

DOI: 10.7652/xjtuxb201705004

纳米多孔结构单晶硅热电薄膜 声子热导率数值研究

毕成^{1,2}, 唐桂华², 傅博²

(1. 西安特种设备检验检测院, 710065, 西安;

2. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为降低多孔热电薄膜的热导率来提升其热电转换效率, 基于离散坐标法和松弛时间近似模型求解声子 Boltzmann 输运方程, 对单晶硅纳米多孔热电薄膜声子热导率进行了数值研究, 获得了多孔硅薄膜厚度、孔隙率、边界镜面率和声子散射边界面积对其热导率的影响规律, 讨论了孔隙率、多孔薄膜厚度对薄膜各向异性导热特性的影响。结果表明: 随着孔隙率的增加及薄膜厚度的减小, 热导率逐渐降低; 当孔隙率增加到 64%, 且硅薄膜厚度减小到块材料硅声子平均自由程的 1/10 时, 与块材料热导率相比, 薄膜热导率至少下降两个数量级。通过分析多孔薄膜中的热流分布特性, 提出了优化设计薄膜多孔结构的方法, 为设计低热导率高效热电薄膜提供了理论依据。

关键词: 热电薄膜; 纳米多孔材料; 声子热导率; 单晶硅

中图分类号: TK124 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2017)05-0023-08

Numerical Study on the Phonon Thermal Conductivity of Nano-Structured Single-Crystal Silicon Thermoelectric Thin Film

BI Cheng^{1,2}, TANG Guihua², FU Bo²

(1. Xi'an Special Equipment Inspection Institute, Xi'an 710065, China;

2. Key Laboratory of Thermal-Fluid Science and Engineering of MOE, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To reduce the thermal conductivity of porous thermoelectric thin film and improve the thermoelectric conversion efficiency, a solver of the phonon Boltzmann transport equation with the relaxation time approximation and discrete ordinates method is developed to numerically study the phonon thermal conductivity of the nanoporous silicon thin film. The effects of film thickness, film porosity, boundary specularly and phonon scattering boundary area on the thermal conductivity are researched. The effects of the porosity and film thickness on the anisotropic thermal conduction are also discussed. The results show that the thermal conductivity gets lower as the porosity increases and the film thickness decreases, and can be reduced at least by two orders of magnitude compared with the bulk silicon when the film porosity rises up to 64% and the film thickness is less than 0.1 times of the phonon mean free path of the bulk silicon. According to the heat flux distribution in the nanoporous thin film, a method is proposed to optimize the porous structure of the nanoporous thin film, which may provide a theoretical guidance for the design of low-thermal conductivity and high-efficient thermoelectric thin films.

Keywords: thermoelectric thin film; nanoporous material; phonon thermal conductivity; silicon

收稿日期: 2016-11-28。 作者简介: 毕成(1986—),男,博士,工程师。 基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20130201110042);陕西省质量技术监督系统科研项目(2016KY01)。

网络出版时间: 2017-02-22

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20170222.0952.008.html>

热电薄膜具有将热能转化为电能的功能,在微电子领域具有广泛的应用前景,使得对热电薄膜的研究成为当前的科技前沿^[1-4]。热电薄膜能量转换效率采用热电优值进行评价,即 $Z = \sigma S^2 / \lambda$, 其中 σ 为电导率, λ 为热导率, S 为 Seebeck 系数。为提高薄膜的热电优值,可根据声子(热量载体)和电子(电流载体)不同的尺寸效应,分别设计薄膜的热导率和电导率来提高 Z 值^[5]。当薄膜尺寸处于纳米量级时,声子在材料边界的散射效应较为显著,而电子的散射较弱,因此使得薄膜的电导率没有明显的下降但热导率却表现出显著的降低^[6]。利用这一特性,可以通过降低薄膜的热导率来提高其热电优值。相关研究表明:相对于纯薄膜,具有多孔结构特性的热电薄膜拥有较大的热阻,这些多孔结构能够大幅度降低纯薄膜材料的热导率^[7-9]。此外,通过减小薄膜尺寸^[10]、改变孔形状^[11]、改变有序多孔结构的排列方式^[12-13],甚至采用无序多孔结构^[14],均能够在一定程度上降低薄膜的热导率,但如何精准设计和控制多孔薄膜的热导率,还有待于进一步研究。考虑到实验研究纳米尺度的传热现象较为困难(尺寸过小带来的加工困难和昂贵的测试费用),故采用数值模拟方法来弥补实验研究的不足。目前,研究声子传热的数值模拟方法主要有求解声子 Boltzmann 输运方程(PBTE)、蒙特卡罗(MC)方法、分子动力学模拟(MD)及晶格动力学(LD)等^[15],例如 Hao 等基于 MC 方法研究了多孔结构形状、孔隙率和表面粗糙度对多孔硅薄膜热导率的影响规律^[16], Miyazaki 和 Yang 等均通过求解 PBTE 方法研究了硅薄膜及其复合材料的热导率^[8,17], Henry 和 Chen 分别以 MD 和 LD 方法研究了硅材料中的声子传输规律^[18]。目前,通过数值模拟方法开展热电薄膜的研究,主要集中于薄膜孔隙率、薄膜尺寸、薄膜孔结构对材料热导率的影响,但少有研究孔边界面积的影响,此外,如何优化设计多孔薄膜孔结构的方法也少有报道。考虑到 PBTE 能够准确地描述声子在热电材料中的能量传递特性,本文以硅材料热电薄膜为研究对象,通过求解 PBTE 获得多孔硅薄膜中的热量传递规律,研究内容主要集中在孔隙率、薄膜厚度、孔边界条件、孔表面积对薄膜热导率的影响,获得进一步降低热电薄膜有效热导率的方法,最终获得了热电薄膜多孔结构的优化设计方法。

