

03,19

Молекулярно-динамический расчет коэффициента теплопроводности монокристалла германия

© А.А. Селезнев¹, А.Ю. Алейников¹, П.В. Ермаков¹, Н.С. Ганчук¹, С.Н. Ганчук¹, R.E. Jones²

¹ Саровские лаборатории,
Саров, Нижегородская обл., Россия

² Sandia National Laboratories,
Livermore, USA

E-mail: sel@socc.ru

(Поступила в Редакцию 1 июня 2011 г.)

Методом молекулярно-динамического моделирования проведены расчеты величин коэффициента теплопроводности для кристаллической решетки германия. Расчеты проведены как для идеальной кристаллической решетки, так и для кристаллической решетки с дефектами в виде моновакансий. Для идеального монокристалла германия в интервале температур 150–1000 К получена зависимость коэффициента теплопроводности от температуры решетки. Рассчитаны значения коэффициента теплопроводности кристаллической решетки германия в зависимости от концентрации моновакансий.

Работа выполнена при поддержке Sandia National Laboratories (контракт № 908489).

1. Введение

Германий — один из наиболее ценных материалов в современной полупроводниковой технике. Кристаллический германий используется для изготовления диодов, кристаллических детекторов и силовых выпрямителей. Монокристаллический германий применяется в дозиметрических приборах и в приборах, измеряющих напряженность постоянных и переменных магнитных полей. Важной областью применения германия является инфракрасная техника, в частности производство детекторов инфракрасного излучения, работающих в области длин волн 8–14 μm .

Коэффициент теплопроводности любого металла является одной из важнейших его характеристик. Значение коэффициента теплопроводности германия, в частности, необходимо для расчета температурных режимов работы полупроводниковых приборов.

Расчетному и экспериментальному определению коэффициента теплопроводности кристаллической решетки германия посвящено достаточно большое число работ. Далее приведен литературный обзор полученных к настоящему времени экспериментальных и расчетных результатов определения коэффициента теплопроводности германия. В работе [1] экспериментально определена зависимость коэффициента теплопроводности монокристалла германия в интервале температур 77–370 К. Показано, что процесс теплопроводности в монокристалле германия носит изотропный характер. По значению коэффициента теплопроводности κ оценена длина свободного пробега фононов в кристалле германия при комнатной температуре. Экспериментальное значение теплопроводности кристаллического германия при комнатной температуре составило $\kappa = 58 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

В работе [2] проведены измерения коэффициента теплопроводности монокристалла германия в интервале

температур 300–1080 К. Измеренное значение теплопроводности германия при комнатной температуре составило $56 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Экспериментально и с помощью расчетов показано, что электронная составляющая теплопроводности пренебрежимо мала до температуры кристалла $\sim 900 \text{ K}$.

В работе [3] в интервале температур 80–440 К измерена теплопроводность образцов германия *n*- и *p*-типа. Проведен анализ экспериментальных результатов измерения теплопроводности германия, выполненных в различных работах до 1960 г. Показано, что в интервале температур 100–1000 К с хорошей точностью выполняется зависимость $\kappa \cong 1/T$.

В [4] методом стационарного теплового потока измерена теплопроводность германия в интервале температур 3–1020 К. Абсолютное значение коэффициента теплопроводности измерено с погрешностью $\pm 20\%$. При комнатной температуре получено значение коэффициента теплопроводности $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Экспериментально и расчетным путем показано, что в интервале температур 3–940 К определяющей является фоновая составляющая теплопроводности, т.е. практически вся тепловая энергия в кристалле германия в указанном температурном интервале переносится фононами.

В работе [5] методом радиального и продольного стационарного теплового потока проведены измерения теплопроводности монокристалла германия в интервале температур 3–1190 К. Погрешность измерения коэффициента теплопроводности была снижена до $\pm 5\%$. Экспериментально и с помощью расчетов показано, что вклад электронной составляющей теплопроводности до температуры 700 К является незначительным. В табл. 1 приведено сравнение экспериментальных значений полной теплопроводности германия и расчетных значений ее электронной составляющей, полученных в работе [5].

В [6] проведены теоретические расчеты коэффициента теплопроводности монокристалла германия в интервале

Таблица 1. Соотношение между полной теплопроводностью и ее электронной составляющей для монокристалла германия

T, K	$\kappa, \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\kappa_e, \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\frac{\kappa_e \cdot 100}{\kappa}, \%$
400	44	0.03	0.07
600	26.9	0.53	2
800	19.3	1.99	10
1000	17.1	3.99	23

температур 1.7–1300 К. Расчет коэффициента теплопроводности выполнен с учетом переноса тепловой энергии продольными и поперечными фононами на основе решения уравнения Больцмана для функции распределения фононов в кристаллической решетке германия.

