

中国工程热物理学会
学术会议论文

传热传质学
编号: 143704

缺陷对铝硅界面热导影响的分子动力学研究

钱鑫 张莹莹 杨诺*

华中科技大学能源与动力工程学院 湖北省武汉市珞瑜路 1037 号 邮编 430074

* 杨诺: Email: nuo@hust.edu.cn

摘要

本文采用非平衡态分子动力学模拟计算的方法,研究了室温(300K)条件下铝硅界面缺陷对界面热导的影响。模拟结构中,我们在铝硅界面挖去部分原子,从而构造出带有圆柱型结构凸起(或凹陷)的界面缺陷结构。计算结果表明,随着界面缺陷增大,即挖去界面原子增多,界面热阻也有明显增大。与无缺陷的界面情况不同,具有缺陷的界面热阻($1/G$)与系统尺寸的倒数($1/L$)之间没有明显的线性关系。因此,常用的线性外推法在对待有缺陷的铝硅界面结构时不再适用。此外,计算结果表明界面处的缺陷使得通过界面的热流减小,同时界面处的温差加大,从而利用热流和界面温差计算得到界面热阻加大。我们同时还分析讨论了产生界面热阻的物理机制。我们之前对于无缺陷的铝硅界面的研究显示,原子尺度的无序、非晶界面结构是产生界面热阻的主要原因。对于有缺陷的情况,结果显示不仅两种材料的接触面积减小,而且由缺陷结构引入了更多的声子边界散射,从而导致了更大的界面热阻。总而言之,我们的模拟结果表明界面的微观结构对界面传热有着极其显著的影响。

关键词: 分子动力学 界面热导 声子 铝 硅

Abstract

In this paper, thermal interface conductance between Aluminum (Al) and Silicon (Si) with nano-structured defects was calculated using non-equilibrium molecular dynamics (NEMD). By removing part of atoms at interface region, a cylindrical protruding (hollow) interfacial structure was built. The effect of defects on the thermal interface conductance was investigated. The results showed that, as the size of defects increases, the interface resistance is considerably increased. Moreover, there is no linear relationship between the thermal interface resistance ($1/G$) and the simulation cell size ($1/L$) when the interface defects is introduced. The heat current is decreased and the interface temperature difference is increased in the meantime, which contributes to the deduction of thermal interface conductance. Besides the contribution of atomic level disorder at interface, the cylindrical protruding(hollow) defects provide more interface resistance. The interface defects not only decrease the contact area but add more boundary scattering of phonons. The MD simulation results suggest that the nano-structured defects has significant effect on the thermal transport across the interface.

Keywords: thermal interface conductance, aluminum, silicon, non-equilibrium molecular dynamics, phonon scattering.

0 前言

由于纳米尺度具有高界面密度（界面面积—体积比）的特性，因此跨界面传热的研究对纳米系统传热的发展起着重要的作用。[1] 界面热传导在微电子学，光学和热点设备中都是重要研究课题，过去实验和理论对界面热传导都有所研究。

Swartz[2]很早就从理论方面指出界面处的无序结构可能影响到界面传热。有一些实验研究证实了界面的粗糙度，化学性质以及微观结构会对界面热导产生显著的影响。Collins 等[3]通过实验证明了表面化学性质会影响 Al 和金刚石界面的传热：氧化的金刚石界面比用氢还原处理的金刚石界面的热导高出 4 倍。利用热反射法 (thermoreflectance), Hopkins 等发现，增加粗糙度以及在沉积 Al 之前对 Si 做去氧化层处理这两种手段会使得界面热导增加。[4]通过改变量子点层的粗糙度，Hopkins 等也用实验控制 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 量子点和 Si 基底的热导。[5]Losego 等也发现 Au/SAM/石英的界面热导随着不同的化学键结合的变化而发生改变。[6]

由于 AMM 和 DMM 的理论框架在室温或高温下无法准确预测界面热导，因此分子动力学 (MD) 模拟成为了近十年来预测界面热导的常用工具。采用 MD 预测界面热导的优点在于，MD 方法对声子在界面的传输机制并不预先做出假设，并且能够很方便地描述声子在界面处的非弹性散射。这个优点可以从 Landry 和 Mcgaughey 的研究中看出，[7]他们使用非平衡分子动力学 (NEMD) 模拟了 Si/Ge 超晶格的界面热导，结果表明热导随着温度的上升从 $0.33\text{GWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ (300K) 增加到了 $0.67\text{GWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ (1000K)。界面热导的温度依赖是由于声子在界面处的非弹性散射依赖于温度。[8]另一方面，Chalopin 等研究者采用平衡分子动力学 (EMD) 研究 Si/Ge 界面的传热，结果也表明界面热导依赖于尺寸以及温度，[9]这个结果也被相关实验所支持。[10]