1 基础理论

1.1 声子 Boltzmann 输运方程和声子频率模型

Boltzmann 输运方程(BTE)能够描述基本粒子

的输运规律,如气体分子、电子、光子以及声子。对于无外力作用的系统,BTE 表述为^[5]

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right)_s \quad (1)$$

式中: f 为粒子分布函数; t 为时间; $\mathbf{v}$ 为粒子速度; $\mathbf{r}$ 表示粒子位置矢量。方程右边表示粒子碰撞项,通常采用松弛时间近似,即 BGK 模型

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_s = -\frac{f - f_0}{\tau(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \quad (2)$$

式中: f_0 为局部平衡分布函数; τ 为粒子松弛时间; $\mathbf{p}$ 为粒子动量。对于声子,引入声子强度的概念^[19],得到

$$I(\mathbf{p}, \omega, \mathbf{r}, \mathbf{s}, t) = v(\mathbf{p}, k) f \hbar \omega(\mathbf{p}, k) D(\omega) \quad (3)$$

再将方程(1)两边同乘以 $v \hbar \omega D(\omega)$, 获得 PBTE

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} \frac{\partial I}{\partial t} + \cos \theta \frac{\partial I}{\partial x} + \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial I}{\partial y} + \\ \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial I}{\partial z} = -\frac{I - I_0}{\tau(\mathbf{p}, \omega, T)} \end{aligned} \quad (4)$$

在式(3)和(4)中: $v(\mathbf{p}, k)$ 为群落速度,依赖于声学支 p 与波矢 k ; $\hbar$ 为约化普朗克常量; $\omega(\mathbf{p}, k)$ 为声子角频率; D 为声子态密度,且 $D = k^2 / 2\pi^2 v$; $\tau(\mathbf{p}, \omega, T)$ 为声子松弛时间; $\mathbf{s}$ 为声子传输方向的单位矢量,即 $\mathbf{s} = (\cos \theta, \sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi)$, 其中 θ 为极化角, φ 为方位角,如图 1 所示。

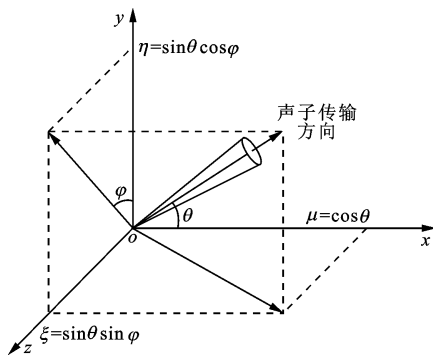


图1 声子传输方向示意图

方程(4)中的 I_0 为局部平衡声子强度,服从 Bose-Einstein 分布^[5]

$$I_0(\mathbf{p}, \omega, T) = \frac{1}{4\pi} \frac{v \hbar \omega D}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1} \quad (5)$$

在求解方程(4)时,预先要获得参数 ω 、 v 以及 τ 。最简单的处理方法是采用灰体模型(即 ω 、 v 以及 τ 均为常数),但灰体模型没有考虑声子频率的影响,通常使得计算结果产生较大的偏差^[16]。为准确求解,需要将声子群落速度与声子松弛时间耦合求

解,即声子频率模型。参数 ω 、 v 和 k 可由声子色散关系获得, τ 可由分子动力学模拟^[18]或者第一原理计算获得^[20]。

本文以硅材料热电薄膜作为研究对象,对于硅薄膜采取3点假设。①传热过程为稳态。②硅材料的最大波矢位于第一布里渊区,因此有 $k_{\max}=2\pi/a$,其中 $a=0.357\text{ nm}$ 为硅材料的晶格常数,硅材料的晶格振动仅考虑两个横向声学支(transverse acoustic, TA)和一个纵向声学支(longitudinal acoustic, LA),因为常温下光学支振动对热量传递的贡献很小^[5]。声子在硅薄膜中的传输为各向同性,并且采用(100)晶格方向的声子色散关系计算声子群落速度和频率,本文采用Pop公式^[21]计算声子的频率

$$\left. \begin{aligned} \omega &= \omega(p, k) \approx \omega_0 + v_s k + ck^2 \\ v &= \partial\omega/\partial k = v_s + 2ck \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

式中: v_s 、 c 为系数,对于TA振动, $v_s=5\,230\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $c=-2.26\times 10^{-7}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,对于LA振动, $v_s=9\,010\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $c=-2.00\times 10^{-7}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。③声子的有效松弛时间可以采用Matthiessen定律计算,分别考虑掺杂、 U 散射与 N 散射的影响,表达式为 $\tau^{-1}=\tau_i^{-1}+\tau_N^{-1}+\tau_U^{-1}$ 。对于掺杂松弛时间,采用公式 $\tau_i^{-1}=A\omega^4$ 计算,其中 $A=1.32\times 10^{-45}\text{ s}^3$ ^[22]。对于 U 、 N 散射松弛时间,采用Henry公式^[18]计算,即 $\tau_{N+U}=A_{NU}(\omega/2\pi)^{-2}T^{-b}$,对于LA振动, $A_{NU}=5.32\times 10^{18}\text{ K}^{1.65}\cdot\text{s}^{-1}$, $b=1.49$,对于TA振动, $A_{NU}=5.07\times 10^{18}\text{ K}^{1.65}\cdot\text{s}^{-1}$, $b=1.65$ 。

