

纳米尺度硅声子晶体的热导率研究

丁鸿儒 陈显栋 钱鑫 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

本文通过平衡态分子动力学模拟 (EMD) 研究了纳米尺度立方结构的三维硅声子晶体的热导率。计算得到孔隙率为99%时, 室温下的热导率仅为0.0027 W/m K, 与体硅热导率 (~170 W/m K) 相比降低了5个数量级。首先, 我们研究了该结构的有限尺寸效应。发现当模拟晶胞增大至 $8.5 \times 8.5 \times 8.5 \text{ nm}^3$ 时, 体系热导率已经收敛, 也就是说此时得到的热导率可以代表无限大的体块声子晶体热导率。其次, 我们研究了热导率对温度的依赖关系。结果显示当我们将温度从室温变化到更高温度时, 体系热导率几乎不变。最后, 我们还研究了热导率与孔隙率之间的关系。我们发现热导率依赖于孔隙率; 当孔隙率为50%时, 热导率为0.5 W/m K, 是体硅热导率的1/300。我们之前的研究显示, 当孔隙率增大时, 声子的局域化更加明显, 散射更加强烈, 这是导致超低热导率的主要原因。最后, 由于周期性结构对电学性质影响并不大, 硅的优良电导率得以保存, 意味着该结构超低的热导率可以大幅提高材料的品质因子 (ZT) 值。

关键词: 声子晶体; 热导率; 热电材料; 分子动力学模拟

Abstract

In this work, we propose a nanoscale three dimensional (3D) Si phononic crystal (PnC) with cubic pores using equilibrium molecular dynamics simulation, which can reduce the thermal conductivity of bulk Si by a factor up to 100,000 times at room temperature, about 0.0027 W/m K (porosity: 99%). We present an analysis of finite-size effects and find out when size of simulation cell is bigger than $8.5 \times 8.5 \times 8.5 \text{ nm}^3$, we can get the reliable results of infinite system. The thermal conductivity is insensitive to the temperature changes from room temperature to 1000 K. Meantime, we find the thermal conductivity of Si PnCs depends on the porosity, for example, the thermal conductivity of Si PnCs with porosity 50% is 300 times smaller than that of bulk Si. According to our previous work, the phonon participation ratio spectra demonstrates that more phonons are localized as the porosity increase. The extreme-low thermal conductivity could lead to a larger value of ZT than unity as the periodic structure affects very little the electric conductivity.

Key Words: phononic crystal; thermal conductivity; thermoelectric material; molecular dynamics

0 引言

随着纳米材料制备工艺的进步，纳米材料日益普及，对其传热机制的研究也变得更加重要^[1,2]。有些纳米材料，例如纳米线、Graphene Nanoribbon(GNR)^[3]、Nanoporous^[4]、Kinked Silicon Nanowire (KSiNW)^[5]等，由于尺寸效应带来的限制以及大的表面体积比导致的更多散射，易于通过人为调控来降低材料的热导率，从而提高热电材料的转换效率。热电材料的问世，使得废热直接转化为电能变为现实。这项技术可以应用于温度传感器、汽车废热处理系统、工业废热回收等诸多方面。热电材料的研究也早在上世纪 50 年代就开始，然而几种典型热电材料如 ZnSb、SiGe、PbTe 等功率因子 (ZT) 均小于或者等于 1，热电转换效率普遍不高。直到 90 年代，Slack 等将目光转移到声子晶体上，打开了另一扇通往高效热电材料的大门。

Geseley与Yamamoto分别在1997年与1999年对室温下随机分布纳米孔隙的PS进行研究，得到的热导率相比纯硅小了三个数量级，但不规则的多孔结构使其电子传输特性恶化，电导率仅为0.2 S/cm，ZT=0.03^[6,7]。2008年，Lee等人运用分子动力学模拟的方法，在二维硅中周期性布置纳米孔结构。由于该结构增强了声子和声子、声子和界面的散射，因此他们得到的 $\kappa=0.6$ W/m K。他们还计算了二维多孔硅的电子传输特性，发现当周期性布置纳米孔结构，可以保留硅的优良电导，计算得到ZT值约为0.5，为纯硅ZT值的50倍^[4]。这些结果证明了硅声子晶体应用于热电材料的巨大潜力。

