

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

尺寸效應及界面熱阻對低維度超晶格材料熱傳影響之研究

(1/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2212-E-009-026-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：國立交通大學機械工程學系(所)

計畫主持人：曲新生

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 95 年 5 月 25 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 期中報告

尺寸效應及界面熱阻對低維度超晶格材料熱傳影響之研究(1/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC 94-2212-E-009-026

執行期間：94年8月1日至95年7月31日

計畫主持人：曲新生

成果報告類型：精簡報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：本計畫可公開查詢

執行單位：國立交通大學機械工程學系

中 華 民 國 94 年 5 月 24 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫期中報告

尺寸效應及界面熱阻對低維度超晶格材料熱傳影響之研究(1/2)

計畫編號：94-2212-E-009-026

執行期限：94年8月1日至95年7月31日

主持人：曲新生 國立交通大學機械系教授

摘要

本文主要是探討鑲嵌相異材料的鑲嵌式奈米線以及多孔隙的孔隙式奈米線之熱傳行為。利用聲子輻射熱傳方程式(Equation of Phonon Radiative Transfer)描述聲子在直角座標系中，二維奈米結構裡強度的分布。當結構中存在兩種不同材料時，利用非彈性散異理論模式(Inelastic Diffuse Mismatch Model)，描述聲子通過相異材料界面所受到的界面熱阻。

鑲嵌式奈米線是利用兩種不同材料的奈米線，週期性排列而成的複合結構，其中雖然尺寸效應與界面熱阻的影響會增加熱阻，但因為嵌入的材料性質會使得整體熱傳導係數上升，進一步比較齊列式(Align)或交錯(Stagger)式複合奈米線對整體熱傳影響，結果顯示兩者誤差在3%以內，顯示材料排列方式對熱傳導性質影響有限。

多孔奈式奈米線中，假設孔隙中無任何形式的熱傳，因此聲子碰撞孔隙邊界後會發生鏡反射。齊列式多孔奈米線中，孔隙與孔隙間距高寬比會影響聲子散射強度，夾雜尺寸效應後使得此影響更為明顯。比較齊列(Align)和交錯(Stagger)兩種排列方式，當孔隙間距高寬比大於或等於1.33，則排列方式對熱傳導係數沒有影響；當孔隙間距高寬比小於1.33，則交錯式多孔奈米線較能有效攔阻聲子運動。

關鍵字：聲子、熱傳導係數、多孔性材料

ABSTRACT

This study discusses microscale heat transfer phenomena in two dimensional nanostructures based on the microscopic heat transport theory. The phonon Boltzmann equation model is established to analyze the effects of the wire size on the thermal conductivity of nanocomposites of nanowires embedded in a host semiconductor material and nano porous silicon wire. First, we predict the thermal conductivity of the arranged in align and stagger rows nanocomposites of nanowires. The Inelastic diffuse mismatch model is utilized to simulate the phonon transfer across the interface between two different materials and the results show that the negligible sensitivity of thermal conductivity to wire arrangement. Second, we present the numerical analysis on estimating the thermal conductivity of nano porous silicon wire. It shows that

the size between the pores affects the probability of the phonon collide with the pores boundary in align model. In stagger model, phonon will be blocked up the path through the wire. It also means that the larger size of the pores, the lower thermal conductivity of the wire. The results of this study can be used to direct the development of high efficiency thermoelectric materials.

1. 前言

由於半導體製作技術的快速提昇，使得半導體元件的線寬由90奈米下降到65奈米，每平方公分的電晶體數將由1億個增加到10億個。由於線寬縮小、電晶體密度增加，除了增加系統運作速度外，更使得單位面積的發熱量增加。而熱電致冷器(Thermoelectric cooler)是由固態半導體材料製成、無可動元件，擁有體積小、安靜、控溫精確等優點，可提供微奈米系統精確控溫的散熱需求。

無因次熱電優值(Dimensionless figure of merit, ZT)是用來評估熱電裝置工作效率的重要參數，定義為：

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{K} T \quad (1)$$

其中K為熱傳導係數，S是賽貝克係數(Seebeck coefficient)， σ 為電導係數(Electrical conductivity)；無因次熱電優值越大，代表的熱電裝置工作效率越高，當無因次熱電優值等於4，此時熱電裝置的工作效率接近傳統壓縮機。