1.2 声子 Boltzmann 输运方程求解方法

方程(4)与热辐射传输方程^[17,19]具有相似的形式,可以借鉴求解热辐射传输方程的算法来求解PBTE。通常采用的数值方法为离散坐标法(DOM)^[23]。DOM的核心思想是将辐射强度在空间离散化,即根据辐射传输的方向将方程离散成多个方程,将每个方向上的离散方程分别求解获得该方向的能量传输,通过将每个方向的传输量在整个空间立体角 4π 内积分获得总传输量。在空间立体角内的积分可通过数值积分完成,本文采用经典 S_N 数值积分格式,并且相比文献^[24]的 S_4 积分格式和文献^[8]的网格 31×31 ,采用高阶积分格式 S_8 与密网格($>100\times 100$)来消除数值计算中的假扩散与假散射现象。

通过求解方程(4)可获得每个方向不同频率的声子强度 $I(p, \omega, \mathbf{r}, \mathbf{s})$,其局部平衡声子强度可通过在 4π 立体角内积分获得,即

$$I_0(p, \omega, \mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^n w_i I_i(p, \omega, \mathbf{r}, \mathbf{s}) \quad (7)$$

式中: i 为声子传输方向序号; n 为传输方向总数; w_i 为第 i 方向的积分权函数。对方程(7)所有声子的频率积分,可获得局部平衡的总声子强度,即

$$I_0(\mathbf{r}) = \sum_p \int_0^{\omega_{\max}} I_0(p, \omega, \mathbf{r}) d\omega \quad (8)$$

局部热流密度可根据对各个方向的局部平衡总声子强度积分获得,表达式如下

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n w_i s_i I_0(\mathbf{r}) \quad (9)$$

在纳米尺度,温度不能直接测量,需要定义有效温度来确定材料内部的能量分布。通过建立能量平衡方程,即联立方程(5)和(8)求得有效温度,其能量守恒方程为

$$I_0(\mathbf{r}) = \sum_p \int_0^{\omega_{\max}} I_0(p, \omega, \mathbf{r}) d\omega = \sum_p \int_0^{\omega_{\max}} \frac{1}{4\pi} \frac{v \hbar \omega D}{\exp[\hbar \omega / k_B T(\mathbf{r})] - 1} d\omega \quad (10)$$

1.3 边界条件

声子散射边界主要描述声子与壁面之间碰撞产生的能量交换,离散形式的边界条件为^[25]

$$I(\mathbf{r}_w, \mathbf{s}) = p I(\mathbf{r}_w, \mathbf{s}') +$$

$$(1-p) \frac{1}{\pi} \sum_{\substack{i=1 \\ \mathbf{n} \cdot \mathbf{s} < 0}}^n w_i I(\mathbf{r}_w, \mathbf{s}) | \mathbf{n} \cdot \mathbf{s} | \quad (11)$$

式中: p 为镜面率,表示声子与壁面发生镜面反射的比率,依赖于壁面粗糙度与声子波长; $\mathbf{n}$ 为边界内法向单位矢量; $\mathbf{r}_w$ 为边界处位置矢量; $\mathbf{s}'$ 为方向矢量 $\mathbf{s}$ 镜面反射后的方向矢量。对于对称边界, $p=1$,对于漫反射壁面, $p=0$ 。因此,方程(11)右边第2项表示声子发生漫反射后的强度。

2 数值计算结果

2.1 数值方法验证

数值方法的可靠性采用两个算例进行验证。

第1个算例:针对纯硅薄膜横向热导率(热流方向与薄膜长度方向垂直),通过Majumdar模型^[19]以及Sellan等的数值结果^[10]来验证本文数值结果。计算时,设定薄膜上下边界为对称边界,左右边界为“声子黑体辐射边界”^[25],可将薄膜内部传热化为一维导热问题,如图2a所示。穿过薄膜的平均热流可采用面积加权平均获得,即