本文采用平衡分子动力学法，研究了纳米尺度三维硅声子晶体的有限尺寸效应^[8]、热导率对温度的依赖性以及与其孔隙率的关系。

1 模拟方法及条件

本文采用平衡分子动力学法 (Green-Kubo 理论)，计算了如图 1 所示的三维硅声子晶体的热导率。为了减小统计误差，我们采用 12 种不同的初始条件独立计算，然后进行统计平均得到热导率，热导率定义：

$$\kappa_{\mu\nu}(\tau_m) = \frac{1}{Vk_B T^2} \int_0^{\tau_m} \langle J_\mu(\tau) J_\nu(0) \rangle dt \quad (1)$$

其中，V 是系统的体积， k_B 为玻尔兹曼常数，T 为系统温度，积分项为热流自相关函数，反映了热流在沿着平衡轨迹时在不同时刻之间的关系。

模拟对象是三维硅声子晶体挖孔后的笼状结构，由八个近似立方的纳米孔组成。孔隙率(ϕ)定义为，挖去体积与总体积之比，我们通过调整纳米孔的大小来控制孔隙率。系统的 X,Y,Z 三个方向均为周期性边界条件，长度均为 8.5 nm³，我们采用 Stinlinger-Weber (SW) 势函数描述原子间的相互作用，因为 SW 势是一种非常成熟的势函数形式，其准确性已经得到了公认^[9]。

为确保计算的准确性，同时降低计算资源的消耗，我们对模拟参数的选取进行了一系列测试，在 Yang 等人的基础之上^[10]，选取 0.25 fs 为时间步长，140 ps 为弛豫时间，1.2 ns 为总模拟时间，采样间隔为 4 fs。

模拟过程中，首先向整个系统施加 50 ps 的正则系综 NVT (粒子数、体积和温度为常数)，这个过程中使用 Nosé-Hoover 恒温器使系统温度达到 300 K，同时消除系统的热应力。然后施加微正则系综 NVE 系综 (粒子数、体积和总能为常数)，运行 150 ps 使系统达到稳态。最后模拟其后 1 ns 系统的运动情况并记录其热流。此处热流与宏观热流不同，为系统处于稳态时的局部热流波动，定义为：

$$J = \frac{d}{dt} \sum_i r_i(t) \varepsilon_i(t) \quad (2)$$

其中, $r_i(t)$ 是原子 i 的时间相关函数, $\varepsilon_i(t)$ 是为势能。体系热导率可由 (1)、(2) 式计算得到。此外, 由于三维硅声子晶体具有各向同性, 所以热导率取三个方向热导率的平均值。

为了研究立方孔硅声子晶体的热导率的有限尺寸效应, 本文模拟了不同尺寸体系热运输情况。为研究热导率与温度、孔隙率的关系, 本文分别计算了温度从 300 K 变化到 1000 K 以及孔隙率从 50% 增大到 99% 体系的热导率变化。