由文獻[1-5]可得知，尺寸效應發生時，半導體材料的熱傳導係數會隨著物理尺寸縮小而降低、界面熱阻的重要性也因而提高，且微結構增加的界面對聲子的阻抗遠大於對電子的阻抗，且由無因次熱電優值的定義，當功率因素(Power factor, $S^2 \sigma$)降低的幅度小於熱傳導係數降低的幅度時，可提升熱電致冷器的性能，因此探討結構與材料特性，成為提升熱電致冷器性能的重要方向。

基於薄膜的尺寸效應，若將兩種相異半導體材料的薄膜，週期性堆疊在基材上，此結構稱為超晶格結構(Superlattice, S.L.)，1997年Chen等人[5]利用波茲曼傳輸方程式分析超晶格內部的熱傳情形並與實驗值做比較，發現界面熱阻(Thermal Boundary

Resistance, TBR)的存在，即無論在漫射或鏡射(Specular scattering)的情形下，相異材料接面上都存在熱能傳輸的阻力；1998年Chen[6]利用波茲曼傳輸方程式配合不同的聲子性質，假設聲子在薄膜界面上，分別視為彈性(Elastic)與非彈性(Inelastic)、漫射與鏡射等不同的邊界現象，將每一層超晶格的厚度與平均自由路徑比較，當單一層超晶格厚度小於平均自由路徑時，邊界熱阻成為影響超晶格熱傳導係數最主要的原因，這也稱為尺寸效應(Size Effect)，此時界面熱阻成為超晶格中最重要熱阻，而形成界面熱阻的主要原因和相異材料間不同的比熱(Specific Heat)、不同的聲子群速(Group Velocity)、不同材料密度等性質有關，並將其計算結果與實驗比較有相當好的準確性，這也驗證此理論模式非常適合用來計算或評估半導體材料的熱傳導係數。

綜觀微尺度下熱傳導的研究，已有完整的理論模式分析半導體材料的熱傳性質，對於材料的選擇以分子量大的材料為佳，而幾何形狀的變化、增加晶格缺陷或增加聲子的界面散射，都能有效降低聲子輻射熱傳能力。

超晶格之所以能有效降低聲子熱傳，包括尺寸效應和邊界熱阻等能夠使聲子發生散射、攔阻聲子傳遞，因此本文探討有別於超晶格的微結構，期能有效增加聲子運動的阻力，進而提高熱電裝置的性能

2.理論分析

由聲子輻射熱傳方程式，在穩態下忽略聲子強度隨時間變化項，推導至二維直角座標系下聲子輻射熱傳方程式可得：

$$\sin \theta \cos \phi \frac{\partial I}{\partial y} + \cos \theta \frac{\partial I}{\partial x} = \frac{1}{4\pi} \frac{\int Id\Omega - I}{\Lambda} \quad (2)$$

其中 θ 和 ϕ 分別代表聲子與X及Y方向夾角、 Λ 則是代表聲子的平均自由徑；帶入 $\mu = \cos \theta$ 、 $\eta = \sin \theta \cos \phi$ 可得

$$\eta \frac{\partial I}{\partial y} + \mu \frac{\partial I}{\partial x} = \frac{1}{4\pi} \frac{\int Id\Omega - I}{\Lambda} \quad (3)$$

上式積分式代表某一平衡狀態下聲子的輻射強度，假設 $I^0 = \frac{1}{4\pi} \int Id\Omega$ ，可得：

$$\eta \frac{\partial I}{\partial y} + \mu \frac{\partial I}{\partial x} = \frac{I^0 - I}{\Lambda} \quad (4)$$