$$\overline{q_x}(x) = \frac{1}{Y} \int_0^Y q_x(x, y) dy \quad (12)$$

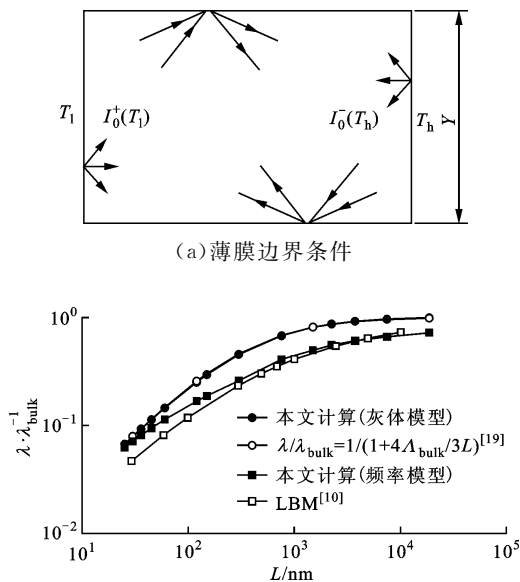
式中: Y 表示计算区域的长度。在图2a中,对称边

界可以确保热流密度 $\overline{q_x}(x)$ 为常数,因此薄膜的有效热导率可根据傅里叶导热定律计算

$$\lambda = \frac{\overline{q_x}}{(T_h - T_l)L} \quad (13)$$

式中: T_h 与 T_l 分别为薄膜两端的温度; L 为薄膜在 x 方向的厚度。本文对两端温度设定为293 K与295 K。

图2b为本文结果和文献数据的比较(单晶硅块材料热导率 $\lambda_{\text{bulk}}=150 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [17])。从该图可知,本文采用的灰体模型与Majumdar公式[19]几乎吻合,证明采用DOM与 S_8 积分格式能够精确求解PBTE。再比较本文声子频率模型的结果与Sellan的LBM数值结果[10],仍然符合较好,但两者也存在一定的偏差,原因可以归结于本文的数值方法与Sellan等的数值方法不同,即DOM与格子-Boltzmann方法(LBM)的数值误差不同。通过图2b的比较,可以认为本文采用的数值方法和声子频率模型具有足够的精度来求解纯薄膜的热导率。此外,还可以看出灰体模型所得出的结果明显高于声子频率模型,尤其是当薄膜的厚度大于100 nm时。



(b) 计算结果与文献结果比较
图2 数值方法验证

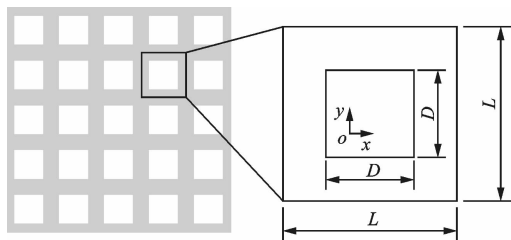
第2个验证算例为多孔薄膜热导率的求解,采用Hao等基于MC方法的数值结果[16]进行验证,所有计算条件和文献[16]相同。薄膜结构如图3a所示,孔隙率定义为 $\Phi=D^2/L^2=0.25$,其中 D 为孔径, L 为周期单元长度。孔边界均为漫反射边界,即式(11)中 $p=0$ 。薄膜边缘的边界条件均为周期性边界,本文以 x 方向为例给出表达式

$$I(p, \omega, x=0, y, s) - I_0(p, \omega, x=0, y, s) = I(p, \omega, x=L, y, s) - I_0(p, \omega, x=L, y, s) \quad (14)$$

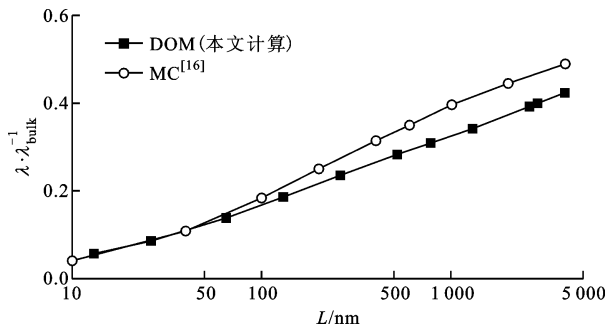
由于存在漫反射边界,使声子强度在漫反射边界处出现一定的损失,因此平均热流 $\overline{q_x}(x)$ 不再是常数。又因为所求的热导率为多孔结构的有效热导率,因此需要对整个多孔结构进行体积平均获得(孔隙部分局部热流为0),对图3a,平均热流为

$$\overline{q_x} = \frac{1}{L} \int_0^L \overline{q_x}(x) dx = \frac{1}{L^2} \int_0^L \int_0^L q_x(x, y) dy dx \quad (15)$$

最后由方程(15)与(13)可求出多孔薄膜的有效热导率,结果如图3b所示。可以看出,本文的结果与MC结果符合较好,而两者之间的偏差可以归结于各自所选取的声子色散关系之间的偏差。此外,DOM与MC数值方法也会存在一定的数值偏差。因此,通过以上分析,可以证明本文采用的数值方法和声子频率模型能够准确求解多孔薄膜的热导率。



(a) 多孔薄膜结构及其边界条件



(b) 计算结果与文献值比较

图3 数值方法验证

2.2 多孔硅薄膜有效热导率研究

实验研究多孔薄膜热导率主要集中在有序规则多孔结构的薄膜[7-8,11-12]。文献[11]研究表明:当薄膜的孔隙率低于0.4或者高孔隙率的薄膜厚度大于100 nm时,孔形状对薄膜的热导率影响较小,因此本文的研究对象主要以方形孔为主,如图4a所示。薄膜在 x 、 y 方向上均存在导热的尺寸效应,本文将研究薄膜的各向异性导热,即根据温度梯度方向分别研究横向热导率与纵向热导率。对于纵向热导率

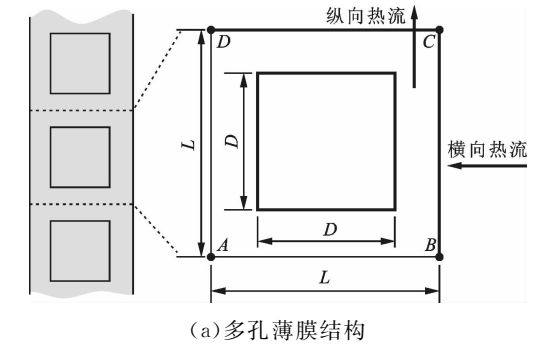
(λ_{in} ,沿着薄膜长度的热导率, y 方向), AD 与 BC 设为漫反射表面, AB 与 CD 设为周期性边界。对于横向热导率(λ_{cross} ,垂直于薄膜长度的热导率, x 方向), AD 与 BC 设为“声子黑体辐射”边界,即通过给定温度由式(5)获得边界条件, AB 与 CD 表面设为对称边界。图 4a 中薄膜的孔隙率定义为 $\Phi=D^2/L^2$,且孔边界均为完全漫反射表面,薄膜有效热导率采用式(15)与(13)计算。

