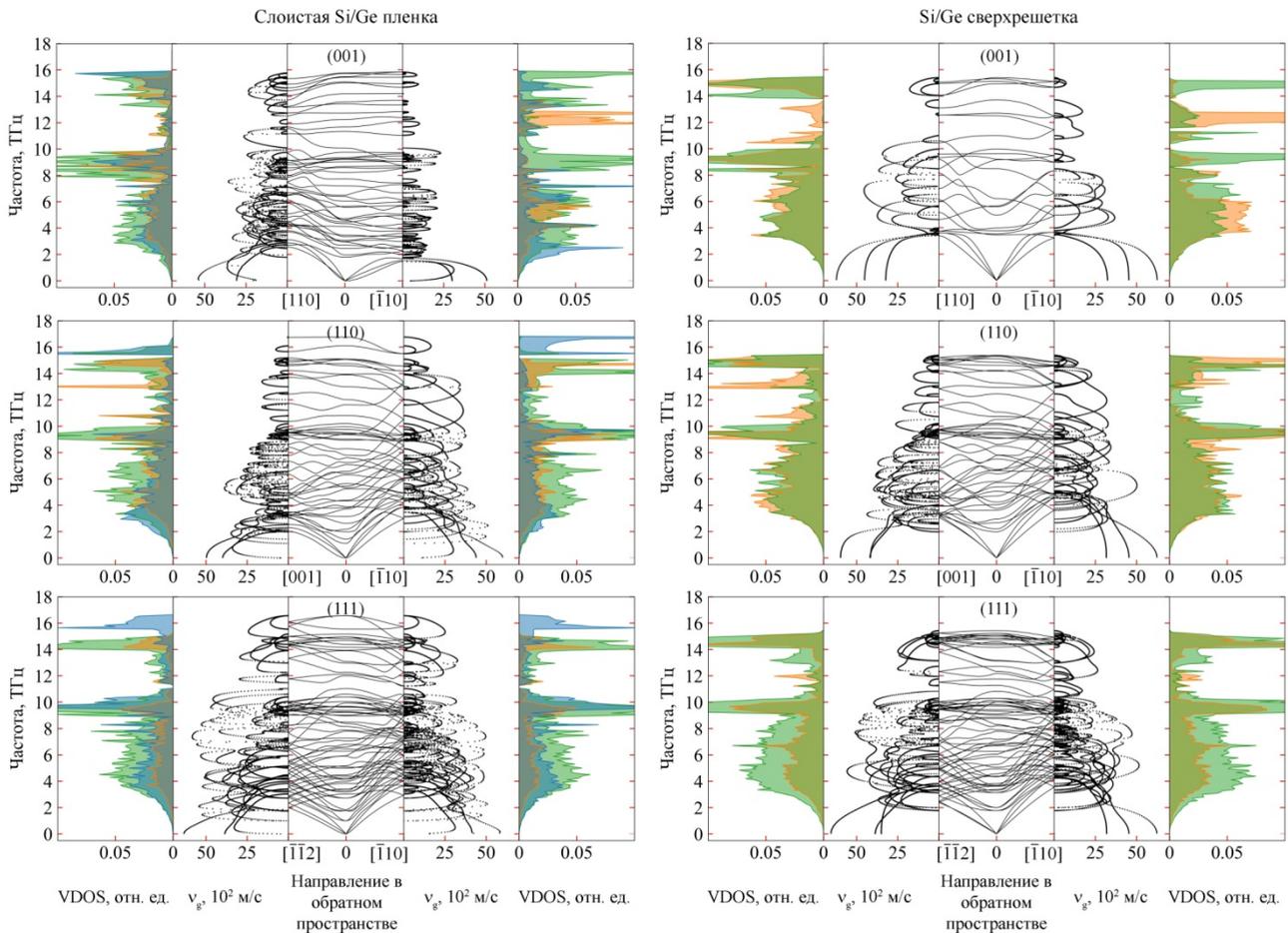


Рисунок 1. Фононные дисперсионные кривые, групповые скорости и колебательные плотности состояний (VDOS) для различных транспортных направлений (001), (110) и (111)-ориентированных слоистых Si/Ge плёнок и сверхрешёток. На VDOS зеленый, оранжевый и синий цвета соответствуют объемным, интерфейсным и поверхностным атомам соответственно.