中空的矽(Si)奈米線圖1，忽略孔隙中任何形式

的熱能傳遞，則孔隙為絕熱；因此當聲子碰撞孔隙時，利用鏡反射來描述此界面的絕熱。

此單孔隙奈米線中絕熱的邊界條件還包括 $y=0$ 、 $y=L$ 等兩個邊界，而 $x=0$ 、 $x=L$ 則設為定溫邊界條件：

$$X = 0, T = T_H, I = I(T_H) \quad (5)$$

$$X = L_C, T = T_L, I = I(T_L) \quad (6)$$

$$Y = 0, q_Y = 0 \quad (7)$$

$$Y = L_C, q_Y = 0 \quad (8)$$

多孔隙奈米線之物理模型主要是單孔隙奈米線，以及無孔隙奈米線週期性排列而成，其中雙孔隙奈米線圖2是由 2×2 條奈米線組成，多孔隙奈米線圖3是由 4×4 條奈米線組成，而且依據孔隙排列方式的不同，分為齊列式(Align)以及交錯式(Stagger)兩種類型，而定溫及絕熱邊界條件為：

$$X = 0, T = T_H, I = I(T_H) \quad (9)$$

$$X = L, T = T_L, I = I(T_L) \quad (10)$$

$$Y = 0, q_Y = 0 \quad (11)$$

$$Y = L, q_Y = 0 \quad (12)$$

3.結果與討論

本文提出多孔性奈米結構，假設二維結構中存在1~多個孔隙，而孔隙中無任何形式的熱傳，即孔隙的存在為絕熱，希望藉此減少因材料性質的影響，並藉由增加孔隙的邊界散射，降低聲子輻射熱傳。

單孔隙矽奈米線

單孔隙矽奈米線圖1(Si nano-wire)的熱傳導係數，由圖4和5的比較，當孔隙尺寸小於線寬 L_C 的1%時，孔隙的存在對奈米線熱傳並無太大影響，其熱傳導係數接近無孔隙的奈米線，然而當孔隙尺寸增加熱傳導係數越低；由於孔隙邊界絕熱，高溫聲子撞擊孔隙-x方向界面後反射，與材料內部比較，此界面造成相對高溫圖6；孔隙+x方向界面亦發生相似的情形，較低溫的聲子碰撞後反射使得此界面相對低溫，此現象是因為尺寸效應的發生，造成聲子碰撞介面後發生聲子穿遂效應(Ballistic Transfer)，即聲子未經任何碰撞就穿射出材料，因此經界面反射的聲子未達能量平衡即射出材料邊界，使得此區域內相對高(低)溫。由方程式(7)可知，當孔隙尺寸接近或小於聲子平均自由徑，即尺寸效應發生時，等號右側因為碰撞造成的強度變化可被忽略，因此可得：

$$\eta \frac{\partial I}{\partial y} + \mu \frac{\partial I}{\partial x} = 0 \quad (13)$$

由此可知，尺寸效應造成的高溫區影響範圍與 η 和 μ 的比例有關。

圖 7 為此物理模型下熱通量分布，可看出因為聲子經過界面反射造成熱通量降低、熱傳導係數下降；進一步觀察不同孔隙尺寸之熱通量，因為尺寸效應而產生的高(低)溫區域內沒有熱能傳遞，並因為聲子反射使的熱阻上升，因此熱傳導係數下降。

因此，奈米線中單一孔隙的存在：

1. 造成聲子鏡反射，使得等效熱傳導係數下降。
2. 當線寬接近或小於 2 倍的聲子平均自由徑時，尺寸效應的發生使經孔隙反射的聲子穿透材料，降低熱傳導係數。

雙孔隙奈米線

此系列的物理模型分為齊列式圖 2.a 以及交錯式圖 2.b 排列兩種，假設奈米線存在兩個孔隙時，造成的熱傳性質變化。

圖 8、9 分別為交錯式與齊列式雙孔奈米線熱傳導係數隨孔隙尺寸變化圖，大致上可得孔隙尺寸越大，奈米線熱傳導係數越小的趨勢，但齊列式雙孔奈米線仍有許多部分值得討論：