图 4b 反映了孔隙率与薄膜厚度对热导率的影响,其中薄膜厚度由块材料硅的声子平均自由程归一化,即采用声子努森数($Kn=\Delta_{bulk}/L$)反映薄膜厚度,块材料硅的声子平均自由程 Δ_{bulk} 由动理论模型 $\lambda_{bulk}=1/3C_Vv\Delta_{bulk}$ 计算。根据文献[17]给出的单晶硅块材料声子群落速度 v 与比热容 C_V ,可获得 $\Delta_{bulk}\approx 260\text{ nm}$ 。从图 4b 可知,随着孔隙率的增加,薄膜有效热导率降低,这是由于增加孔隙率将导致固体区域减小以及孔边界面积增大所致。尺寸效应也具有显著影响,随着 Kn 的增加,尺寸效应增强,使得薄膜热导率大幅度降低。例如,当 $Kn=10$ 、 $\Phi=0.25$ 时,薄膜热导率为 $3.8\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,比块材料热导率 $150\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 下降了两个数量级。同样,当进一步增加孔隙率到 64%,可以使热导率

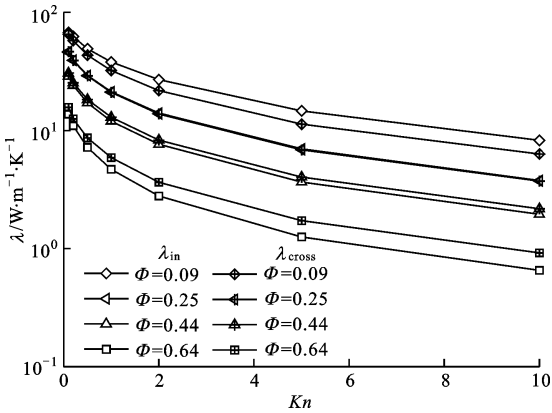
降低 3 个数量级。

孔隙率 Φ 对薄膜各向异性导热也具有显著影响。从图 4b 可知,当 $\Phi=0.09$ 时, λ_{in} 高于 λ_{cross} ,当 Φ 增加到 25% 时, $\lambda_{in}\approx\lambda_{cross}$ 。当 Φ 进一步增加,则 $\lambda_{in}<\lambda_{cross}$ 。此现象可归结于边界条件不同:对于纯薄膜材料,有 $\lambda_{in}>\lambda_{cross}$,当在纯薄膜内打孔且 $\Phi<0.25$ 时,孔边界对声子散射的影响较小,不足以使声子强度大幅度降低,故能保证 $\lambda_{in}>\lambda_{cross}$ 。当 $\Phi>0.25$ 时,孔边界面积将显著增大,增加了声子在壁面的散射,使热导率降低。其次,仅漫反射边界能够降低声子的强度,结合图 4a,对于 λ_{in} , AD 、 BC 与孔壁面为漫反射边界,而对于 λ_{cross} ,仅孔壁面为漫反射边界,因此横向导热的漫反射边界面积小于纵向导热,进而导致纵向导热的声子强度损失较大,最终导致当 $\Phi>0.25$ 时, $\lambda_{in}<\lambda_{cross}$ 。

Romano 等研究表明:当材料的声子平均自由程与孔尺寸相当时,边界镜面率 p 对孔隙率在 5%~30% 范围的薄膜热导率具有显著影响[9]。为进一步研究 p 对多孔薄膜热导率的影响,本文将孔隙率的范围扩展到 64% 进行研究,结果如图 5 所示。



(a) 多孔薄膜结构



(b) 孔隙率与厚度的影响

图 4 孔隙率与薄膜厚度对热导率的影响

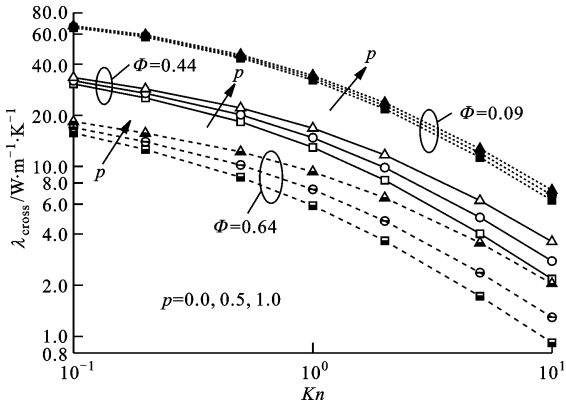


图 5 镜面率对多孔薄膜热导率的影响

从图 5 可以看出,随着 p 的增加,热导率也逐渐增加。对于低孔隙率($\Phi=9.0\%$)薄膜, p 的影响可以忽略,但是随着孔隙率增加, p 的影响将逐渐增大,并且薄膜越薄(Kn 越大), p 的影响越显著。对于高孔隙率($\Phi=64\%$)薄膜, p 的影响将不可忽略,即使薄膜厚度 10 倍于块材料声子平均自由程($Kn=0.1$)时, p 的影响也依然较大。因此,可以得出结论:对于高孔隙率的薄膜,降低 p (通常以增加边界粗糙度来实现)能够显著降低薄膜热导率。此外,在保证 p 一定时,增加孔边界面积可进一步增加声子在边界的散射,使薄膜热导率进一步降低。