В работе [7] осуществлен теоретический расчет коэффициента теплопроводности германия в области температур 1–30 К. Расчет проведен с учетом основных механизмов рассеяния фононов в кристаллической решетке, а именно рассеяния фононов на границах кристалла, рассеяния на примесях и дислокациях, рассеяния при фонон-электронном взаимодействии. В указанном температурном интервале получено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных результатов.

В [8] теоретический расчет коэффициента теплопроводности германия проведен в температурном интервале 1–1000 К с учетом процессов нормального рассеяния фононов.

Литературный обзор по экспериментальному и расчетному определению коэффициента теплопроводности германия показывает, что в области температур до ~ 950 К определяющий вклад в коэффициент теплопроводности германия вносит фононная составляющая. При температуре вблизи максимума теплопроводности (~ 100 К) существенное влияние на коэффициент теплопроводности оказывают дефекты структуры кристалла.

Метод молекулярно-динамического (МД) моделирования может оказаться удобным инструментом для расчета теплопроводности в области температур, где фононная составляющая теплопроводности является определяющей. Данный метод позволяет также изучать влияние дефектов структуры кристалла на величину коэффициента теплопроводности. Эти факторы явились побудительным мотивом для проведения расчетов коэффициента теплопроводности германия методом МД-моделирования с последующим сопоставлением полученных результатов с известными экспериментальными и расчетными данными.

2. Межатомный потенциал, используемый при МД-расчете коэффициента теплопроводности германия

Для описания силового поля в кристалле германия использовался межатомный потенциал Стиллинджера–

Вебера (SW) [9]

$$\Phi(1, \dots, N) = \sum_i v_1(i) + \sum_{i,j} v_2(i, j) + \sum_{i,j,k} v_3(i, j, k) + \dots + v_N(1, \dots, N). \quad (1)$$

Потенциал v_1 в этом выражении предназначен для моделирования внешних сил. В работе [9] приведены конкретные выражения для функций v_2 и v_3 , а также набор значений параметров потенциала и результаты тестовых расчетов. Выражения для функций v_2 и v_3 имеют вид

$$v_2(r_{ij}) = \varepsilon f_2(r_{ij}/\sigma), \quad (2)$$

$$v_3(r_i, r_j, r_k) = \varepsilon f_3(r_i/\sigma, r_j/\sigma, r_k/\sigma), \quad (3)$$

где параметры ε и σ вводятся для обезразмеривания величин потенциала и межатомных расстояний соответственно. Для парной составляющей потенциала в [9] предлагается использовать следующую пятипараметрическую функцию:

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-q}) \exp\left(\frac{1}{r-a}\right), & r < a, \\ 0, & r \geq a. \end{cases} \quad (4)$$

Необходимо отметить, что функция (4) непрерывна и имеет непрерывные производные всех порядков в точке a , что является полезным свойством потенциала для многих МД-расчетов. Тройные взаимодействия рассчитываются по формуле

$$f_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = h(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, \theta_{jik}) + h(\mathbf{r}_{ji}, \mathbf{r}_{jk}, \theta_{ijk}) + h(\mathbf{r}_{ki}, \mathbf{r}_{kj}, \theta_{ikj}), \quad (5)$$

где

$$h(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp\left(\frac{\gamma}{r_{ij}-a} + \frac{\gamma}{r_{ik}-a}\right) \left(\cos(\theta_{jik}) + \frac{1}{3}\right)^2, \quad (6)$$

θ_{jik} — угол между векторами \mathbf{r}_{ij} и \mathbf{r}_{ik} ; λ и γ — параметры потенциала. Функция h вычисляется, если модули векторов (как \mathbf{r}_{ij} , так и \mathbf{r}_{ik}) меньше радиуса обрезания a , иначе она принимается равной нулю. Параметры потенциала SW для описания свойств кремния и германия из различных литературных источников приведены в табл. 2.