A. 將齊列式奈米線分為 $L_C < 100\text{nm}$ 以及 $L_C > 500\text{nm}$:

1. 當 $L_C < 500\text{nm}$ 時，由於尺寸效應加上孔隙間距高寬比($\frac{2L_w}{L_H}$)的影響，使得孔隙與孔隙間聲子的鏡反射相互的影響，造成孔隙散射率的變化。當 $\frac{2L_w}{L_H} > 1.33$ 時，隨著邊界的散射面積增加，聲子被散射的機率加大，使得熱傳方向的聲子強度降低。當 $0.67 < \frac{2L_w}{L_H} < 1.33$ ，圖 10 中邊界 B 反射出的聲子會與邊界 A 反射出的聲子相互作用，由 B 界面反射的高溫聲子與由 A 界面反射的低溫聲子，邊界對整體的散射影響減小。當 $0.33 < \frac{2L_w}{L_H} < 0.67$ ，聲子碰撞孔隙的面積下降，且因為高寬比降低，聲子入射介面的角度變大，因此兩個邊界的散射無法達到平衡，使得散射量增加。當 $\frac{2L_w}{L_H} < 0.33$ ，聲子射入孔隙 x 方向邊界的機率很低，因此孔隙對整體的熱傳影響亦隨著孔隙變大而逐漸減小，熱傳導係數隨著孔隙尺寸增大而逐漸增大。

2. 當 $L_C > 500\text{nm}$ 時，孔隙的存在對聲子傳遞的影響有限—由溫度的分布圖 11 可知，經由孔隙散射的聲子比例降低，這是因為圖 10 中，面對高溫的介面 B 與面對低溫的介面 A 其輻射視界係數(view factor)驟降，因此聲子射入 Z_2 區域的機率大幅降低，因此熱傳導係數急劇上升，因此溫度並不會因為孔隙而產生紊亂，因此當 $L_C > 500\text{nm}$ 時，若 L_C 越大，孔隙的影響越小。

- B. 交錯排列的孔隙越大、聲子通過的空間越小，使得聲子傳遞過程中散射越明顯，熱傳導係數越低。

多孔隙奈米線

當奈米線中存在多孔隙圖 3，其熱性質會隨孔隙的排列或孔隙大小而發生變化，進而考慮一奈米線中存在齊列式排列的 8 個孔隙，當孔隙尺寸變化對熱傳導能力的影響。圖 12 為齊列式多孔隙奈米線之熱傳導係數與孔隙尺寸之關係圖。當線寬大於 500nm，尺寸效應的作用不明顯，熱傳導係數將隨著孔隙尺寸增大而減小；當線寬小於 500nm，此時尺寸效應的影響增加，孔隙與孔隙間散射的聲子交互作用，使得孔隙造成的散射影響改變。圖 13 為孔隙間隔高寬比與聲子強度變化率關係圖，可發現孔隙高寬比影響的散射和齊列式雙孔隙奈米線結果相近，聲子受到孔隙散射的比例和孔隙間隔高寬比有很大的關係，且由於孔隙較多，散射聲子的比例增加，因此相較於雙孔隙奈米線，多孔隙奈米線對熱傳導係數的影響較大。

由圖 14 可知，孔隙交錯式排列的奈米線中，孔隙的存在使得熱傳導係數下降；當孔隙越大，聲子的運動範圍越小，因此受到的阻抗越大、熱傳導係數越低。當材料線寬(L)遠大於聲子平均自由徑時，尺寸效應的影響不明顯。因此在交錯式多孔隙奈米線中，相同孔隙率下，當線寬越大，孔隙的影響越小。

由圖 15 的比較可比較出齊列式與交錯式多孔隙奈米線二者，在孔隙間距高寬比大於 1.33 時，尺寸效應的作用以及孔隙面積相同使得聲子散射率相近，當孔隙間距高寬比小於 1.33 時，齊列式多孔隙奈米線，由於孔隙間相互作用，造成散射率變化。

4. 誌謝

本研究承蒙國科會 NSC 93-2212-E-168-008 計畫補助，謹此誌謝。

5. 參考文獻

1. Yang, R., Chen, G., "Thermal Conductivity Modeling of Periodic Two-Dimensional Nanocomposites." Physical Review B, Vol. 69, PP. 195316, 2004
2. Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T.,

O'Quinn, B., "Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figure of Merit," Nature, Vol. 413, pp. 597-602, 2001.

