

单晶 Ge 纳米薄膜面向热导率的分子动力学模拟

张兴丽¹, 吴国强²

(1. 东北林业大学, 黑龙江 哈尔滨 150040)

(2. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

摘要: 利用非平衡分子动力学模拟方法研究了单晶 Ge 薄膜的厚度以及温度对其面向热导率的影响规律。针对单晶 Ge 薄膜的结构特点和导热机制, 采用 Stillinger-Weber 势能模型描述 Ge 粒子间的相互作用, 并且建立面向稳态热传导模型。模拟结果显示, 单晶 Ge 薄膜面向热导率具有明显尺寸效应, 随薄膜厚度的增加而增大, 随温度的升高而减小。与法向热导率的模拟结果进行比较, 证明单晶 Ge 薄膜热导率具有各向异性的特点。

关键词: 面向热导率; 单晶 Ge 薄膜; 分子动力学

中图分类号: O484.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)03-0656-04

由于 Ge 纳米薄膜具有比 Si 纳米薄膜更高的载流子迁移率以及更为优异的光学吸收特性, 并且随着利用离子束、电子束以及硅基外延生长等制备 Ge 纳米薄膜的工艺日益成熟, 在光纤通信器件、微电子器件中使用 Ge 纳米薄膜来代替以前广泛应用的 Si 薄膜成为进一步提高器件性能的有效途径^[1-3]。纳米薄膜的导热特性与器件的热分析和热管理密切相关, 因此对薄膜导热重要的物性参数热导率的研究受到了广泛关注。在理论方面, 主要基于气动理论以及 Boltzmann 输运方程建立不同的模型来对薄膜热导率进行半解析求解^[4-6]; 另一方面, 计算机模拟技术也成为从原子层面来研究薄膜导热特性的有力工具, 其中的分子动力学 (MD) 模拟方法常常应用于半导体薄膜材料热导率的计算中^[7-9]。目前已有大量学者对薄膜材料垂直于膜平面方向的热导率进行了深入地研究^[10-12], 但对具有重要应用意义的薄膜面向热导率研究较少。因此, 本研究主要利用分子动力学模拟中的非平衡态分子动力学模拟方法 (NEMD) 对 Ge 纳米薄膜面向热导率进行定量分析。

1 模拟方法

1.1 MD 模拟的势能模型

在 MD 模拟中, 需要选取恰当的势能模型来描述分子之间的作用力。Stillinger-Weber 势能函数是一种包括两体和三体相互作用可以用来描述具有金刚石结构的半导体物质的经验势函数^[13,14], 选用该势函数来

模拟 Ge 粒子间的相互作用。

在不考虑外力场作用的条件下, Stillinger-Weber 势能模型中 N 个粒子的总势能 Φ 可以表示为:

$$\Phi = \sum_{i<j} \epsilon f_2\left(\frac{r}{\sigma}\right) + \sum_{i<j<k} \epsilon f_3\left(\frac{\vec{r}_i}{\sigma}, \frac{\vec{r}_j}{\sigma}, \frac{\vec{r}_k}{\sigma}\right) \quad (1)$$

式中, σ 为平衡常数; ϵ 为势阱常数。两体势 f_2 函数可由下式给出:

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-q}) \exp\left[(r-a)^{-1}\right], & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases} \quad (2)$$

式中, a 为截断半径; r 为原子间无量纲化距离。相应的, 记 r_i, r_j, r_k 分别为原子 i, j, k 的无量纲位置。 p, q 为 S-W 势能函数依据每种材料的特点设定的参数值, Ge 薄膜材料的 $p=4, q=0$ 。三体势 f_3 可以表示为:

$$f_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \quad (3)$$

式中, r_{ij} 为原子 i 和 j 之间的距离; θ_{ikj} 为原子 i 和原子 j, k 之间的夹角。函数 h 为:

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \begin{cases} \eta \exp\left[\frac{r}{(r_{ij}-a_{ij}^2)} + \frac{r}{(r_{ik}-a_{ij}^2)}\right] (\cos\theta_{jik} + \frac{1}{3})^2, & (r_{ij} < a \text{ 或 } r_{ik} > a) \\ 0, & (r_{ij} > a \text{ 或 } r_{ik} < a) \end{cases} \quad (4)$$

1.2 MD 模拟的稳态导热模型

在 Ge 纳米薄膜中, 声子 (晶格振动) 对材料热

收稿日期: 2014-03-15

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (DL12BB38)

