

Size Dependence of Solid Micro/Nano-Film Thermal Conductivity

Peiguang Yang

Dezhou Yatai Group Co., Ltd., Dezhou
Email: dzypg@163.com

Received: Nov. 21st, 2012; revised: Dec. 16th, 2012; accepted: Dec. 25th, 2012

Abstract: A model on the size dependence of the thermal conductivity of solid micro/nano-film is derived based on a concept named thermal surface resistance. The model shows a linear relationship between the reciprocals of the normal thermal conductivity of solid thin films and the film thickness, whose slope and intercept are respectively the thermal surface resistance and the reciprocal of the corresponding bulk thermal conductivity. It is confirmed not only by our molecular dynamics simulations of the thermal conductivity of solid argon crystal films with thickness of 2 - 14 nm, but also by phonon scattering theory and data in literatures.

Keywords: Thermal Conductivity; Molecular Dynamics; Thermal Surface Resistance; Phonon Scattering Theory

固体微/纳薄膜的导热性质研究

杨培广

德州亚太集团有限公司, 德州
Email: dzypg@163.com

收稿日期: 2012年11月21日; 修回日期: 2012年12月16日; 录用日期: 2012年12月25日

摘要: 本文基于表面热阻的概念导出一种固体微/纳薄膜热导率与尺寸关系的模型。该模型表明固体薄膜热导率倒数与薄膜厚度倒数之间存在线性关系, 其斜率和截距分别是表面热阻和固体材料热导率的倒数。本文通过用分子动力学模拟计算厚度为 2~14 nm 的固体氩晶体薄膜热导率验证了该模型的正确性, 并且用声子散射理论和文献数据对其加以佐证。

关键词: 热导率; 分子动力学; 表面热阻; 声子散射理论

1. 引言

随着合成加工和微观分析技术的快速发展, 固体电介质微/纳薄膜已广泛应用于现代纳米技术, 例如微电子、光电子、微/纳机电系统(MEMS/NEMS)。对于大多数的微/纳米器件, 热设计和热管理对其性能和可靠性起着重要的影响, 而固体微/纳薄膜的热导率就是其中最重要的物性参数之一^[1-3]。因此, 能够测量或者预测固体薄膜的热导率成为目前最为迫切的需要^[4]。

目前已有多种研究微/纳尺度固体电介质薄膜热

导率的方法, 例如声子输运分析^[5-7], 分子动力学(MD)模拟^[8-12], 以及实验手段^[13-15]。多种材料的实验结果表明, 电介质薄膜的热导率比其相应的体材料的热导率低一至两个数量级。然而, 如果想通过实验手段测量固体薄膜热导率, 即使使用目前最先进的实验设备, 其分辨率也要大于 100 nm。因此研究更小尺寸的热导率, 分子动力学模拟成为一个有力的工具。分子动力学模拟可以预测材料的热物性, 并且详细地给出微观尺度下的信息。另外, 基于玻尔兹曼输运方程

(BTE), 在已知声子边界散射行为的前提下, 声子输运分析可以建立微/纳尺度下热导率的数学模型^[16]。但是有一个非常基础、重要的问题

至今仍未解决, 即固体薄膜的热导率与其厚度的关系。文献[12]通过分子动力学模拟证明氩晶体纳米薄膜热导率与其厚度几乎成正比关系。然而在大多数文献中, 薄膜热导率与厚度之间是非线性的, 且没有清晰的数学关系。由于存在计算尺度和微观信息理解上的困难, 固体微/纳薄膜热导率的尺寸效应仍是研究其热物性参数过程中的一个重大瓶颈。

本文引进表面热阻(TSF)的概念, 推导出一种固体微/纳薄膜热导率与尺寸关系的模型, 并通过固体氩晶体薄膜热导率的分子动力学模拟来验证这个模型。该模型同样可以通过声子散射理论和文献中的数据得到证实。

2. 研究方法

固体薄膜热导率的尺寸效应源于声子传播过程中在界面处的相互作用, 也正是由于这种作用使得热量得以传递。长期以来人们一直认为, 如果存在热流, 两种不同材料在界面处的温度是不连续的^[17]。由于这种不连续, 提出了著名的 Kapitza 热阻, 记作:

$$J = \frac{\Delta T}{R_K} \quad (1)$$

其中 J 是热流, ΔT 是温度差, R_K 是 Kapitza 热阻。Kapitza 热阻描述了界面对热量传递的影响, 并被广泛用于晶界和晶格的研究^[18]。因此, 可以用薄膜内部和表面的热导率的相对贡献来解释已观测到的尺寸效应, 如图 1 所示。