3. Dames, C., Dresselhaus, M. S., Chen, G., "Phonon Thermal Conductivity of Superlattice Nanowires for Thermoelectric Applications," Thermoelectric Materials 2003-Research and Applications, Paper S1.2, Boston, December 1-5, 2003
4. Tien, C. L., Chen, G., "Challenges in Microscale Conductive and Radiative Heat Transfer," ASME Journal of Heat Transfer, Vol. 116, pp. 799-807, 1994.
5. Chen, G., Neagu, M., "Thermal Conductivity and Heat Transfer in Superlattices," Applied Physical Letters, Vol. 71, 2761-2763, 1997
6. Chen, G., "Thermal Conductivity and Ballistic-Phonon Transport in the Cross-Plane Direction of Superlattice," Physical Review B, Vol. 57, 14958, 1998.

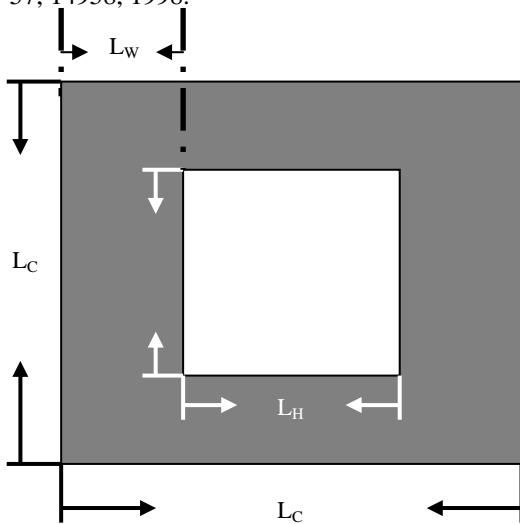
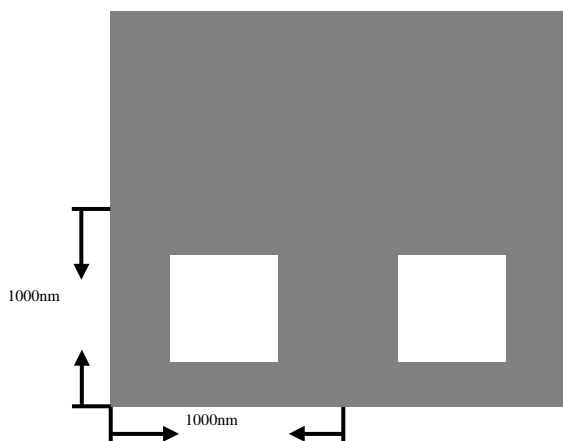
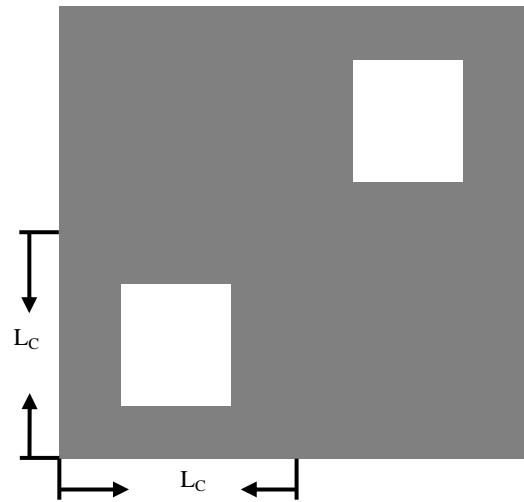


圖 1 單孔隙矽奈米線物理模型

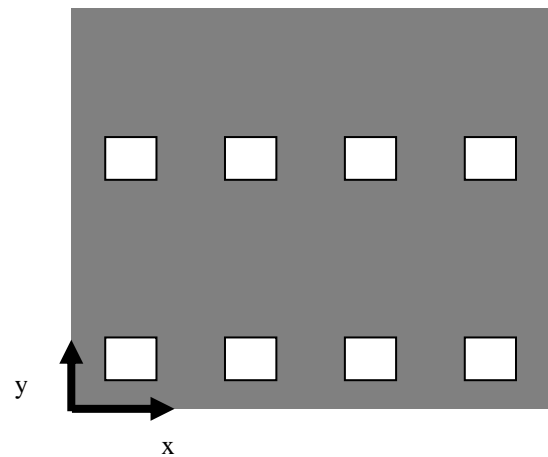


a. 齊列式(Align)