作者简介: 张兴丽, 女, 1981 年生, 博士, 讲师, 东北林业大学机电学院, 黑龙江 哈尔滨 150040, 电话: 0451-82190399, E-mail: cindy07b@126.com

导率起决定作用，因此研究的是声子热传导的理想体系。图 1 是单晶 Ge 薄膜稳态导热的分子动力学模型示意图，X 方向、Y 方向和 Z 方向分别代表薄膜的长度、厚度以及宽度方向。在 X 方向上将系统划分为 3 个区域：正中间区域是单晶薄膜的导热模拟区域；导热区域两侧的区域分别表示模拟系统的高温 and 低温热浴，热浴长度要保证系统最外侧绝热壁中的粒子不能和导热区域粒子相互作用，因此要求其长度大于截断半径，设定为 3UC (UC, 晶胞长度)；为了防止导热区域内的粒子蒸发，与外界产生热量交换在系统最外侧额外引入 2 层固定的粒子作为系统的绝热壁。在薄膜平面的 X 和 Y 方向以及 Y 和 Z 方向上施加周期性边界条件来代表 Ge 薄膜面向尺寸的无穷大。

全部 Ge 粒子的初始位置是固定在面心立方结构的晶格点阵位置上，粒子的初始速度满足一定温度下的 Maxwell-Boltzmann 随机分布。采用 Jund 和 Jullien^[15]对体系施加特定热流的方法，即在每个时间步长内通过标定高温热浴内粒子速度向高温热浴注入能量 ΔE_k ，同样通过标定低温热浴内粒子速度从低温热浴取走相同的能量 ΔE_k 。因此达到稳定状态后通过系统的恒定热流 q_x 为：

$$q_x = \frac{\Delta E_k}{2A\tau} \quad (5)$$

式中，A 为系统垂直于热流方向的横截面积； τ 为时间步长。由 Fourier 定律可得到系统热导率 λ 为：

$$\lambda = -\frac{q_x}{\partial T / \partial x} \quad (6)$$

高温热浴和低温热浴内能量的变化通过标定全部粒子的速度来实现，粒子速度 v_i^{new} 标定后的表达式为：

$$v_i^{\text{new}} = v_G + k(v_i - v_G) \quad (7)$$

式中 k 为标定因子； v_G 表示粒子质心速度。根据动量守恒和能量守恒定律得到：

$$k = \sqrt{1 + \frac{\Delta E_k}{E_c}} \quad (8)$$

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 - \frac{1}{2} \sum_i m_i v_G^2 \quad (9)$$

式中， N 为层中粒子数； m_i 和 v_i 表示粒子的质量和速度。

2 结果与讨论

对单晶 Ge 薄膜面向传热性质的 MD 模拟研究是在保持系统总能量、总粒子数和总体积不变的微正则系统条件下进行的，平均温度为 300~600 K。Ge 的晶格常数为 0.5657 nm，模拟中的单晶薄膜厚度为 2.8285~11.314 nm。模拟总时间步数为 8×10^6 ，时间步长为

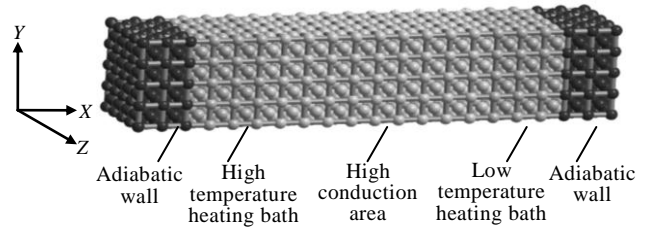


图 1 单晶 Ge 薄膜的稳态导热分子动力学模型
Fig.1 Heat conduction MD model of Ge thin films

1fs，其中前 10^6 步是弛豫过程，以使系统达到稳定状态，其余时间步用来统计热流密度和温度梯度，计算热导率。

通过统计长度方向每一层粒子的动能可以获得导热区域各层温度的计算公式为：

$$\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^{N_j} m_i v_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T_{MD} \quad (10)$$

式中， T_{MD} 表示各层的局域温度， k_B 为玻尔兹曼常数，等于 $1.380\ 650\ 5 \times 10^{-23}$ J/K。经典 Boltzmann 统计成立的前提条件是：(1) 系统温度要远远高于材料的 Debye 温度；(2) 系统温度对材料的热容没有影响。由于 MD 模拟的温度低于 Ge 的 Debye 温度 (单晶 Ge 的 Debye 温度为 374 K)，因此采用 Debye 模型对系统的温度进行量子化修正。通过求解积分方程：

$$3N_j k_B T_{j, MD} = \sum_p \int D_p(\omega) \langle n_p(\omega, T) \rangle d\omega \quad (11)$$