这里我们引进了表面热阻(R_s 或 TSR)的概念, 它是由于薄膜表面声子的散射产生的。表面热阻(R_s 或 TSR)是指由于表面对载热子(声子、电子或分子等)的

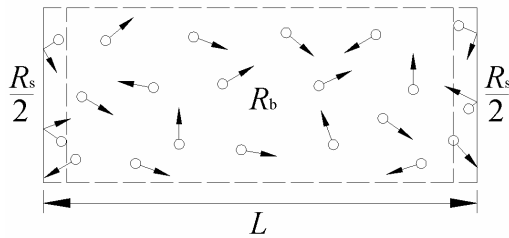


Figure 1. Schematic diagram of thin-film thermal resistance
图 1. 薄膜热阻示意图

散射而导致的界面局部热阻, 其定义为传递单位热流在界面处形成的温度降, 即 $R_s = \Delta T/Q$ 。需要强调的是表面热阻不同于 Kapitza 热阻。Kapitza 热阻不仅包括声子的界面散射, 还包括材料界面的接触热阻。

内部热阻 R_b 与薄膜厚度 L 有 $R_b = L/\lambda_b$ 的关系, 其中 λ_b 是相应的体材料热导率。当热量经过固体薄膜时, 薄膜的有效热阻 R_f 等于内部热阻和表面热阻的串联组合, 即:

$$R_f = R_b + R_s \quad (2)$$

根据 $R_f = L/\lambda_f$, 可以获得固体微/纳薄膜的热导率 λ_f :

$$\frac{1}{\lambda_f} = \frac{1}{\lambda_b} + R_s \frac{1}{L} \quad (3)$$

有效热阻 $R_f = L/\lambda_f$ 成立的条件是稳态导热条件下的材料内部热阻。但表面热阻(R_s 或 TSR)为局部热阻, 也就不存在表面或界面热导率的概念, 故表面热阻(R_s 或 TSR)没有类似的表达式。以上推导的模型表明固体微/纳薄膜的热导率依赖于体材料的热导率、表面热阻和薄膜尺寸。它表明固体薄膜热导率倒数与薄膜厚度倒数之间存在线性关系, 并且斜率和截距分别是表面热阻和体材料热导率的倒数。在宏观尺度下, 固体薄膜的尺寸很大, 表面热阻对薄膜热导率的影响通常可以忽略。然而对于微/纳尺度, 表面热阻就可能明显地影响薄膜热导率, 并且使其降低。

声子散射理论描述了薄膜表面的声子散射, 固体微/纳薄膜热导率的尺寸效应可以通过声子散射理论进一步得到解释。声子的平均自由程(MFP)因为系统尺寸太小而受到限制。有效声子平均自由程可以写为^[19]:

$$\frac{1}{l_{eff}} = \frac{1}{l_\infty} + \frac{4}{L} \quad (4)$$

其中 l_{eff} 是有效声子平均自由程, l_∞ 是无限大系统中的声子平均自由程, 系数 4 表示在上一次散射之后声子在界面间经过的平均距离是 $L/4$ 。在晶格动力学中热导率可以写成:

$$\lambda = \frac{1}{3} cvl \quad (5)$$

其中 c 是声子比热, v 是声子群速度, l 是声子平均自由程。因此, 用声子散射理论推导的方程(4)和(5)也可

以得出固体薄膜热导率的倒数正比于薄膜尺寸的倒数的结论。事实上, 通过使用施加热源和热汇的分子动力学模拟计算热导率, 也可以在微/纳尺度下证实这种线性关系, 并且可以外推得到在无限大系统中 $1/L = 0$ [19,20]。

为了研究和验证固体薄膜热导率的尺寸效应, 本文用分子动力学模拟计算氩晶体纳米薄膜的热导率。虽然氩不是真实的薄膜材料, 但是它是最好的固体模型, 因为氩原子的相互作用可以通过简单的 Lennard-Jones (LJ) 势能模型得到非常准确地描述, 并且现有的文献中有大量的基准结果可以参考。粒子的相互作用描述如下:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (6)$$

其中 r 是分子间距, ϵ 和 σ 分别是能量参数和长度参数, 分别为 $\epsilon = 1.67 \times 10^{-21}$ J, $\sigma = 3.41 \times 10^{-10}$ m。面心立方晶体的晶格常数 $a = 5.24 \times 10^{-10}$ m, 相应的固态氩的密度是 $\rho = 1.85$ g/cm³。在本次模拟中固体纳米薄膜的厚度 $L = 2.7 \sim 13.3$ nm。模拟中采用反抗动非平衡分子动力学方法(RNEMD)[21]和蛙跳算法[22], 热导率根据傅里叶导热定律计算得到:

$$\lambda_f = \frac{\sum_{\text{transfer}} \frac{m}{2} (v_h^2 - v_c^2)}{2tA \langle dT/dx \rangle} \quad (7)$$