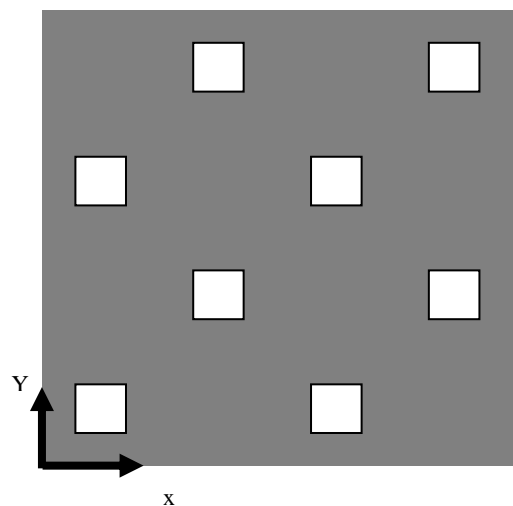


b. 交錯式(Stagger)

圖 2 雙孔隙矽奈米線物理模型



a. 齊列式(Align)



b. 交錯式(Stagger)

圖 3 多孔奈米線之物理模型

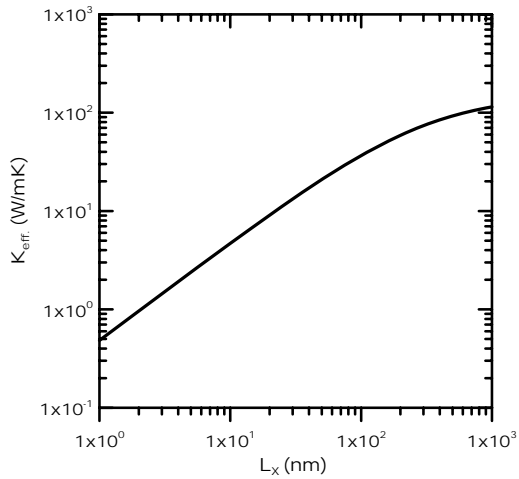


圖 4 二維矽奈米線線寬與熱傳導係數之關係

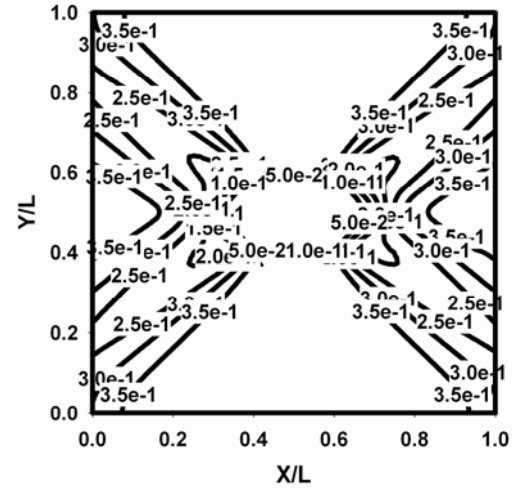


圖 7 單孔隙矽奈米線($L_c=100\text{nm}$)之熱通量分布

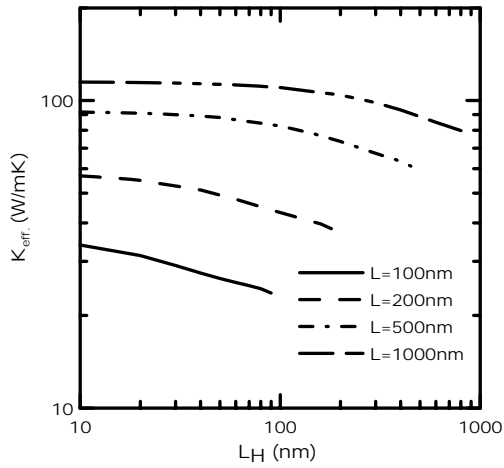


圖 5 單孔隙矽奈米線之孔隙尺寸與熱傳導係數關係