В случае Si/Ge сверхрешёток, степень симметрии ветвей увеличивается. В то же время из частотных зависимостей групповой скорости фононов можно отметить, что групповая скорость фононов существенно отличается в случае (110)/ $[\bar{1}10]$ и 110/[001] транспортных направлений. Менее существенное отличие групповой скорости фононов характерно для (111)/ $[\bar{1}\bar{1}2]$ и (111)/ $[\bar{1}10]$ транспортных направлений, как и в случае плёнок. Анализируя колебательные плотности состояний для Si/Ge сверхрешёток можно отметить более сильное увеличение амплитуды и рассогласование спектров объемных и интерфейсных атомов в широком диапазоне частот в случае (001)/ $[\bar{1}10]$ и 110/[001] транспортных направлений, по отношению к (001)/[110] и (110)/ $[\bar{1}10]$ транспортным направлениям, что может являться причиной более сильного фонон-интерфейсного рассеяния.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено теоретическое исследование влияния поверхности и границ раздела на анизотропию продольной теплопроводности (001), (110) и (111)-ориентированных слоистых Si/Ge плёнок. Установлено, что анизотропия продольной теплопроводности обусловлена как различием групповых скоростей фононов, так и отличающимся влиянием фонон-поверхностного и фонон-интерфейсного рассеяния для различных ориентаций и транспортных направлений. В случае слоистых Si/Ge плёнок и сверхрешёток, отличие групповых скоростей фононов является наибольшим для (001) ориентаций и наименьшим для (111) ориентаций. Помимо этого, для (001)/ $[\bar{1}10]$ и 110/[001] транспортных направлений характерно наличие акустико-оптического сцепления и поверхностной локализации низкочастотных фононов, что может являться причиной более сильного фонон-поверхностного рассеяния.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнялось в рамках задания «Низкоразмерные и наноструктурированные материалы для преобразования и аккумуляции энергии» в ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» 6.1. подпрограмма «Наноструктурные материалы, нанотехнологии, нанотехника («Наноструктура»)» на 2021-2025 годы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Review of Si-Based Thin Films and Materials for Thermoelectric Energy Harvesting and Their Integration into Electronic Devices for Energy Management Systems / C.R. Ascencio-Hurtado [et. al] // Eng. – 2023. – Vol. 4. P – 1409–1431.
- [2] In-plane and out-of-plane Thermal Conductivity of Silicon Thin Films Predicted by Molecular Dynamics / C. Gomes [et. al] // Journal of Heat Transfer. – 2006. – Vol. 128. №. – 5. P – 1114–1121.
- [3] Sansoz, F. Surface faceting dependence of thermal transport in silicon nanowires / F. Sansoz // Nano Lett. – 2011. – Vol. 11. – P. 5378–5382.
- [4] Wang, X. Computational Study of In-plane Phonon Thermal Conductivity in Si Thin Films / X. Wang, B. Huang // Scientific Reports. – 2014. – Vol. 4. № – 1. P. 6399.
- [5] Maldovan, M. Specular Reflection leads to maximum reduction in cross-plane thermal conductivity / M. Maldovan // J. Appl. Phys. – 2019. – Vol. 125. – P. 224301.
- [6] Thermal conductivity engineering of bulk and one-dimensional Si-Ge nanoarchitectures / A. Kandemir [et al.] // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2017. – Vol. 18. – № 1. – P. 187–196.
- [7] Karamitaheri, H. Ballistic phonon transport in ultra-thin silicon layers: Effects of confinement and orientation / H. Karamitaheri [et. al] // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 113. – P. 204305.
- [8] Orientation and size effects on phonon thermal conductivity in silicon/germanium multilayer structures / A.L. Khamets [et. al] // Japanese Journal of Applied Physics. – 2023. – Vol. 62. – C. SD0804.
- [9] Влияние поверхности и границ раздела на продольный тепловой транспорт в слоистых тонкопленочных структурах Si/Ge / А.Л. Хомец [и др.] // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64. - №. 5. – С. 564–569.
- [10] Влияние морфологии поверхности и границ раздела на продольную фононную теплопроводность в тонкопленочных структурах Ge(001) и Si/Ge(001) / А.Л. Хомец [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2023. – Т. 57. - №. 3. – С. 131–137.
- [11] Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S. Plimpton // J. Comp. Phys. – 1995. – Vol. 117. – № 1 – P. 1–19.
- [12] Togo, A. First principles phonon calculations in materials science / A. Togo, I. Tanaka // Scripta Materialia. – 2015. – Vol. 108. – P. 1-5.
- [13] Xie, H. The Role of Off-centring Behavior and Acoustic-Optical Phonon Coupling in Heat Transport / H. Xie // Materials Lab. – 2022. – Vol. 1. P. 220051.

ANISOTROPY OF IN-PLANE THERMAL CONDUCTIVITY OF (001), (110) AND (111)-ORIENTED LAYERED Si/Ge THIN-FILMS

A.L. Khamets¹, I.V. Safronov², A.B. Filonov¹, D.B. Migas^{1,3}

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus,
migas@bsuir.by

²Belarus State University, Minsk, Republic of Belarus

³National Nuclear Research University MEPhI, Moscow, Russian Federation

Abstract: In this work by means molecular dynamics method the effect of surface and interfaces on the anisotropy of the in-plane thermal conductivity of layered Si/Ge films with (001), (110) and (111) orientations were studied. It was shown that the anisotropic thermal transport in layered Si/Ge thin-films is typical of (001) and (110) orientations, while in Si/Ge superlattices anisotropy is retained only in the case of (110) orientation. The change in phonon dispersion curves and the influence of phonon-surface and phonon-interface scattering on the occurrence of anisotropy was studied.

Keywords: Thermoelectric materials, molecular dynamics, silicon, germanium, thin-film, surface, phonon thermal conductivity.