可得到修正后的各层真实的晶格温度 T 。

图 2 是长度为 11.312 nm，宽度为 2.263 nm，而厚度不同的单晶 Ge 薄膜在平均温度为 400 K 时沿长度方向的温度分布。从图中可以看出，与法向热导率的 MD 模拟结果相类似，在靠近高温、低温热浴处的温度有明显的跳跃，存在边界效应；而离高低温热浴较远的非边界部分温度具有很好的线性分布，因此可认为系统基本处于稳态，可利用公式(6)来计算面向热导率。

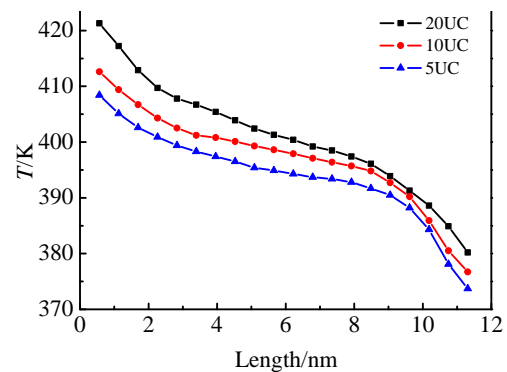


图 2 单晶 Ge 薄膜长度方向的温度分布
Fig.2 Thermal profile of Ge thin films along length direction

单晶 Ge 薄膜面向热导率与薄膜厚度的关系曲线如图 3 所示。在薄膜厚度增大的情况下，热导率也随之增大，但远远小于相同温度下的体态 Ge 的实验结果，具有明显的尺寸效应。与相同温度下的法向热导率模拟结果相比^[16]，面向热导率在每个厚度下的模拟值均大于法向值，并且薄膜厚度越小，两者的差值越大，该模拟结果表明单晶 Ge 薄膜的热导率具有各向异性的特点。由于 2 种情况下的 Ge 薄膜具有相同的晶格结构，因此 Ge 薄膜热导率各向异性与晶格结构本身的各向异性关联不大，薄膜边界对面向和法向声子的散射程度不同是导致薄膜热导率各向异性的主要原因。当 Ge 薄膜中声子沿平行于薄膜边界运输时，边界限制对其影响明显小于垂直于薄膜平面方向运输的声子，因此面向热传导过程相当于在扩散输运体系中进行，而单晶薄膜法向热传递过程中声子被边界全部散射，则体现出弹道输运过程的特点。

声子动力学理论将声子类比于气体分子可得到薄膜热导率的计算公式为：

$$\lambda = \frac{1}{3} C v A_{\text{eff}} \quad (12)$$

式中， C 为单位体积的比热； v 为声子的群速度； A_{eff} 为有效声子平均自由程。由于面向声子平均自由程大于法向声子平均自由程，所以可得出面向热导率大于法向热导率的结论。

当薄膜厚度远远大于声子平均自由程 λ 时，其内部的有效声子平均自由程可近似等于薄膜厚度。因此公式 (12) 也表明面向热导率以近似线性的关系随厚度的增加而增大，与本研究的模拟结果相一致。

图 4 对比了厚度为 11.312 nm 的单晶 Ge 薄膜面向和法向热导率随温度的变化情况。由图中可以明显看出，面向热导率随温度的升高而明显降低，而法向热导率下降幅度较小，接近于常数。这主要是因为随着

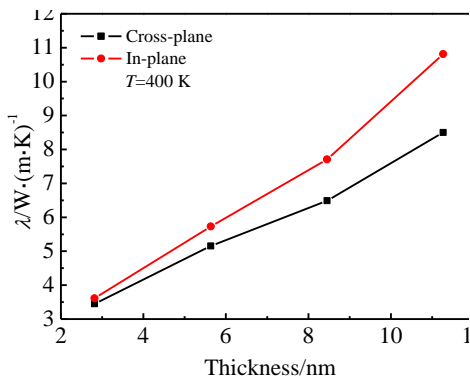


图 3 单晶 Ge 薄膜面向热导率随厚度变化

Fig.3 In-plane thermal conductivity change of Ge thin films along with thickness

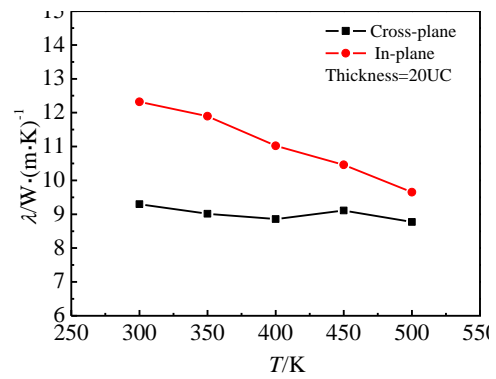


图 4 单晶 Ge 薄膜面向热导率随温度变化示意图

Fig.4 In-plane thermal conductivity change of Ge thin films along with temperature