其中 t 是模拟时间, A 是模拟系统的截面面积, m 是单个氩原子的质量, 数值为 6.63×10^{-26} kg, v_h 和 v_c 是 RNEMD 方法中内部参与交换的热、冷粒子的速度, $\langle dT/dx \rangle$ 是沿热流方向的温度梯度。因为本文的目的是验证推导的模型, 而不是研究计算热导率的方法, 所以计算细节在此不做赘述, 若想进一步了解, 可以查阅文献[8-12]。

3. 结果分析

图 2 显示平均温度在 120 K 时不同厚度的纳米薄膜的温度分布, 其中横坐标使用薄膜厚度进行归一化。图 2 显示出很好的线性关系, 表明在纳米薄膜中已经建立起局部的热力学平衡, 且傅里叶导热定律适用, 所以可以使用式(7)计算热导率。

图 3 中显示了纳米薄膜热导率与厚度的关系, 并

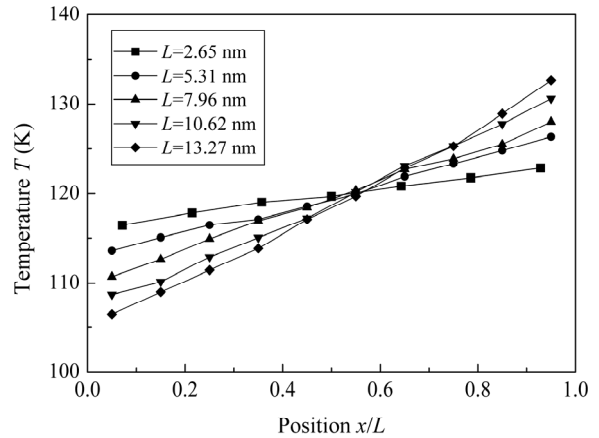


Figure 2. Temperature profiles in the nanofilms with different thickness

图 2. 不同厚度纳米薄膜的温度分布

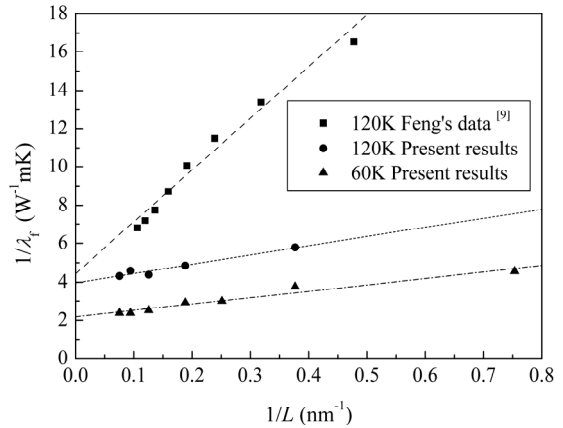


Figure 3. Variation of the nanofilm thermal conductivity with the thickness

图 3. 纳米薄膜热导率随厚度变化

比较了分子动力学模拟得到的结果与文献[9]结果。为了验证我们推导的模型, 图中采用热导率的倒数和薄膜尺寸的倒数作为坐标。实验测得的氩晶体体材料在 120 K 和 60 K 的热导率分别为 0.25 W/(m·K) 和 0.38 W/(m·K), 对应的倒数为 4 m·K/W 和 2.63 m·K/W。由于尺寸效应, 分子动力学模拟计算的结果和文献[9]的结果均比相应的体材料的热导率低很多。但两者都证实了纳米薄膜热导率倒数与薄膜厚度倒数成线性关系, 这与式(3)相吻合。基于最小二乘法, 分子动力学模拟的数据可以拟合成线性函数, 通过这个函数可以计算体材料的热导率和表面热阻。根据分子动力学模拟结果, 得到在 120 K 和 60 K 时体材料热导率分别为 0.252 W/(m·K) 和 0.42 W/(m·K), 与实验数据的误差分别是 0.8% 和 10.5%。文献[9]的结果表明在 120 K

时体材料热导率为 $0.23 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，与实验值的误差为 8%。这表明我们的薄膜热导率与尺寸关系的模型可以很好地预测体材料的热导率。此外，模拟结果还可以算出 120 K 和 60 K 时的表面热阻分别为 $4.78 \times 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ 和 $3.36 \times 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ 。文献[9]的结果得到 120 K 时的表面热阻为 $2.7 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ 。因此，可以看出表面热阻极大地依赖于表面边界条件和温度。