然而，研究金属和半导体的界面热导的 MD 却很少，大多数模拟还只是针对绝缘体/绝缘体的界面，而在这种界面中只用考虑晶格振动对界面热导的影响。而在金属—半导体界面的传热过程存在三个通道：1)金属中声子和半导体中声子的声子—声子直接耦合；2)金属中电子和半导体中声子的直接耦合；3)金属中电子和半导体中声子的间接耦合——金属侧电子先和声子相互作用，而后金属侧声子和半导体中声子跨界面的相互作用。

通过非平衡分子动力学 (NEMD)，我们之前模拟出了 Al/Si 界面区域原子层面的无序结构。[11] 模拟计算得到的界面热导和实验结果[12, 13]吻合的很好。声子的功率频谱显示界面处还存在局域化的高频声子模式，这表明界面传热有着较为复杂的物理机制。此外，Wang 等学者将双温度模型 (TMM) 和非平衡分子动力学 (NEMD) 结合模拟了 Si/Cu 界面，结果也证明了金属侧的电子和声子在界面区域处于两个不同温度。[14]Stevens 等研究者用非平衡分子动力学 (NEMD) 研究了 LJ 势能结合的界面中，缺陷及界面原子混杂 (interface mixing) 对界面热导的影响。[8]Cruz 等利用 MD 模拟计算了在 300K 下 Au/Si 的界面热导，[15] 其结果为 $188\text{MW/m}^2\cdot\text{K}$ ，同实验范围 $133 \sim 182\text{MW/m}^2\cdot\text{K}$ 吻合得较好。[16]Duffy 和 Rutherford 提出了将电子—声子耦合纳入 MD 的方法，[17]Wang 等利用这种方法计算出了室温下 Cu/Si 的界面热导约为 $400\text{MW/m}^2\cdot\text{K}$ ，这比其它没有包括电子—声子耦合过程的 MD 计算 ($\sim 450\text{MW/m}^2\cdot\text{K}$) 更加接近实验测量值。[18]

本文主要通过挖去 Al/Si 界面的部分原子，模拟出有缺陷的界面结构，使得模型更加接近现实，从而定性分析出界面结构缺陷对界面热导的影响。

本文首先介绍如何通过非平衡分子动力学 (NEMD) 方法模拟带有圆柱形凸起(凹陷)的 Al/Si 界面结构。在第二部分，展示分析模拟计算结果；第三部分是总结和展望。

1 非平衡分子动力学模拟

本文研究 Al/Si 界面在[100]晶向的热导。如图 1，界面区域的一些原子被移除，从而在界面处构建出带有圆柱形凸起(a-b)或凹陷(c-d)的结构。圆柱的高为固定值，为 Al 的原子层间距的 2 倍，缺陷面积比 (ζ) 取不同的值进行模拟。缺陷面积比 (ζ) 定义为，挖去原子在界面上的正投影面积同原界面面积的比值。为对应最小的界面能密度，界面间距固定为 0.26 纳米。[11]为了使界面面积失配最小，晶胞数分别为金属 Al 8x8 和半导体 Si 6x6。

本文采用 2NN MEAM 势函数描述原子间的相互作用。详细的参数化过程见 Lee 等研究者的相关文献。[19] 采用 2NN MEAM 势函数是由于它可以用一种形式描述模拟中的两种材料——金属铝和半导体硅。同时，2NN MEAM 具有较长程的原子相互作用，次近邻原子的影响也纳入计算，因此能够更加准确的描述界面能以及界面的驰豫过程。采用 Velocity Verlet 算法[20]对牛顿运动方程进行实践演化。

在计算界面热导之前，结构进行了充分的驰豫过程。图 2 展示了驰豫前后结构的对比。模拟开始后的前约 20ps，通过微正则系综(NVE)，原子充分运动释放界面能。随后 20ps，原子被 Nosé-Hoover 热浴[21]加热至 300K，然后在采集数据之前继续保持 60ps。模拟的时间步长取为 1fs。