Коэффициент теплопроводности монокристалла германия рассчитывался с использованием параметров потенциала SW из работы [12]. Предварительно на основе параметров потенциала SW из [12] были проведены МД-расчеты некоторых физических характеристик кристаллической решетки германия. В частности, расчетное значение постоянной решетки германия, полученное методом МД-моделирования (NPT-ансамбль, $T = 300$ К, $P = 0$ атм), составило величину $a = 5.663$ Å, экспериментальное значение постоянной решетки германия составляет $a = 5.657$ Å [13]. Расчетное значение объемного модуля сжатия B кристаллической решетки германия равно 80 GPa, что хорошо совпадает со справочными данными ($B = 75$ GPa [14]).

Таблица 2. Параметры потенциала Стиллинджера–Вебера для кристаллической решетки кремния и германия

Параметр		Двухчастичная часть				Трехчастичная часть		Радиус обрезания a , Å	Источник
ϵ , eV	σ , Å	A	B	p	q	λ	γ		
2.1683	2.0951	7.049556277	0.6022245584	4	0	21.0	1.20	1.80	Si [9]
1.93	2.181	7.049556277	0.6022245584	4	0	31	1.20	1.8	Ge [10]
1.93	2.181	6.768571075	0.616574299	4	0	8.37	1.2	1.8	Ge [11]
1.93	2.181	7.049556277	0.6022245584	4	0	19.5	1.19	1.8	Ge [12]

3. Расчет коэффициента теплопроводности идеального монокристаллического германия

Для расчета фононной теплопроводности монокристалла германия использовался метод неравновесной молекулярной динамики (NEMD) [15,16]. При расчете коэффициента теплопроводности методом NEMD образец монокристалла помещался между холодным и горячим термостатами, вследствие чего в нем реализуется градиент температуры. При решении уравнений движения атомов в образце вычисляется тепловой поток. После установления стационарного режима коэффициент теплопроводности κ вычисляется на основе линейного закона Фурье для теплового потока

$$J_q = -\kappa \nabla T, \quad (7)$$

где J_q — плотность теплового потока, ∇T — градиент температуры.

Метод NEMD имеет две основные модификации [16]. В первом случае задается температура в холодном и горячем термостатах и вычисляется величина теплового потока через образец. Во втором случае тепловой поток поддерживается постоянным и определяется градиент температуры. В настоящей работе использовался второй подход. Задавался тепловой поток, и после установления стационарного режима проводилось вычисление коэффициента теплопроводности. При МД-моделировании использовался NVT-ансамбль, а также периодические граничные условия во всех направлениях. Для МД-расчета коэффициента теплопроводности была разработана специальная методика, которая прошла тестирование при расчете коэффициента теплопроводности жидкого и кристаллического аргона.

Расчет коэффициента теплопроводности идеальной кристаллической решетки германия проводился с использованием МД-ячейки размером $6 \times 6 \times 450$ элементарных ячеек. Соответственно размер МД-ячейки в ангстремах составлял $34 \times 34 \times 2548$. Число атомов в МД-ячейке было равно 129 600. Тепловой поток задавался в кристаллографическом направлении [001]. В направлении распространения теплового потока МД-ячейка разбивалась на 450 слоев, в которых в процессе МД-моделирования рассчитывалась температура. В каждом выделенном слое содержалось 288 атомов германия. Перед

началом расчета коэффициента теплопроводности проводилась оптимизация параметров МД-ячейки (минимизация внутренней энергии кристалла в NPT-ансамбле при $T = 300$ К и $P = 0$ atm). При МД-моделировании использовался компьютерный код LAMMPS [17].

Первоначально были проведены расчеты значений коэффициента теплопроводности для идеальной решетки германия при различной средней температуре кристалла. На рис. 1 приведен один из вариантов расчета коэффициента теплопроводности монокристалла германия с использованием метода NEMD. Здесь представлены значения коэффициента теплопроводности, вычисленные по соотношению (7) в различные моменты времени МД-моделирования распространения теплового потока в монокристалле германия. Как видно из результатов моделирования, при $t > 400$ ps коэффициент теплопроводности для идеального кристалла германия практически перестает зависеть от времени расчета и зависимость коэффициента теплопроводности выходит на стационарное значение. При определении коэффициента теплопроводности в качестве стационарного значения бралась средняя величина на интервале времени 500–600 ps. Предполагается, что полученные таким образом стационарные значения коэффициента теплопроводности соответствуют заданной средней величине температуры кристалла.