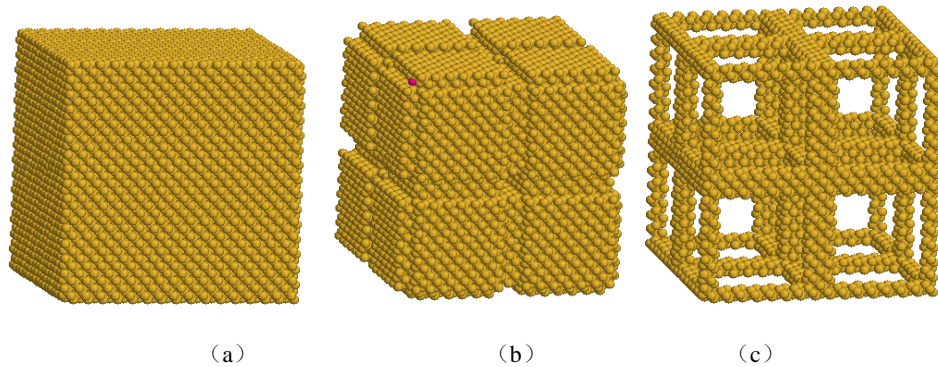


图 1 硅三维声子晶体的模拟结构示意图 (弛豫前) (a) 未挖孔前的三维硅声子晶体 (b) 挖掉的结构 (c) 挖孔后的三维硅声子晶体

2 模拟结果与分析

2.1 有限尺寸效应

虽然本文模拟时体系的 X,Y,Z 方向上均为周期性边界性条件, 但是 Che 等人发现仍会存在一定的有限尺寸效应^[11, 12], 使得热导率随模拟晶胞尺寸变化而变化, 从而不能模拟出体块材料的热导率。为了完全消除有限尺寸效应, 本文模拟了在 300 K 下, 晶胞尺寸为 $4.25 \times 4.25 \times 4.25 \text{ nm}^3$ 、 $8.5 \times 8.5 \times 8.5 \text{ nm}^3$ 、 $12.75 \times 12.75 \times 12.75 \text{ nm}^3$ 和 $17 \times 17 \times 17 \text{ nm}^3$, 孔隙率分别为 50% 和 98% 的 4 个系统的热运输情况, 结构及热导率如图 2。当处于周期性边界条件下, 这四种尺寸的热导率理论上是完全一样的; 由图 2(e) 可以看出, 除了 $4.25 \times 4.25 \times 4.25 \text{ nm}^3$ 的热导率略小, 其余三种晶胞尺寸在误差域内是相等的。因此, 可视作热导率在 $8.5 \times 8.5 \times 8.5 \text{ nm}^3$ 处收敛, 为了减少计算量, 后期的研究均以图 2 (b) 所示结构为对象。

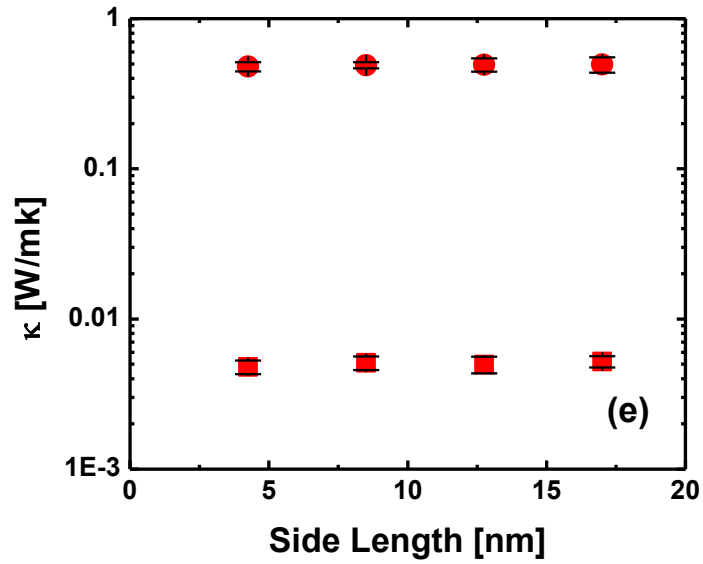
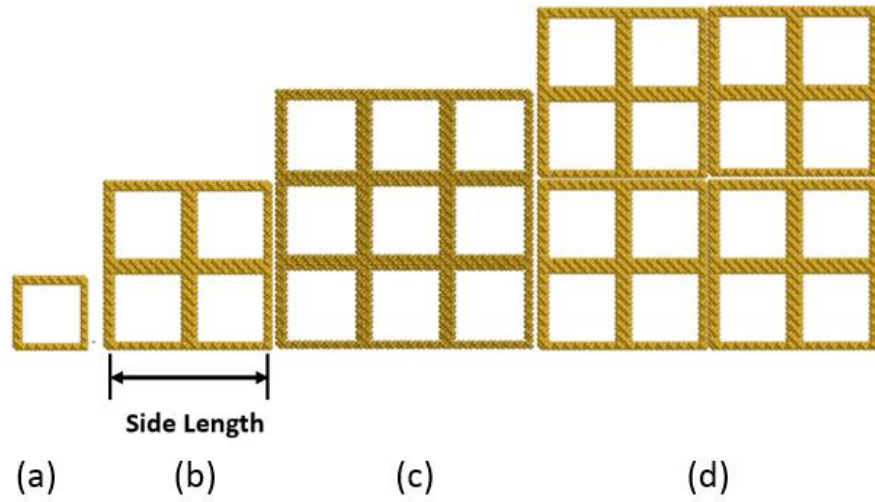