在垂直于界面方向，通过在界面两侧引入温度不同的热浴(分别为 T_L 和 T_H)，建立起温度梯度。模拟时间需要设置的足够长从而使得系统能够达到稳态。这个过程需要 0.524ns。当温度分布稳定后，开始沿垂直界面的方向计算每层原子的温度 ($T = \sum m_i v_i^2 / 2$) 和热流 J 。在随后的 2.2ns 中，对热力学量进行平均。典型的温度分布和界面温差 ΔT_{fit} 的定义如图 3 所示。在远离界面处，温度分布采用线性拟合并且外推至界面。在界面区域，温度变化是非线性的，这是由于原子的无序结构以及界面的表面缺陷引起的。

界面热导 G 定义为：

$$G = \frac{J}{A \cdot \Delta T} \quad (1)$$

其中 ΔT 为界面温差， A 为界面的截面积。跨界面热流的计算公式为：

$$J = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} \frac{\Delta \varepsilon_i}{2\Delta t} \quad (2)$$

其中 $\Delta \varepsilon$ 为在每个时间步长 Δt 中从热源中进入/流出系统的能量。 N_t 为开始采集数据起的步数。本文采用 12 种不同的初始条件进行独立计算，以取得更好的统计平均值。缺陷面积比从 0.1 取至 0.5，与更早的模拟计算结果 ($\zeta=0$) 进行比较。

电子声子耦合可以通过郎之万方程中的摩擦项和随机力项进行描述。Majumdar 等证明了金属-半导体界面中，金属中的电子-声子耦合过程和跨界面的声子-声子耦合过程的热阻可以作串联处理。[22]忽略电子-声子耦合计算得到的界面热导会偏大。然而，

在未包括电子-声子耦合 ($\zeta=0$) 时, 计算得室温 300K 下, 铝硅界面热导为 $G_{Al/Si}=0.47\text{GWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ (界面温差定义为 ΔT_{fit}), 而在包括电子-声子耦合过程后, $G_{Al/Si}=0.45\text{GWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ (界面温差取 ΔT_{fit})。这说明电子-声子耦合对界面热导的影响很小。[11] 本文的结果均未包括电子-声子耦合, 而将重点放在界面缺陷对界面传热的影响。

2 模拟结果及分析

界面热导对尺寸的依赖关系如图 4 所示。对于没有缺陷的界面 ($\zeta=0$), Yang 等的研究工作^[15]表明, 声子的功率频谱在界面处的频谱相比于远离界面的频谱要更宽, 这是由于界面区域原子的排列变化和化学键强度的变化。界面区域和材料内部声子谱的不匹配, 导致入射界面的某些声子模型只有通过散射才能与另一侧界面声子发生耦合, 这个过程增大了界面热阻。而当系统尺寸减小时, 材料内部和界面区域的声子谱的不匹配程度减小, 因此界面热阻也减小。计算结果可以采用线性外推法得到长度为无穷大 (宏观) 时的界面热阻: $1/G(L)=1/G(\infty)+C/L$, 拟合函数的斜率 $C<0$, 也就是当系统尺寸 L 增大时, 界面热阻也增大。

对于有圆柱形缺陷的界面 ($\zeta>0$), 我们研究了几个不同缺陷面积比的情况 ($\zeta=0.1, 0.3, 0.5$)。结果显示随着 ζ 的增加, 界面热阻也有明显的增大。界面热阻和长度倒数 $1/L$ 不再是明显的线性依赖关系, 这表明线性外推法变得不再适用。此外, 线性外推法是一个经验法则, 缺乏严格的理论支撑, 因此使用这种方法需要格外谨慎。而本文的模拟结果提供了一个线性外推法不成立的情况。在某些长度范围内, 出现了热阻随长度增大而减小或者波动的情况。这种非线性可能会使得界面区域的声子频谱发生改变, 进而改变声子的透射系数。相关物理机制有待进一步研究。

此外, 我们比较了缺陷面积比相同时 ($\zeta=0.3$), 两个不同几何结构 (圆柱形凹陷和凸起) 的缺陷对界面热阻的影响。值得注意的是, 两种情况的界面热阻并不相同, 有明显差别, 圆柱形凹陷结构对应的界面热阻略小于圆柱形凸起结构。这说明界面热阻不仅与缺陷面积比有关还与界面缺陷的几何结构有关。