2.3 孔边界表面积对热导率的影响

如果将薄膜中一个大孔分成若干个小孔,则孔边界的表面积将会增加,必然增加声子在边界上的散射,最终降低薄膜的热导率。本文以 $\Phi=0.36$ 为例,并将图 4a 中的单孔均匀划分为 4、9、16 及 25 个小孔。此处,本文引入归一化参数 A/A_0 来反映孔边界总面积的大小,其中 $A_0=2L$,表示纯薄膜中散射边界的表面积;对于多孔结构,散射边界的总面积 $A=2L+4nD$,其中 n 为小孔数目;当 $A/A_0=1.0$ 时,表示没有孔的纯薄膜。在求解过程中,孔边界条件均为完全漫反射。图 6 为数值求解 PBTE 获得的温度场,可以看出,与无孔的纯薄膜相比,多孔薄膜温度场在每个小孔的下游存在一个低温区,并且随着小孔数目的增加,低温区域逐渐增多,最终阻碍了薄膜中的传热。

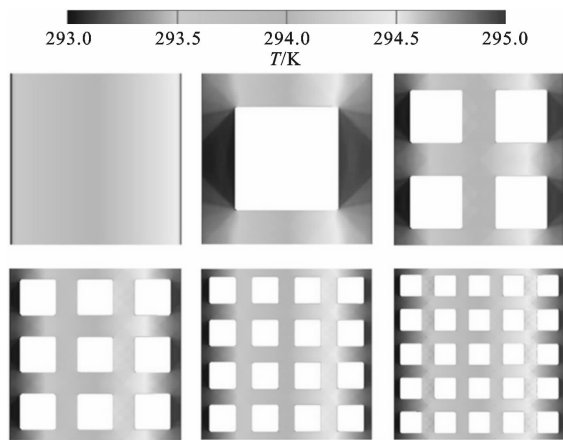


图 6 多孔硅薄膜温度场

图 7 反映了散射边界表面积对多孔硅薄膜有效热导率的影响。从图 7 可知:随着孔边界表面积增加,热导率逐渐降低,并且 p 对薄膜热导率的影响也逐渐增大。当孔边界表面积增加到纯薄膜的 3 倍

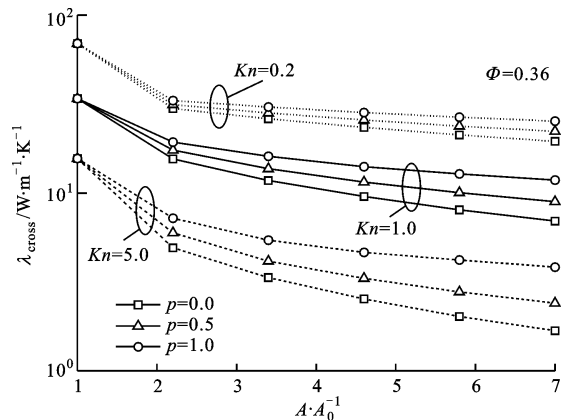


图 7 散射边界表面积对多孔硅薄膜有效热导率的影响

时,多孔薄膜有效热导率不超过纯薄膜的 $1/3$,对于完全漫反射边界($p=0$),热导率更低。例如,当 $A/A_0=7$ 时,多孔薄膜热导率与纯薄膜相比至少降低了 72%,而对于镜面反射边界($p=1$),多孔薄膜热导率也至少能够降低 63%。上述结果表明,与孔隙率相比,多孔薄膜边界表面积对薄膜热导率的影响更加显著。

3 讨论

3.1 热流密度与多孔薄膜热导率之间的关系

由图 6 可知,与纯薄膜相比,多孔结构能够改变薄膜温度场的均匀性,进而扰乱薄膜中的温度梯度,最终扰乱热流密度的分布使薄膜热导率降低。根据式(13)可知,当薄膜导热可近似为一维导热时,热流在 x 方向的分量 q_x 决定薄膜的有效热导率。因此,降低材料的有效热导率关键在于如何扰乱热流密度的分布,进而减小 q_x 的大小。根据向量关系

$$q_x = |\mathbf{q}| \cos\theta = (q_x^2 + q_y^2)^{1/2} \cos\theta \quad (16)$$

式中: θ 为热流分量 q_x 与热流向量 $\mathbf{q}$ 之间的夹角。显然, θ 越大,则 q_x 越小,热导率越低。因此,通过分析 θ 在薄膜中的分布特性,可以获得材料的局部传热特性,并且可以分析出不同孔结构对热导率的影响,有利于设计出低热导率薄膜的纳米多孔结构。为降低薄膜的热导率,只要合理增大 θ ,便可以实现对薄膜结构的优化设计。