4. 总结

本文基于表面热阻的概念推导出了一种关于固体微/纳薄膜热导率与尺寸关系的模型，并且通过分子动力学模拟和声子散射理论得到验证。该模型表明固体薄膜热导率倒数与薄膜厚度倒数之间存在线性关系，且斜率和截距分别是表面热阻和相应的体材料热导率的倒数。通过对固体氩晶体薄膜热导率的分子动力学模拟验证了该模型的正确性，并且发现表面热阻很大程度上依赖于表面边界条件和温度。

参考文献 (References)

- [1] C. L. Tien, A. Majumdar and F. Gerner. Microscale energy transport series in chemical and mechanical engineering. Washington DC: Taylor & Francis, 1998.
- [2] 过增元. 国际传热研究前沿—微细尺度传热[J]. 力学进展, 2000, 30(1): 1-6.
- [3] F. C. Chou, J. R. Lukes, X. G. Liang, K. Takahashi and C. L. Tien. Molecular dynamics in microscale thermophysical engineering. Annual Review of Heat Transfer, 1999, 10: 141-176.
- [4] D. G. Cahill, W. K. Ford, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin and S. R. Phillpot. Nanoscale thermal transport. Journal of Applied Physics, 2003, 93(2): 793-818.
- [5] J. E. Graebner, M. E. Reiss, L. Seibles, T. M. Hartnett, R. P. Miller and C. J. Robinson. Phonon scattering in chemical-vapor-deposited diamond. Physical Review B, 1994, 50(6): 3702-3713.
- [6] T. F. Zeng, G. Chen. Phonon heat conduction in thin films: Impacts of thermal boundary resistance and internal heat generation. Journal of Heat Transfer, 2001, 123(2): 340-347.
- [7] P. Chantrenne and J. L. Barrat. Analytical model for the thermal conductivity of nanostructure. Superlattices Microstruct, 2004, 35(3): 173-186.
- [8] J. R. Lukes, D. Y. Li, X. G. Liang and C. L. Tien. Molecular study of solid-thin thermal conductivity. Journal of Heat Transfer, 2000, 122(3): 421-429.
- [9] X. L. Feng, Z. X. Li and Z. Y. Guo. Size effect of lattice thermal conductivity across nanoscale thin films by molecular dynamics simulations. Chinese Physics Letters, 2001, 18(3): 416.
- [10] X. L. Feng, Z. X. Li and Z. Y. Guo. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of nanoscale thin silicon films. Microscale Thermophysical Engineering, 2003, 7(2): 153-161.
- [11] Q. H. Tang. A molecular dynamics simulation: the effect of finite size on the thermal conductivity in a single crystal silicon. Molecular Physics, 2004, 102(18): 1959-1964.
- [12] 吴国强, 孔宪仁, 王亚辉. 氩晶体薄膜法向热导率的分子动力学模拟[J]. 物理学报, 2006, 55(1): 1-5.
- [13] K. E. Goodson, O. W. Kading, M. Rosler and R. Zachai. Experimental investigation of thermal conductivity normal to diamond-silicon boundaries. Journal of Applied Physics, 1995, 77(4): 1385-1392.
- [14] S. M. Lee, D. G. Cahill. Heat transport in thin dielectric films. Journal of Applied Physics, 1997, 81(6): 2590-2995.
- [15] B. L. Zink, R. Pietri and F. Hellman. Thermal conductivity and specific heat of thin-film amorphous silicon. Physical Review Letters, 2006, 96(5): Article ID: 055902.
- [16] C. Anderson and K. K. Tamma. An overview of advances in heat conduction models and approaches for prediction of thermal conductivity in thin dielectric films. International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow, 2004, 14(1): 12-65.
- [17] E. T. Swartz, R. O. Pohl. Thermal boundary resistance. Reviews of Modern Physics, 1989, 61(3): 605-668.
- [18] S. R. Phillpot, P. K. Schelling and P. Keblinski. Interfacial thermal conductivity: Insights from atomic level simulation. Journal of Materials Science, 2005, 40(12): 3143-3148.
- [19] P. K. Schelling, S. R. Phillpot and P. Keblinski. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. Physical Review B, 2002, 65(14): Article ID:144306.
- [20] C. Oligschleger, J. C. Schion. Simulation of thermal conductivity and heat transfer in solids. Physical Review B, 1999, 59(6): 4125-4133.
- [21] F. Muller-Plathe. A simple nonequilibrium molecular-dynamics method for calculation the thermal-conductivity. Journal of Chemical Physics, 1997, 106(14): 6082-6085.
- [22] M. P. Allen, D. J. Tildesley. Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987.