不同缺陷面积比的温度梯度比较如图 5(a) 和 (b) 所示。可以看见在界面处的温度跳跃随着缺陷面积比的增大而增大。而在材料内部, 温度梯度 (斜率) 却随着面积比 ζ 的增大而减小。因为界面缺陷对材料内部热导率影响很小, 温度梯度的减小也意味着热流的减小。

总体来说, 随着缺陷面积比上升, 界面热阻也上升。这是由于界面接触面积的减小, 以及圆柱形结构引入一般界面不存在的边界散射。

3 总结及展望

本文采用非平衡分子动力学 (NEMD) 模拟了带有圆柱形凸起 (凹陷) 的 Al/Si 界面热导, 发现随着界面缺陷面积比增大, 界面热阻随之增大, 并且并不存在和尺寸倒数 $1/L$ 的线性依赖关系。圆柱形缺陷结构对声子的散射以及实际接触面积的减小造成了热流的减小以及界面温差的增大, 从而使得界面热阻增大。模拟结果说明了界面的微观结构对界面传热具有十分显著的影响。

线性外推法是处理 NEMD 尺寸依赖问题的常用处理手段, 而界面缺陷结构使得使用 NEMD 模拟界面热导常用的线性外推法失效, 从而无法预测 $G(\infty)$ 。一般来说, 对于一般

界面，采用线性外推法能够得到合理的结果；但对于缺陷界面，可能用平衡分子动力学 EMD 方法的尺寸依赖能够更快地收敛，尽管 EMD 处理界面的时候方法相对复杂一些。对缺陷界面，EMD 的处理有待进一步研究。由于圆柱结构的存在，使得实际接触面形状发生了改变，这种改变也有可能影响界面处的振动模式以及化学键的强弱。本文的模拟结果也说明，界面缺陷可以引入无缺陷界面不存在的边界声子散射机制，对于界面处的声子透射系数、色散关系、声子频谱都可能有一定影响。

参考文献

- [1] Luo, T. and G. Chen, Nanoscale heat transfer--from computation to experiment. *Phys Chem Chem Phys*, 2013. **15**(10): p. 3389-412.
- [2] Swartz, E. and R. Pohl, Thermal boundary resistance. *Reviews of Modern Physics*, 1989. **61**(3): p. 605-668.
- [3] Collins, K.C., S. Chen, and G. Chen, Effects of surface chemistry on thermal conductance at aluminum–diamond interfaces. *Applied Physics Letters*, 2010. **97**(8): p. 083102.
- [4] Hopkins, P.E., et al., Effects of surface roughness and oxide layer on the thermal boundary conductance at aluminum/silicon interfaces. *Physical Review B*, 2010. **82**(8).
- [5] Hopkins, P.E., et al., Controlling thermal conductance through quantum dot roughening at interfaces. *Physical Review B*, 2011. **84**(3).
- [6] Losego, M.D., et al., Effects of chemical bonding on heat transport across interfaces. *Nat Mater*, 2012. **11**(6): p. 502-506.
- [7] Landry, E. and A. McGaughey, Thermal boundary resistance predictions from molecular dynamics simulations and theoretical calculations. *Physical Review B*, 2009. **80**(16).
- [8] Stevens, R.J., L.V. Zhigilei, and P.M. Norris, Effects of temperature and disorder on thermal boundary conductance at solid–solid interfaces: Nonequilibrium molecular dynamics simulations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2007. **50**(19–20): p. 3977-3989.
- [9] Chalopin, Y., et al., Thermal interface conductance in Si/Ge superlattices by equilibrium molecular dynamics. *Physical Review B*, 2012. **85**(19).
- [10] Hopkins, P.E., P.M. Norris, and R.J. Stevens, Influence of Inelastic Scattering at Metal-Dielectric Interfaces. *Journal of Heat Transfer*, 2008. **130**(2): p. 022401-022401.
- [11] Yang, N., et al., Thermal Interface Conductance between Aluminum and Silicon by Molecular Dynamics Simulations. *J. Comput. Theor. NanoSci.*, 2014: p. arXiv: 1401.5550.
- [12] Zhang, C., et al., Heat conduction across metal and nonmetal interface containing imbedded graphene layers. *Carbon*, 2013. **64**(0): p. 61-66.
- [13] Feng, B., Z. Li, and X. Zhang, Prediction of size effect on thermal conductivity of nanoscale metallic films. *Thin Solid Films*, 2009. **517**(8): p. 2803-2807.
- [14] Wang, Y., X. Ruan, and A.K. Roy, Two-temperature nonequilibrium molecular dynamics simulation of thermal transport across metal-nonmetal interfaces. *Physical Review B*, 2012. **85**(20).
- [15] Cruz, A.d., P. Chantrenne, and X. Kleber, *ASME Conf. P.*, 2011: p. T30027.
- [16] Komarov, P.L., et al., *Microelectr. J.*, 2003. **34**: p. 1115.
- [17] Duffy, D.M. and A.M. Rutherford, Including the effects of electronic stopping and electron-ion