温度的升高，声子与声子之间发生碰撞的几率增大，但也增加了边界对声子的散射机率，声子的平均自由程减小，根据公式 (12) 可知面向和法向热导率值都会减小。但由于温度逐渐升高后，Ge 薄膜面向声子由扩散输运向弹道输运转变，而法向声子本身处于弹道输运体系中，因此面向热导率下降的幅度会比法向更为明显。

3 结 论

1) 单晶 Ge 薄膜面向热导率随薄膜厚度的增加而增大，随温度的降低而显著下降，表现出明显的尺寸效应。

2) 与法向热导率的模拟结果进行对比，面向热导率在相同厚度及温度下均明显大于法向热导率，该结果证明单晶薄膜热导率具有各向异性的特点，其原因是单晶薄膜边界对不同方向声子散射的机率不同。

参考文献 References

[1] Zhao Feifei(赵菲菲), Zhao Baosheng(赵宝升), Zhang Xinghua(张兴华) *et al. Acta Optica Sinica*(光学学报)[J], 2009, 29(11): 3236

[2] Zhan Bin(詹斌), Lan Jinle(兰金叻), Lin Yuanhua(林元华). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 54

[3] Yang Jie(杨杰), Wang Wan(王莞), Ou Yangkun(欧阳馄) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2009, 1(40): 135

[4] Feng Bo, Li Zhixin, Zhang Xing. *Thin Solid Films*[J], 2009, 517: 2803

[5] Damian Terris, Karl Joulaina, Denis Lemonnier *et al. International Journal of Thermal Sciences*[J], 2009, 48: 1467

- [6] Kuang C Lin, Angela Violi. *International Journal of Heat and Fluid Flow*[J], 2010, 31: 236
- [7] Zhang Bin(张斌), Zhang Xiaoyong(张晓泳), Li Chao(李超) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(6): 1010
- [8] Xiang Xinmei(项新梅), Li Yulong(李玉龙), Pan Zhiliang(潘志亮). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1409
- [9] Ng T Y, Yeo J J, Liu Z S. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2012, 358: 1350
- [10] Wu Guoqiang(吴国强), Kong Xiangren(孔宪仁), Sun Zhao-wei(孙兆伟). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2006, 55(1): 1205
- [11] Feng Bo, Li Zhixin, Zhang Xing. *Thin Solid Films*[J], 2009, 517: 2803
- [12] Tang Qiheng. *Molecular Physics*[J], 2004, 102(18): 1959
- [13] Stillinger F, Weber T. *Phys Rev B*[J], 1985, 31: 5262
- [14] Ju Shenghong, Liang Xingang. *Journal of Applied Physics*[J], 2012, 112: 064 305
- [15] Jund P, Jullien R. *Phys Rev B*[J], 1999, 59: 13 707
- [16] Zhang Xingli(张兴丽), Sun Zhaowei(孙兆伟), Kong Xianren(孔宪仁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 853

Molecular Dynamics Simulation of In-Plane Thermal Conductivity for Ge Single-Crystal Thin Films

Zhang Xingli¹, Wu Guoqiang²

(1. Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

(2. Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The effects of thickness and temperature on the in-plane thermal conductivities of germanium single-crystal thin films have been investigated by a non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) simulation method. The Stillinger-Weber potential model was employed to describe the interaction between atoms in the germanium single-crystal thin films. Taking structural characteristics and heat transfer mechanism of the germanium single-crystal thin films, a steady heat transfer model was framed. The results of calculations demonstrate that the in-plane thermal conductivities of germanium single-crystal thin films show an obvious size effect, which increases with increasing of thin film thickness and decreases with increasing of temperature. Comparing with the cross-plane thermal conductivity, the simulation results prove that the thermal conductivities of germanium single-crystal thin films have anisotropic characteristics.

Key words: in-plane thermal conductivities; germanium single-crystal thin films; molecular dynamics simulation

Corresponding author: Zhang Xingli, Ph. D., Lecturer, College of Mechanical and Electrical Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, P. R. China, Tel: 0086-451-82190399, E-mail: cindy07b@126.com