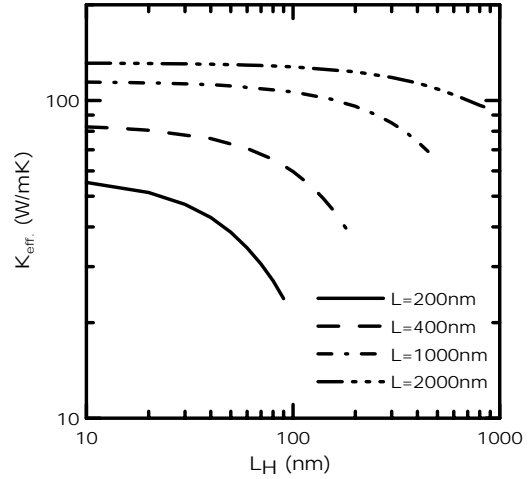


圖 8 交錯式雙孔隙矽奈米線之孔隙尺寸與熱傳導係數關係圖

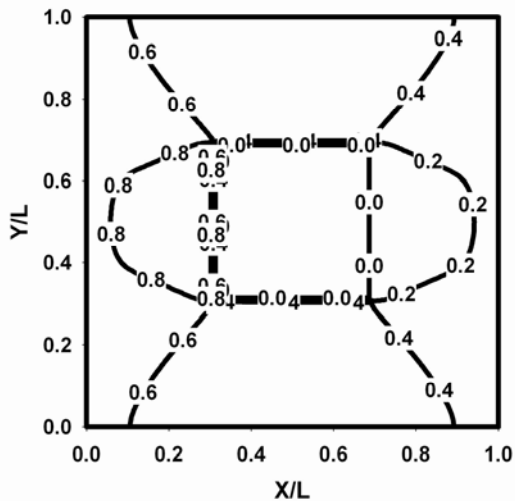


圖 6 單孔隙矽奈米線($L_c=100\text{nm}$)之溫度分布

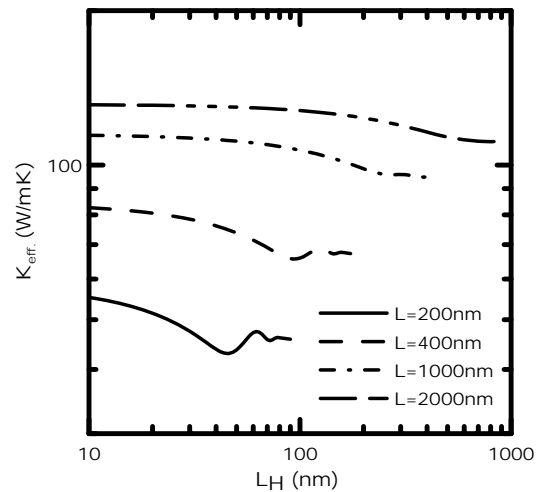


圖 9 齊列式雙孔隙矽奈米線之孔隙尺寸與熱傳導係數關係圖

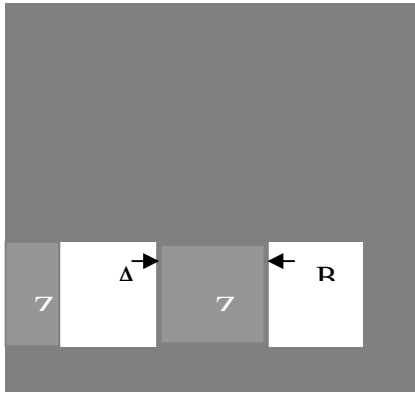


圖 10 齊列式雙孔隙矽奈米線

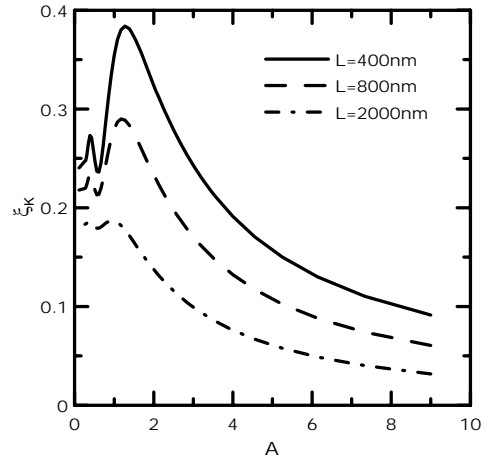