- interactions in radiation damage simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007. **19**(1): p. 016207.
- [18] Wang, Y., X. Ruan, and A.K. Roy, Two-temperature nonequilibrium molecular dynamics simulation of thermal transport across metal-nonmetal interfaces. *Physical Review B*, 2012. **85**(20): p. 205311.
- [19] Lee, B.-J. and M.I. Baskes, Second nearest-neighbor modified embedded-atom-method potential. *Physical Review B*, 2000. **62**(13): p. 8564-8567.
- [20] Swope, W.C., A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 1982. **76**(1): p. 637.
- [21] Nosé, S., A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 1984. **81**(1): p. 511.
- [22] Majumdar, A. and P. Reddy, Role of electron-phonon coupling in thermal conductance of metal-nonmetal interfaces. *Applied Physics Letters*, 2004. **84**(23): p. 4768.

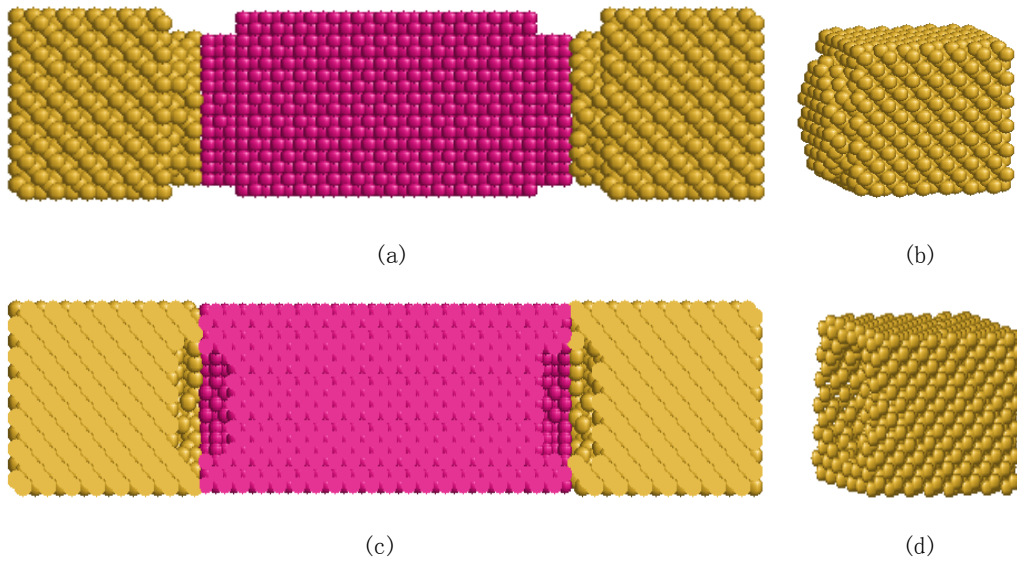
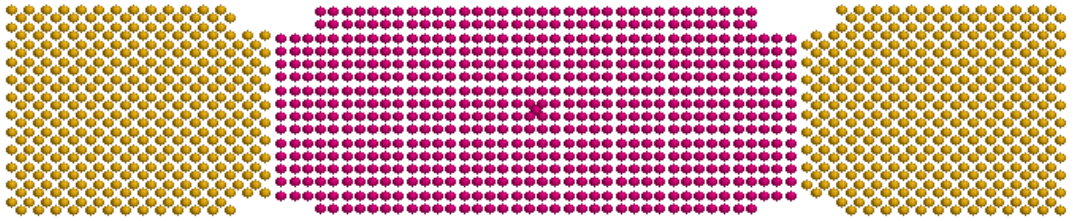
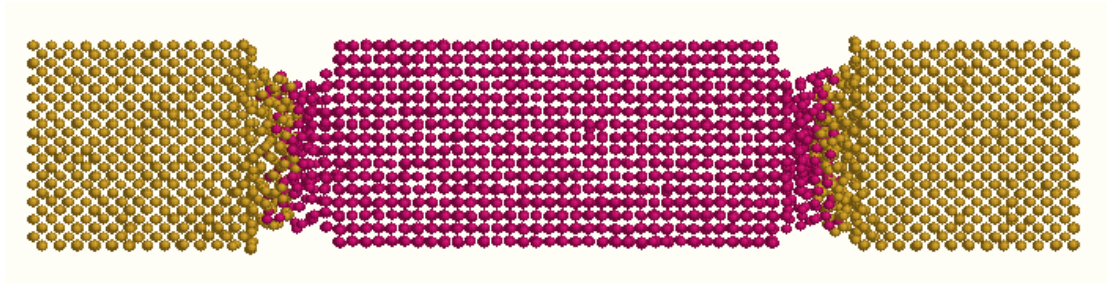