На рис. 2 приведено сопоставление полученных в настоящей работе значений коэффициента теплопроводности идеальной решетки кристалла германия с экспери-

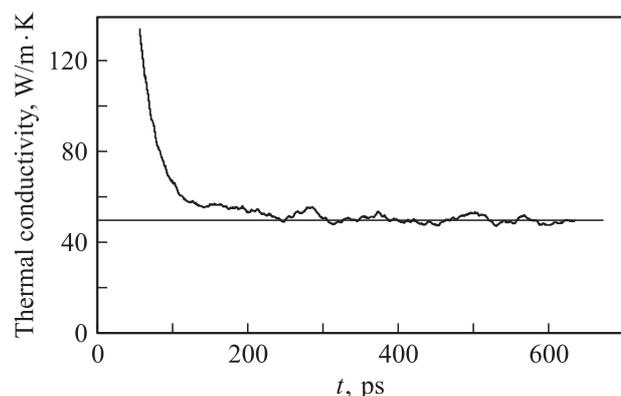


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности кристаллической решетки германия от времени ($T = 300$ К).

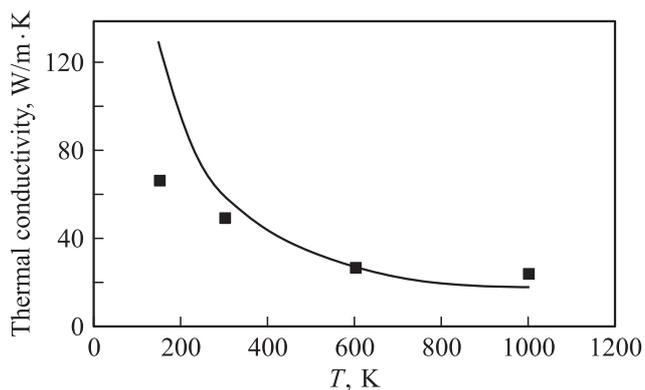


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности кристаллической решетки германия от температуры. Сплошная линия — интерполяция результатов экспериментов [5], точки — результаты расчетов настоящей работы.

ментальными данными [5]. Видно, что при температуре кристалла $T \geq 300$ К совпадение расчетных результатов с экспериментальными значениями хорошее. При температуре $T < 300$ К расчетная зависимость начинает существенно отличаться от экспериментальной. Вероятное объяснение этого отличия заключается в том, что при температуре кристалла ниже температуры Дебая ($T_D = 374$ К) в реальном кристалле германия существенными становятся квантовые эффекты. Очевидно, что метод классической молекулярной динамики квантовые эффекты не учитывает. Второе объяснение может заключаться в следующем. С понижением температуры кристалла увеличивается длина свободного пробега фононов, поэтому используемый размер МД-ячейки может быть сопоставим с длиной свободного пробега фононов; соответственно расчетное значение коэффициента теплопроводности будет существенно занижено по сравнению с экспериментальным.

4. Расчет коэффициента теплопроводности монокристаллического германия с дефектами

Расчет коэффициента теплопроводности кристаллической решетки германия с дефектами также проводился на МД-ячейке с размерами $6 \times 6 \times 450$ элементарных ячеек. Для создания кристаллической решетки с дефектами в идеальной кристаллической решетке германия из случайных позиций удалялось необходимое число атомов, чтобы получить заданную концентрацию дефектов в виде моновакансий. Перед началом расчета коэффициента теплопроводности также проводилась оптимизация параметров МД-ячейки (процедура минимизации внутренней энергии кристалла в NPT-ансамбле при $T = 300$ К и $P = 0$ atm).

На рис. 3 приведены расчетные значения функции радиального распределения атомов (до первой координационной сферы) для кристаллических решеток германия с различной концентрацией дефектов. Из полученных результатов видно, что кристаллическая структура решетки германия при наличии дефектов сохраняется, хотя и немного отличается от идеальной кристаллической структуры.

Тепловой поток при расчете коэффициента теплопроводности задавался так же, как и для идеальной решетки в кристаллографическом направлении [001]. В направлении распространения теплового потока МД-ячейка разбивалась на 450 слоев, в которых в процессе МД-моделирования рассчитывалась температура. Расчеты коэффициента теплопроводности были проведены при следующих значениях концентрации вакансий: 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 и 2%. Средняя температура кристалла в данных расчетах составляла 450 К. На рис. 4 приведен один из вариантов результатов численного эксперимента по расчету коэффициента теплопроводности кристаллической решетки с дефектами.