此外,通过分析薄膜中的 θ 分布,能够用来解释多孔薄膜中的各种传热现象。例如,Song 等通过实验测量了相同孔隙率下的叉排孔和顺排孔对薄膜热导率的影响,其结论为:当孔隙率一定时,顺排孔和叉排孔对薄膜热导率的影响较小,甚至可以忽略^[12]。若仔细观察,便能够分辨出叉排孔薄膜热导率略低于顺排孔。但是,这个现象难以从温度场或声子散射分析来进行解释。相反,通过分析 θ 分布将能够合理解释上述现象。本文以图 8 所示结构中的 θ 分布来解释顺排孔(左)薄膜热导率大于叉排孔(右)薄膜热导率的现象。在数值计算中,多孔薄膜尺寸满足 $Kn=\Delta_{\text{bulk}}/L=1.0$,计算边界条件与图 4a 相同。

由图 8 可知,较大的 θ 在叉排结构中的分布区域明显多于顺排结构,说明叉排孔结构能够更有效地扰乱薄膜中热流分布的均匀性,进而大幅度干扰薄膜中的传热,使叉排结构的热导率更低。此外,通过分析薄膜整场平均热流夹角 $\bar{\theta}$,能够直观比较出薄膜有效热导率的大小,即 $\bar{\theta}$ 越大,则热导率越低。

对于叉排结构,可得 $\lambda=10.02 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\bar{\theta}=49.4^\circ$;对于顺排结构,可得 $\lambda=11.75 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\bar{\theta}=44.0^\circ$ 。热导率较小的叉排结构,其平均热流夹角较大。

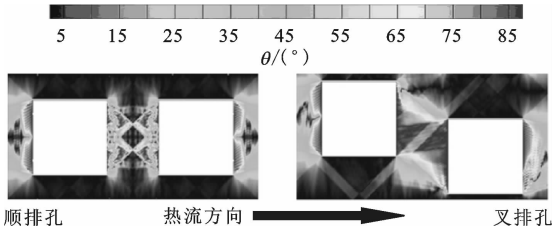


图 8 顺排与叉排多孔硅薄膜中的热流夹角 θ 分布

3.2 热电薄膜多孔结构优化设计应用举例

本节对 $Kn=1.0$ 、 $p=1$ 的硅薄膜结构进行优化设计举例,设计步骤如下。

(1)为降低热导率,需要打乱 θ 在薄膜中的分布,可在纯薄膜中开孔,该结构的 θ 分布如图 9a 所示,且该结构热导率 $\lambda_a=21.01 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

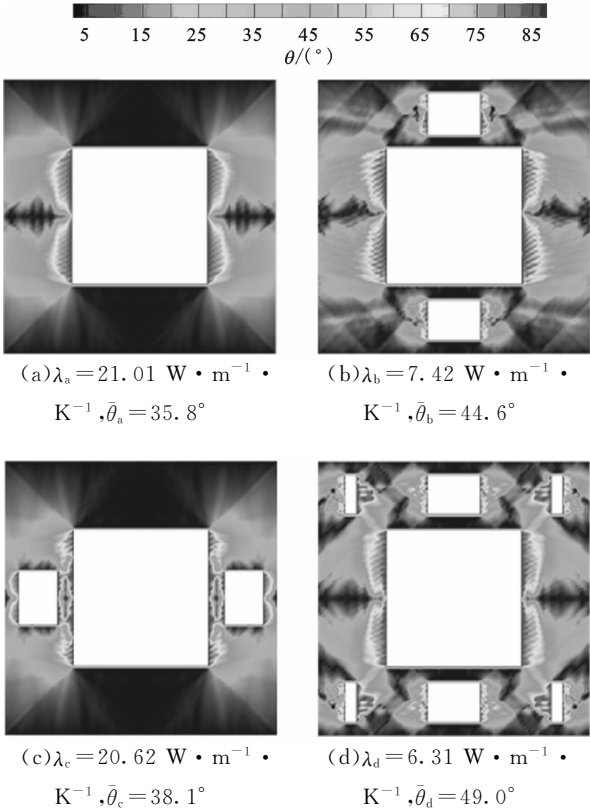


图 9 多孔薄膜结构优化设计举例

(2)进一步增大 θ ,在 θ 较小的区域开小孔,如大孔的上下区域,则新的 θ 分布如图 9b 所示,且 $\lambda_b=7.42 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。需要注意:在 θ 较大的区域开孔对热导率没有明显的影响,例如大孔的左右两侧,因为在 θ 较大的区域开孔对增加整场 θ 没有明显意义,如图 9c 所示,且 $\lambda_c=20.62 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

远高于图 9b 结构的热导率。

(3)如果加工技术允许,可以在图 9b 结构的基础上,在 θ 较小的区域进一步加工小孔增加 θ 分布,例如在薄膜的 4 个角落,如图 9d 所示,对应的热导率 $\lambda_d=6.31 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。4 种结构的平均夹角 $\bar{\theta}_a=35.8^\circ<\bar{\theta}_c=38.1^\circ<\bar{\theta}_b=44.6^\circ<\bar{\theta}_d=49.0^\circ$,与热导率的大小定性符合式(16)所反映的基本规律。

从以上分析来看,本文提出的热流夹角分析方法可以用来优化设计多孔薄膜材料的结构,尤其在安排孔位置方面,具有指导意义,即能够有效地对薄膜实行多孔结构加工,并且避免随机开孔所带来的加工浪费。