图 1 三明治型的 Si-Al-Si 模拟结构。(a)和(b)对应于界面圆柱形凸起，(c)和(d)对应于界面圆柱形凹陷。图(c)为剖面图。

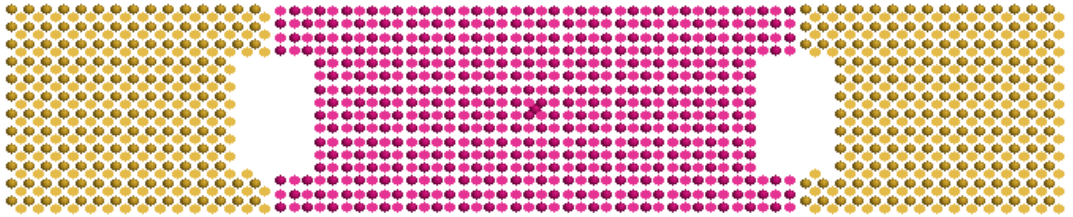
Fig.1 Models of sandwiched Si-Al-Si simulation structure. (a) and (b) correspond to interfaces with cylinder protruding; (c) and (d) are interfaces with cylindrical hollows. (c) showed the sectional view of the structure. (b) and (d) presented right hand side half of the Silicon and the cylinder structures at interface.



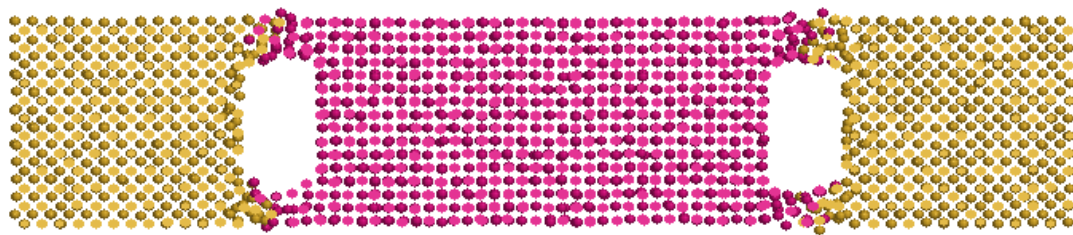
(a)



(b)



(c)



(d)

图2 模拟结构 Al(8x8x20)/Si(6x6x15) 在弛豫过程前后的原子排列。(a) 和 (b) 对应于圆柱形凸起弛豫前后的结构，对应于缺陷面积比 $\zeta=0.5$ 。(c) 和 (d) 对应于圆柱形凹陷界面的弛豫前后对比，取最中心厚为 0.54nm 的薄层，缺陷面积比为 0.3。在弛豫过程后，界面原子的混乱清晰可见。图中原子不代表真实大小。

Fig.2 The simulation cell of Al(8x8x20)/Si(6x6x15) before and after the relaxing process is presented. (a) and (b) have cylinder protruding at interface with defected area fraction $x=0.5$; (c) and (d) shows the interface with cylindrical hollows with defected area fraction $x=0.3$. For observation, (c) and (d) shows

a few layers of atoms near the center with a thickness of around 0.54nm. After the relaxation, the interface shows a disordered atomic structure. The atoms in this figure do not present their real volume.