图2 有限尺寸效应对热导率的影响 (a) - (d)是不同尺寸的二维结构 (e) 孔隙率分别为 50%以及 98%时, 热导率随模拟晶胞边长的变化关系

2.2 温度依赖性

本文旨在探究纳米尺度具有立方孔隙的三维硅声子晶体成为理想的热电材料的可能, 衡量热电材料热电转化效率的指标为 ZT 值定义,

$$ZT = S^2 T \sigma / k \quad (3)$$

S 是塞贝克系数, T 是温度, σ 是电导率, κ 是热导率。由式 (3) 知, ZT 值与塞贝克系数、电导率与热导率有关, 而塞贝克系数、电导率与热导率在不同温度下也不一定会保持不变, 因而需要模拟其在不同温度下的热运输情况。模拟采用的三维硅声子晶体尺寸为 $8.5 \times 8.5 \times 8.5 \text{ nm}^3$, 孔隙率为 87.5%, 模拟温度分别为 300 K、500 K、700 K 以及 1000 K。热导率对温度的依赖性如图 2, 可以看出四个温度下的热导率在误差允许的范围内是相等的, 说明立方纳米孔隙三维硅声子晶体对温度依赖性并不强。也就是说, 此纳米结构作为热电材料, 在不同温度下的稳定性很好。由于前人的研究成果多半是在 300 K 时模拟或者测量的, 因而后续的其他性质研究, 将在 300 K 时模拟。

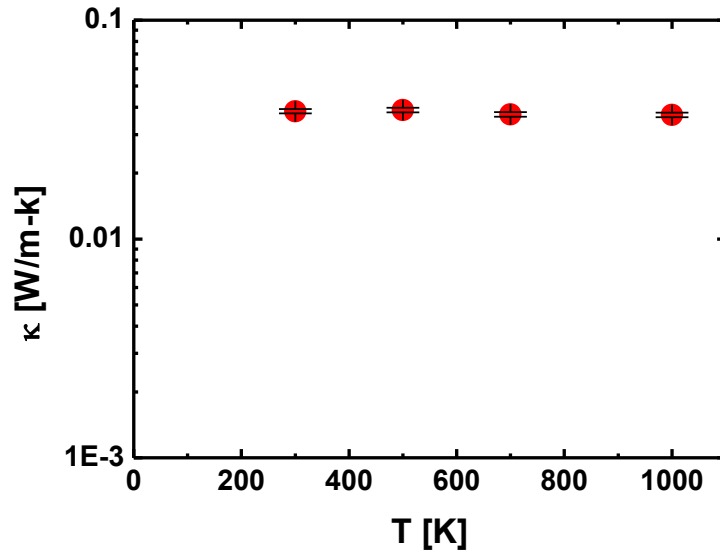


图 2 热导率对温度的依赖性

2.3 孔隙率依赖性

根据 Gang 等的研究, 孔隙率对声子晶体的热导率有很大影响^[13]。孔隙率越大, 热导率越低, 因为更大的孔隙率对应着更大的纳米立方孔, 使得传输声子的路径更加狭长; 而且还会使得系统的表体比变得更大, 这意味着更强的结构反射。因此, 本文计算了在 300 K 时, 尺寸为 $8.5 \times 8.5 \times 8.5 \text{ nm}^3$ 的系统, 孔隙率为 50%-99% 时的热导率。孔隙率通过控制纳米孔的大小实现, 定义:

$$\phi = -2\eta^3 + 3\eta^2 \quad (4)$$

其中, η 为常数, 用来调控孔隙率。

模拟结果见图 4, 我们可以看到, 随着孔隙率的提高, 热导率降低得十分明显。而且与普通的体硅相比, 热导率低了很多量级。可以看出, 当孔隙率为 90% 时, 三维硅声子晶体体系热导率与体硅热导率相比降低了 4 个数量级; 孔隙率为 50% 时, 三维硅声子晶体体系热导率只有体硅热导率的 1/300, 为 0.49 W/m K。图 4 与最近 Yang 等人的孔硅声子晶体进行了对比, 可发现, 我们的结果是一致的^[14]。但本文更具优势的一点是立方纳米孔可以使得孔隙率高达