Как видно из результатов моделирования, при $t > 600$ ps коэффициент теплопроводности для монокристалла германия с дефектами практически перестает за-

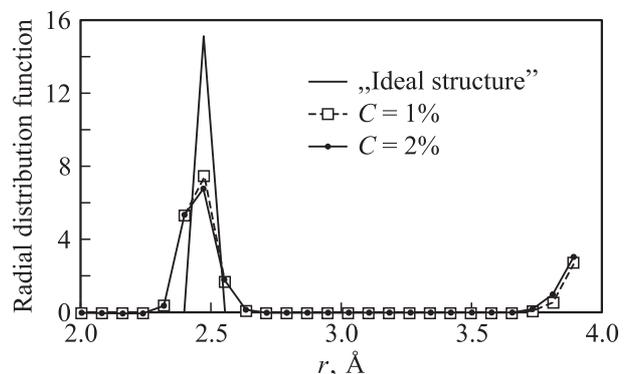


Рис. 3. Вид функции радиального распределения атомов при различных концентрациях моновакансий в кристалле.

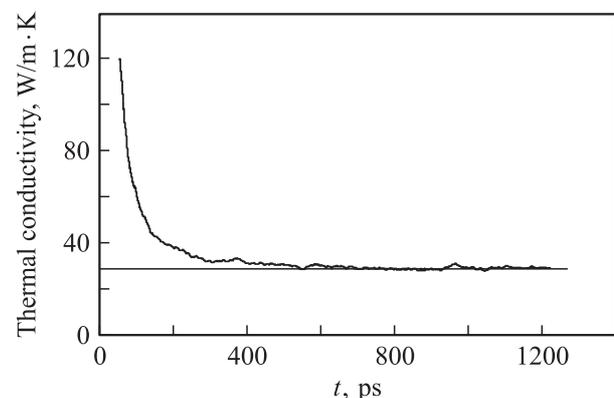


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности кристаллической решетки германия от времени ($C = 0.1\%$).

висеть от времени расчета и зависимость коэффициента теплопроводности выходит на стационарное значение. При определении коэффициента теплопроводности монокристалла германия с дефектами за его стационарное значение принималось среднее на интервале времени 900–1100 ps.

На рис. 5 приведена полученная методом МД-моделирования зависимость коэффициента теплопроводности кристалла германия от концентрации моновакансий. Как видно из полученных результатов, существенное уменьшение коэффициента теплопроводности кристалла германия наблюдается в интервале концентраций моновакансий $C < 0.5\%$.

Для монокристалла германия с концентрацией дефектов 0.05, 0.1, 0.2, 0.5% были проведены расчеты зависимости величины коэффициента теплопроводности от температуры кристалла. Полученные результаты

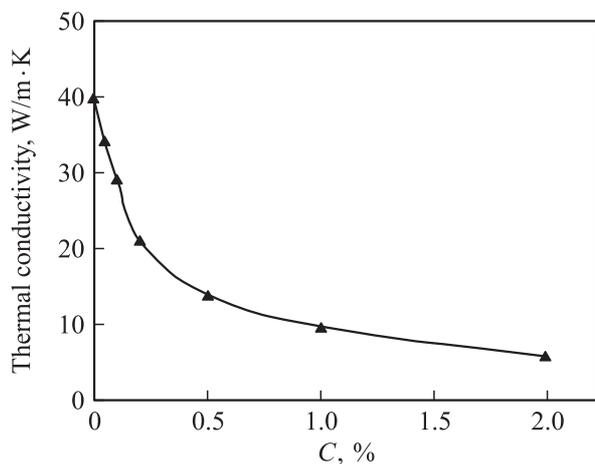


Рис. 5. Зависимость коэффициента теплопроводности кристалла германия от концентрации моновакансий ($T = 450$ К).

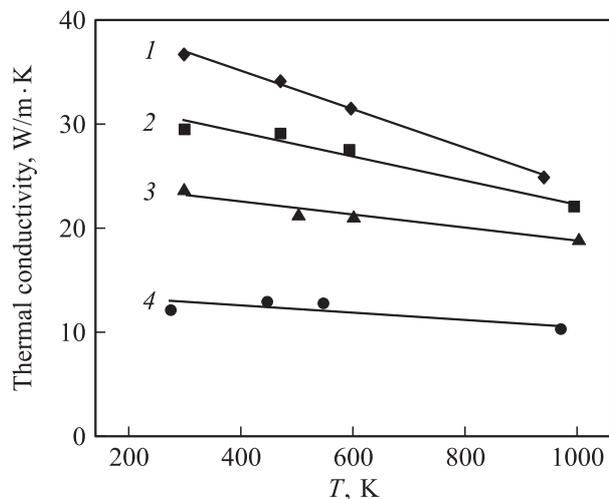


Рис. 6. Зависимости коэффициента теплопроводности монокристалла германия от температуры при различных концентрациях моновакансий в кристалле. $C = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.5% (4).