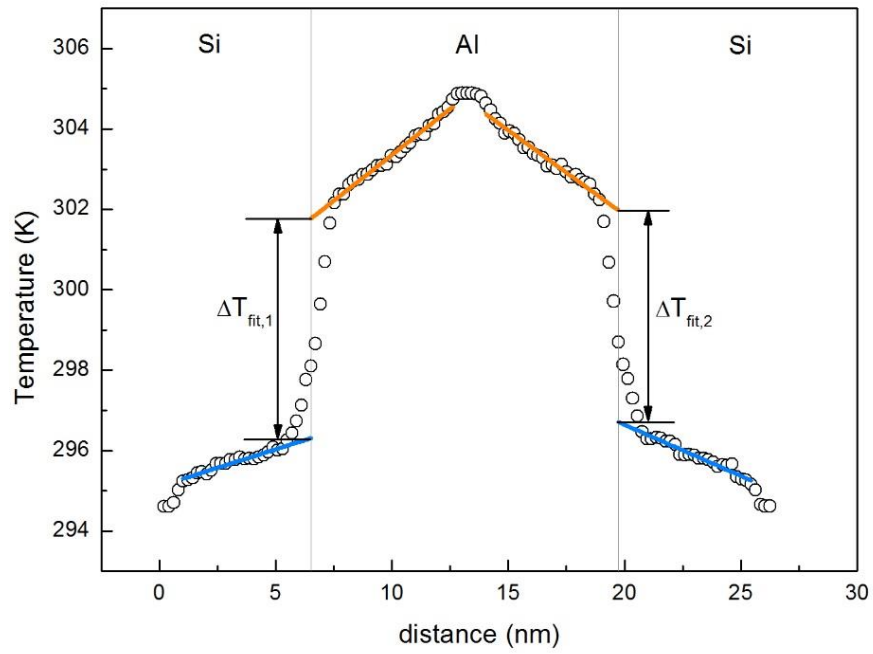


图 3 温度梯度以及界面温差的定义。界面温差由线性外推至界面温度之差，定义为 $\Delta T_{fit}=(\Delta T_{fit,1}+\Delta T_{fit,2})/2$ 。

Fig. 3 Temperature profile. The interface temperature difference is defined as difference between the linearly extrapolated temperature at each side of the interface. $\Delta T_{fit}=(\Delta T_{fit,1}+\Delta T_{fit,2})/2$.

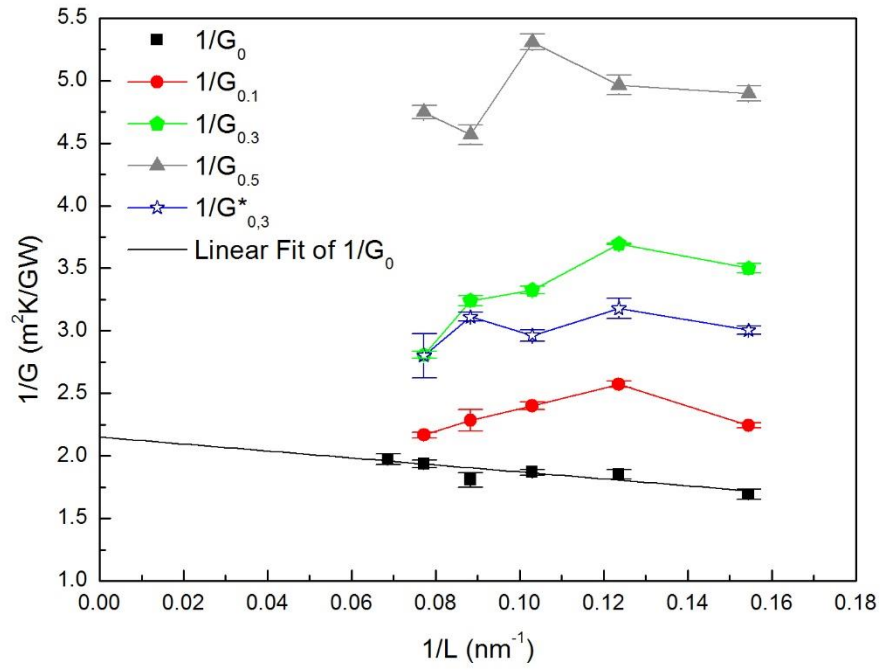


图 4 界面热阻对尺寸和缺陷面积比的依赖。 G_{ζ} 为缺陷面积比为 ζ 时的界面热导。上标*表示界面处有圆柱形凹陷，其余对应于圆柱形凸起。

Fig.4 The dependence of interface resistance on defected area fraction and system dimension. G_{ζ} is the interface conductance with defected area fraction ζ . The superscript * denotes the interface with cylindrical hollows, others correspond to cylinder protruding at interface.