99%（球形孔只能达到 90%），使得热导率进一步降低至 0.0027 W/m K ，与体硅热导率相比降低了 5 个数量级。此外，由表 1 可知，本文得到的热导率降低更加显著，更可能成为理想的热电材料。

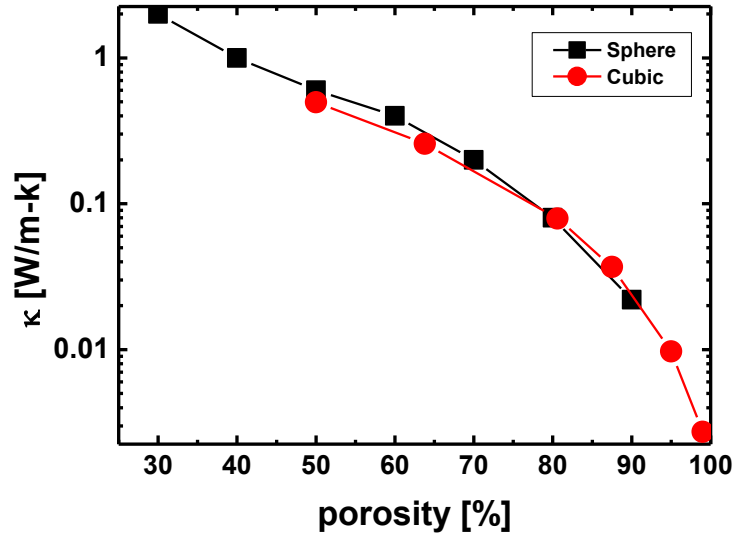


图 4 在 300 k 下，热导率对孔隙率的依赖性

3 总结以及展望

本文采用平衡分子动力学法，模拟了三维立方纳米孔硅声子晶体的热输运过程。结果表明孔隙率为 99% 时，室温下的热导率仅为 $0.0027 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ，与体硅热导率 ($\sim 170 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) 相比降低了 5 个数量级。首先，我们研究了该结构的有限尺寸效应。发现当模拟晶胞增大至 $8.5 \times 8.5 \times 8.5 \text{ nm}^3$ 时，体系热导率已经收敛，也就是说此时得到的热导率可以代表无限大的体块声子晶体热导率。我们发现这一效应并不如起初设想的那样大，说明选择 EMD 而不选择 NEMD 的正确性。其次，我们研究了热导率对温度的依赖关系。结果显示当我们温度从室温变化到更高温度时，体系热导率几乎不变。最后，我们还研究了热导率与孔隙率之间的关系。我们发现热导率依赖于孔隙率；当孔隙率为 50% 时，热导率为 $0.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ，是体硅热导率的 $1/300$ 。我们之前的研究显示，当孔隙率增大时，声子的局域化更加明显，散射更加强烈，这是导致超低热导率的主要原因^[13,14]。最后，通过与其他纳米尺度硅材料热导率研究结果进行了对比（见表 1），可以发现三维立方纳米孔硅声子晶体的热导率是超低的。由于周期性结构对电学性质影响并不大，硅的优良电导率得以保存^[4,26]，因而理论 ZT 值是巨大的。我们可以初步地认为立方纳米孔隙三维硅声子晶体适合用于制备热电材料。其超低的热导率以及优异的稳定性都使得它将成为未来热门的热电材料。

表 1 体硅和纳米尺度硅材料热导率研究结果的比较

材料	温度 (k)	方法	热导率 (W/m K)
孔隙率 99%	300	MD	0.0027
孔隙率 50%	300	MD	0.49
同位素掺杂 SiNW ^[15]	300	MD	0.4
硅纳米管 ^[16]	300	MD	3.0
硅包裹 GeNWs ^[17, 18]	300	MD	4.7
锗包裹 SiNW ^[19]	300	MD	2.8
硅锗超晶胞 ^[20]	300	MD	1.2
纳米孔硅锗 ^[21]	300	MD	0.36
三维硅锗声子晶体 ^[22]	300	BTE	0.95
二维硅声子晶体 ^[23]	300	实验	4.8
纳米网格 ^[24]	280	实验	1.9
SiNW 链 ^[24]	300	实验	3.5
体硅	300	MD	170
体硅 ^[25]	300	MD	160
体硅 ^[26]	300	实验	156