圖 13 齊列多孔奈米線之孔隙間隔高寬比與聲子強度變化關係

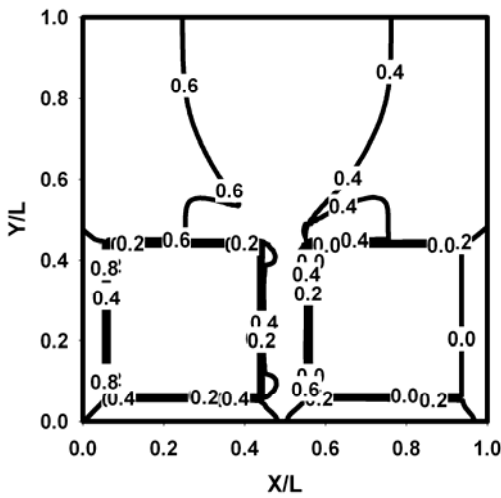


圖 11 齊列式雙孔隙矽奈米線($L_C=1000\text{nm}$)之溫度分布

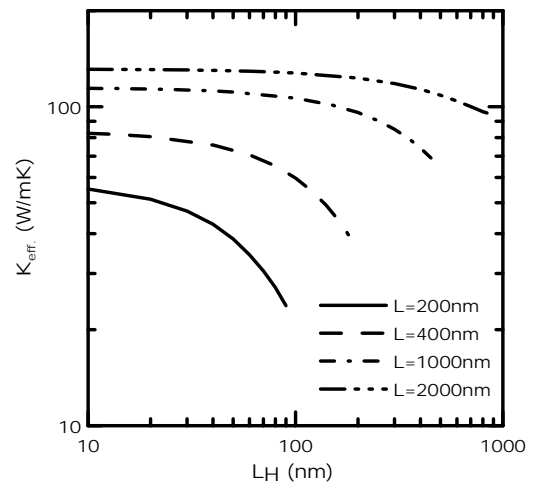


圖 14 交錯式多孔奈米線之孔隙尺寸與熱傳導係數關係圖

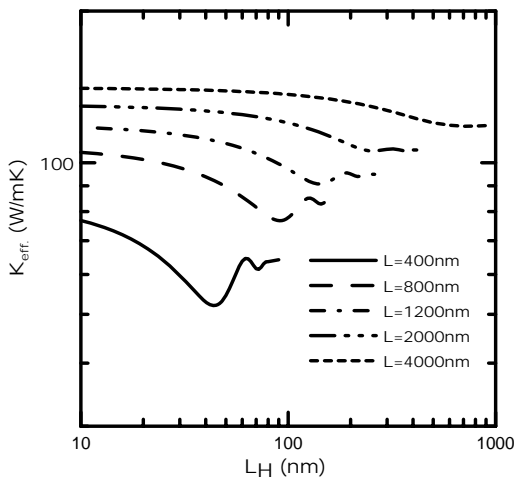


圖 12 齊列式多孔奈米線之孔隙尺寸與熱傳導係數關係圖

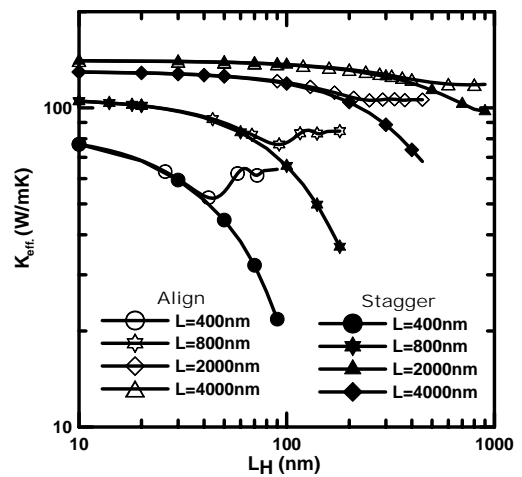


圖 15 多孔奈米線孔隙尺寸與等效熱傳導係數關係圖