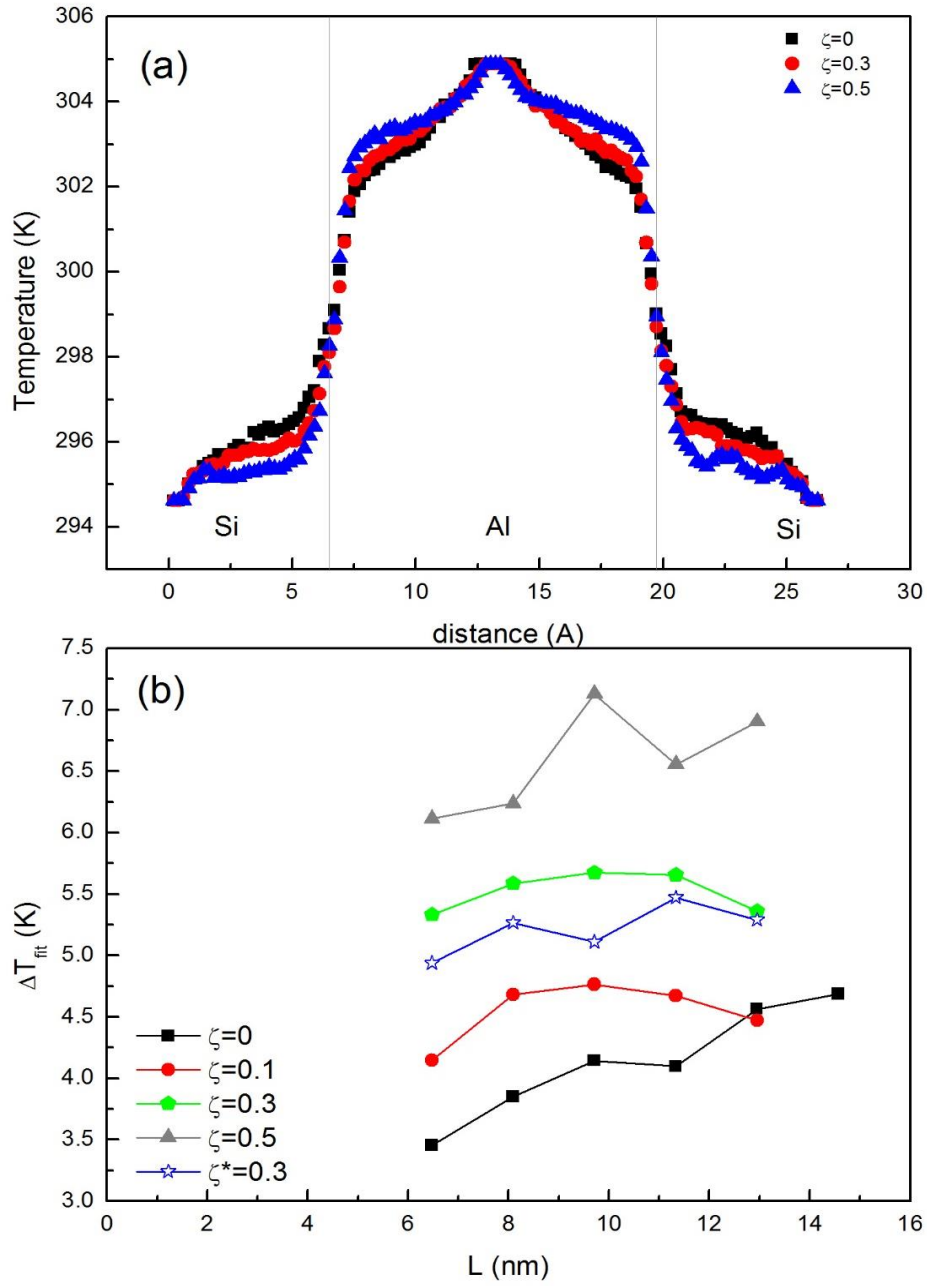


图 5 (a) 温度梯度的比较。晶胞数为 Al(8x8x32)/Si(6x6x24) 的结构。(b) 界面温差的变化。
 Fig.5 Comparison of temperature profiles (a) and interface temperature difference (b) at different defected area fraction ζ . (a) presented the temperature profiles with Al(8x8x32)/Si(6x6x24).