注： Boltzmann transport equation (BTE) 为玻尔兹曼方程

致谢

本工作得到以下科研经费的支持：国家自然科学基金（51576076, 11204216）；华中科技大学自主创新基金（2014TS115）；华中科技大学人才引进基金（0124120053）。本文所做的模拟计算工作得到了本华中科技大学曙光集群计算中心（SCTS/CGCL）以及国家超级计算天津中心（NSCC-TJ）的大力支持。

参考文献

- [1] N. Yang, X. Xu, G. Zhang, and B. Li, AIP Advances **2** 041410 (2012).
- [2] T. Luo and G. Chen, Physical chemistry chemical physics : PCCP **15** 3389 (2013).
- [3] N. Yang, X. Ni, J.-W. Jiang, and B. Li, Appl. Phys. Lett. **100** 093107 (2012).
- [4] J.-H. Lee, G. A. Galli, and J. C. Grossman, Nano Lett. **8** 3750 (2008).
- [5] J.-W. Jiang, N. Yang, B.-S. Wang, and T. Rabczuk, Nano Lett. **13** 1670 (2013).
- [6] G. Gesele, J. Linsmeier, V. Drach, J. Fricke, and R. Arens-Fischer, J. Phys. D: Appl. Phys. **30** 2911 (1997).
- [7] S. Maruyama, C. Hirayama, S. Yamamoto, M. Koda, A. Udagawa, Y. Kadowaki, M. Inoue, A. Sagayama, and K. Umeki, J. Lab. Clin. Med. **138** 332 (2001).
- [8] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, and P. Keblinski, Phys. Rev. B **65** 144306 (2002).
- [9] F. H. Stillinger and T. A. Weber, Phys. Rev. B **31** 5262 (1985).
- [10] L. Yang, N. Yang, and B. Li, Sci. Rep. **3** 1143 (2013).
- [11] J. Che, T. Cagin, W. Deng, and W. A. Goddard Iii, J. Chem. Phys. **113** 6888 (2000).

- [12] R. H. H. Poetzsch and H. Böttger, *Physical Review B* **50** 15757 (1994).
- [13] G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. P. Fleurial, and T. Caillat, *Int. Mater. Rev.* **48** 45 (2003).
- [14] L. Yang, N. Yang, and B. Li, *Nano letters* **14** 1734 (2014).
- [15] N. Yang, G. Zhang, and B. Li, *Nano Lett.* **8** 276 (2008).
- [16] J. Chen, G. Zhang, and B. Li, *Nano Lett.* **10** 3978 (2010).
- [17] J. Chen, G. Zhang, and B. Li, *Nano Lett.* **12** 2826 (2012).
- [18] J. Chen, G. Zhang, and B. Li, *J. Chem. Phys.* **135** 104508 (2011).
- [19] M. Hu, K. P. Giapis, J. V. Goicochea, X. Zhang, and D. Poulikakos, *Nano letters* **11** 618 (2011).
- [20] K. Esfarjani, G. Chen, and H. T. Stokes, *Physical Review B* **84** (2011).
- [21] Y. He, D. Donadio, and G. Galli, *Nano letters* **11** 3608 (2011).
- [22] J.-N. Gillet, Y. Chalopin, and S. Volz, *Journal of Heat Transfer* **131** 043206 (2009).
- [23] P. E. Hopkins, C. M. Reinke, M. F. Su, R. H. Olsson, E. A. Shaner, Z. C. Leseman, J. R. Serrano, L. M. Phinney, and I. El-Kady, *Nano letters* **11** 107 (2011).
- [24] J.-K. Yu, S. Mitrovic, D. Tham, J. Varghese, and J. R. Heath, *Nat Nano* **5** 718 (2010).
- [25] T. Ackbarow and M. J. Buehler, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **5** 1193 (2008).
- [26] C. J. Glassbrenner and G. A. Slack, *Phys. Rev.* **134** A1058 (1964).
- [27] L. Yang, N. Yang, and B. Li, *arXiv:1410.8193* (2015).