Таблица 3. Зависимости коэффициента теплопроводности монокристалла германия в интервале температур 300–1000 К при различных значениях концентрации моновакансий

$C, \%$	$\kappa, \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
0.05	$\kappa = 42.66 - 0.0187T$
0.1	$\kappa = 33.8 - 0.0115T$
0.2	$\kappa = 25.25 - 0.0066T$
0.5	$\kappa = 14 - 0.0036T$

представлены на рис. 6. В табл. 3 приведены уравнения, аппроксимирующие зависимость коэффициента теплопроводности от температуры при различных значениях концентрации моновакансий.

Как видно из полученных результатов, с ростом концентрации дефектов влияние температуры кристалла на изменение коэффициента теплопроводности уменьшается. При концентрации моновакансий $C \geq 0.5\%$ теплопроводность монокристалла германия в интервале температур 300–1000 К остается практически постоянной.

5. Заключение

В настоящей работе методом МД-моделирования проведены расчеты величин коэффициента теплопроводности для кристаллической решетки германия.

Для идеальной кристаллической структуры получена зависимость коэффициента теплопроводности от температуры решетки в интервале температур 150–1000 К. Для температуры решетки выше характеристической температуры Дебая ($T_D = 374$ К) получено хорошее совпадение расчетных значений коэффициента теплопроводности с известными экспериментальными результатами. Таким образом, можно сделать вывод, что при температуре кристалла выше характеристической температуры Дебая классический метод молекулярной динамики позволяет с хорошей точностью предсказать значения фононного коэффициента теплопроводности.

Методом МД-моделирования проведены также расчеты величин коэффициента теплопроводности для кристаллической решетки германия в зависимости от концентрации моновакансий. Полученные результаты показали, что существенное уменьшение коэффициента теплопроводности для кристаллической решетки германия по сравнению с теплопроводностью идеального кристалла наблюдается уже при значении концентрации моновакансий $C \leq 0.5\%$.

Методом МД-моделирования в интервале температур 300–1000 К проведены расчеты величин коэффициента теплопроводности для кристаллической решетки германия с различной концентрацией дефектов в виде моновакансий. Показано, что в отличие от идеального кристалла для кристалла германия с концентрацией дефектов $\geq 0.5\%$ расчетные значения фононной теплопроводности практически не зависят от температуры.

Список литературы

- [1] П.И. Баранский, Н.С. Коноплясова. ЖЭТФ **28**, 1621 (1958).
- [2] B. Abeles. J. Phys. Chem. Solids **8**, 340 (1959).
- [3] Е.Д. Девяткова, И.А. Смирнов. ФТТ **2**, 561 (1960).
- [4] G.A. Slack, C.J. Glassbrenner. Phys. Rev. **120**, 782 (1960).
- [5] C.J. Glassbrenner, G.A. Slack. Phys. Rev. **134**, A 1058 (1964).
- [6] M.G. Holland. Phys. Rev. **132**, 2461 (1963).
- [7] M.A. Ansary, N.P. Singh, B.D. Indu. Ind. J. Pure Appl. Phys. **45**, 27 (2007).
- [8] B. Saikia, A. Kumar. Pramana: J. Phys. **71**, 143 (2008).
- [9] F.H. Stillinger, T.A. Weber. Phys. Rev. B **31**, 5262 (1985).
- [10] K. Ding, H.C. Andersen. Phys. Rev. B **34**, 6987 (1986).
- [11] Zi Jian, Zhang Kaiming, Xie Xide. Phys. Rev. B **41**, 129 151 (1990).
- [12] M. Posselt, A. Gabriel. Phys. Rev. B **80**, 045 202-1 (2009).
- [13] J.I. Gersten, F.W. Smith. The physics and chemistry of materials. John Wiley&sons, Inc, N. Y. (2001). P. 406.
- [14] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). С. 87.
- [15] A. Tenenbaum, G. Ciccotti, R. Gallico. Phys. Rev. A **25**, 2778 (1982).
- [16] F. Muller-Plathe. J. Chem. Phys. **106**, 6082 (1997).
- [17] <http://lammmps.sandia.gov>.