4 结 论

通过求解 PBTE 对多孔硅薄膜热导率进行了数值研究,数值模型基于离散坐标方法与声子频率模型,主要对纳米多孔结构硅薄膜的厚度、孔隙率、边界镜面率以及边界表面对薄膜热导率的影响进行了研究。随着孔隙率的增加以及薄膜厚度的减小,热导率逐渐降低。当薄膜厚度减小到块材料硅声子平均自由程的 1/10 以及孔隙率增加到 64% 时,能够获得极低的热导率,与块材料热导率相比,至少降低两个数量级。声子在边界的散射对降低薄膜热导率具有显著影响,扩展孔边界的表面积能够大幅度降低多孔薄膜的热导率。所提出的热流密度夹角分析方法能够详细地分析孔结构与孔位置对降低热导率的影响,可用来优化设计低热导率的纳米多孔结构热电薄膜。

参考文献:

[1] DRESSELHAUS M S, CHEN G, TANG M Y, et al. New directions for low-dimensional thermoelectric materials [J]. Advanced Material, 2007, 19(8): 1043-1053.

[2] HE J, LIU Y F, FUNAHASHI R. Oxide thermoelectrics: the challenges, process, and outlook [J]. Journal of Materials Research, 2011, 26(15): 1762-1772.

[3] ERICKSON K J, LEONARD F, STAVILA V, et al. Thin film thermoelectric metal-organic framework with high Seebeck coefficient and low thermal conductivity [J]. Advanced Material, 2016, 27(22): 3453-3459.

[4] KUROSAKI Y, YABUUCHI S, NISHIDE A, et al. Reduction of thermal conductivity in MnSi1.7 multi-layered thin films with artificially inserted Si interfaces [J]. Applied Physical Letters, 2016, 109(6): 1-4.

- 063104.
- [5] CHEN G. Nanoscale energy transport and conversion: a parallel treatment of elections, molecules, phonons, and photons [M]. London, UK: Oxford University Press, 2005: 282-347.
 - [6] ZHANG P, TEVAARWERK E, PARK B N, et al. Electronic transport in nanometer-scale silicon-on-insulator membranes [J]. *Nature*, 2006, 439: 703-706.
 - [7] YU J K, MITROVIC S, THAM D, et al. Reduction of thermal conductivity in phononic nanomesh structures [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5: 718-721.
 - [8] MIYAZAKI K, TANAKA S, NAGAI D. Heat conduction of a porous material [J]. *ASME Journal of Heat Transfer*, 2012, 134(5): 051018.
 - [9] ROMANO G, CARLO A D, GROSSMAN J C. Mesoscale modeling of phononic thermal conductivity of porous Si: interplay between porosity, morphology and surface roughness [J]. *Journal of Computational Electronics*, 2012, 11(1): 8-13.
 - [10] SELLAN D P, TURNEY J E, MCGAUGHEY A J H, et al. Cross-plane phonon transport in thin film [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(11): 113524.
 - [11] HSIEH T Y, LIN H, HSIEH T J, et al. Thermal conductivity modeling of periodic porous silicon with aligned cylindrical pores [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(12): 124329.
 - [12] SONG D, CHEN G. Thermal conductivity of periodic microporous silicon films [J]. *Applied Physics Letter*, 2004, 84(5): 687-689.
 - [13] NAKAGAWA J, KAGE Y, HORI T, et al. Crystal structure dependent thermal conductivity in two-dimensional phononic crystal nano structures [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(2): 023104.
 - [14] RAVICHANDRAN N K, MINICH A J. Coherent and incoherent thermal transport in nanomeshes [J]. *Physical Review: B*, 2014, 89(20): 205432.
 - [15] TZOU D Y. Macro- to microscale heat transfer: the lagging behavior [M]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2014: 1-60.
 - [16] HAO Q, CHEN G, JENG M S. Frequency-dependent Monte Carlo simulation of phonon transport in two-dimensional porous silicon with aligned pores [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(11): 114321.
 - [17] YANG R G, CHEN G. Thermal conductivity modeling of periodic two-dimensional nanocomposites [J]. *Physical Review: B*, 2004, 69(19): 195316.
 - [18] HENRY A S, CHEN G. Spectral phonon transport properties of silicon based on molecular dynamics simulations and lattice dynamics [J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2008, 5(2): 141-152.
 - [19] MAJUMDAR A. Microscale heat conduction in dielectric thin films [J]. *ASME Journal of Heat Transfer*, 1993, 115(1): 7-16.
 - [20] WARD A, BROIDO D A. Intrinsic phonon relaxation times from first-principles studies of the thermal conductivities of Si and Ge [J]. *Physical Review: B*, 2010, 81(8): 085205.
 - [21] POP E, DUTTON R W, GOODSON K E. Analytic band Monte Carlo model for electron transport in Si including acoustic and optical phonon dispersion [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(9): 4998-5005.
 - [22] ASHEGHI M, KURABAYASHI K, KASNAVI R, et al. Thermal conduction in doped single-crystal silicon films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(8): 5079-5088.
 - [23] MODEST M F. Radiative heat transfer [M]. 2nd ed. Oxford, UK: Academic Press, 2003: 498-539.
 - [24] CHUNG J D, KAVIANY M. Effect of phonon pore scattering and pore randomness on effective conductivity of porous silicon [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2000, 43(4): 521-538.
 - [25] VOLZ S, LEMONNIER D, SAULNIER J B. Clamped nanowire thermal conductivity based on phonon transport equation [J]. *Microscale Thermophysical Engineering*, 2001, 5(3): 191-207.

(编辑 荆树蓉)