

INGINERIA FONONICĂ ȘI CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ DE REȚEA ÎN NANOSTRUCTURILE MULTISTRATIFICATE ȘI ÎN GRAFEN

Dr. conf. cerc. **Denis NICA**

PHONON ENGINEERING AND LATTICE THERMAL CONDUCTIVITY IN PLANAR MULTILAYERED NANOSTRUCTURES AND GRAPHENE

Phonons, i.e. quanta of lattice vibrations, manifest themselves in all electrical, thermal, and optical phenomena in semiconductors and other material systems. Reduction of the size of electronic devices below the acoustic phonon mean free path creates a new situation for the phonons propagation and interaction. From one side, it may complicate heat removal from the downscaled devices. From the other side, it opens up an opportunity for engineering phonon spectrum in nanostructured materials, and achieving enhanced operation of nanoscale devices. In the paper the author presents brief description of the theoretical development of the nanoscale phonon engineering concept for multilayered nanostructures i.e. concept of the tuning the phonon spectrum in the acoustically mismatched nano- and heterostructures in order to change the ability of semiconductors to conduct heat or electric current. He also reviews the theoretical and experimental results of heat conduction in monolayer and few-layer graphene, obtained for the first time by the physicists from University of California – Riverside and Moldova State University.

Miniaturizarea impetuoasă a dispozitivelor electronice în domeniul nanometric (cu dimensiuni spațiale caracteristice de ordinul milionimilor de milimetru), majorarea densității chip-urilor micro- și nanoelectronice, precum și a vitezei lor de funcționare, fac prioritară problema dirijării eficiente a fluxurilor de căldură în dispozitivele respective. Pentru a asigura evacuarea căldurii de la punctele fierbinți ale chip-urilor electronice moderne trebuie utilizate materiale cu o conductibilitate termică înaltă, adică materiale cu o capacitate înaltă de transmitere a căldurii. Pe de altă parte, elementele termoelectrice și izolația termică necesită materiale cu conductibilitate termică redusă.

Principalii purtători de căldură la temperatura camerei în materiale dielectrice, precum și materiale semiconductoare aliate mediu (ca siliciul ori germaniul) sunt fononii [1-3]. S-a stabilit faptul, că proprietățile fononice ale structurilor nanodimensionale se deosebesc mult de cele ale materialelor volumetrice corespunzătoare [4-6]. Limitarea spațială a fononilor în nanostructuri (confinement-ul fononic) condiționează cuantificarea spectrului fononic (aparitia unui număr mare de ramuri ale energiei fononice), modifică densitatea stărilor fononice și micșorează viteza medie de grup a fononilor [4-6].

Acești factori, împreună cu difuzia fononilor pe frontierele structurii (care nu este prezentă în cazul volumetric), provoacă micșorarea conductibilității termice de rețea în nanostructurile semiconductoare în comparație cu materialul volumetric corespunzător [6-13]. După cum se arată în lucrările respective [9-10], conductibilitatea termică a nanofirelor din siliciu cu diametrul ~ 20 nm și a nanostraturilor din siliciu cu grosimea ~ 20 nm este de aproximativ 10 ori mai mică decât conductibilitatea termică a siliciului volumetric la temperatura camerei [9-10].

Modificarea mai puternică a spectrelor energetice ale fononilor poate fi realizată în nanostructurile multistratificate, formate din straturi cu diferite proprietăți de rigiditate [6,14-16]. În astfel de structuri apar tipuri noi de mode fononice, care pot fi distribuite în toată structura sau sunt concentrate în straturi separate. Modificând cu anumit scop proprietățile fononice ale acestor nanostructuri prin modificarea parametrilor materiali și geometrici ai straturilor ei, putem „dirija” conductibilitatea termică de rețea. Conceptul dirijării proprietăților fononice ale nanostructurilor pentru îmbunătățirea proprietăților de conductibilitate electrică și termică a primit denumirea de „inginerie fononică” [4,6,17]. Dezvoltarea consecventă a acestui concept pentru heterostructuri și heterofire a fost efectuată de către fizicienii de la Universitatea de Stat din Moldova în colaborare cu partenerii de la Universitatea din California, Riverside (SUA) [14-16,18-22].

1. Ingineria fononică în structurile multistratificate plane

Pentru ilustrarea posibilităților ingineriei fononice în structurile multistratificate plane (heterostructuri), se vor cerceta nanostraturile subțiri din siliciu acoperite cu armături din material care posedă o viteză mai mare sau mai mică a sunetului decât în siliciu. Armăturile din diamant reprezintă un exemplu de material cu viteza sunetului mai

înalță decât cea a siliciului, iar plasticul reprezintă exemplul de armături care posedă o viteză a sunetului mai joasă. Imaginea schematică a structurii triplu stratificate și a stratului omogen, care sunt cercetate, este prezentată în Fig. 1(a) și (b), corespunzător. Sunt examinate heterostructuri cu grosimea straturilor egală cu câțiva nanometri pentru a asigura cuantificarea dimensională a fononilor.

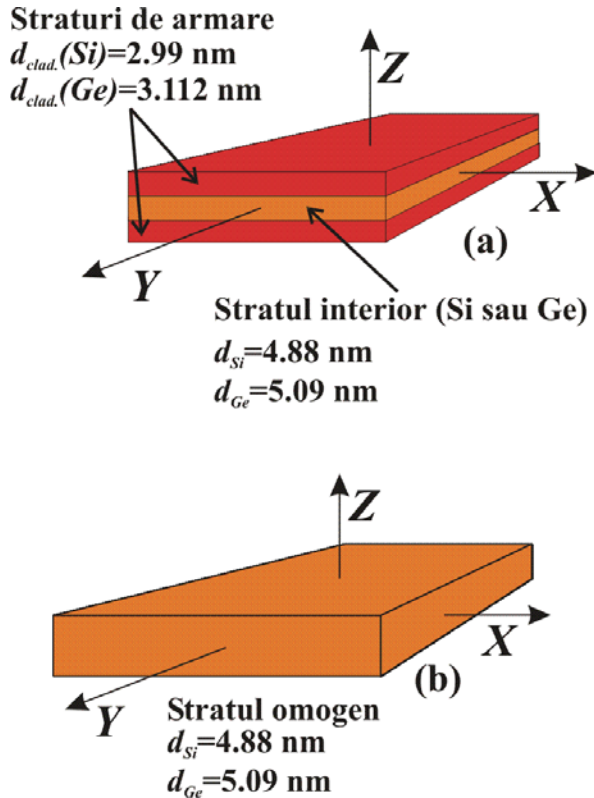


Fig. 1. Imaginea schematică a structurilor cercetate.

În heterostructură apar tipuri noi de fononi, care nu erau prezente în nanostraturile omogene: modele mixte, „core-like” și „cladding-like”. În Fig. 2 sunt prezentate abaterile atomilor de la poziția de echilibru în moda mixtă (Fig.2 (a)), moda „cladding-like” (Fig. 2(b)) și moda „core-like” (Fig. 2(c)). Poziția de echilibru a atomilor în aceste figuri este arătată cu ajutorul cercurilor mari, iar atomii deplasați – cu ajutorul cercurilor mici. Liniile întrerupte indică frontierele straturilor. Modele mixte sunt similare modelor fononice ale nanostratului omogen și sunt distribuite în toată heterostructura. Proprietățile acestor mode depind de proprietățile de rigiditate ale stratului interior și ale armăturilor. De aceea, modificând materialul și grosimea armăturilor, se poate influența spectrul energetic al acestor mode, majora ori reduce viteza lor medie de grup.

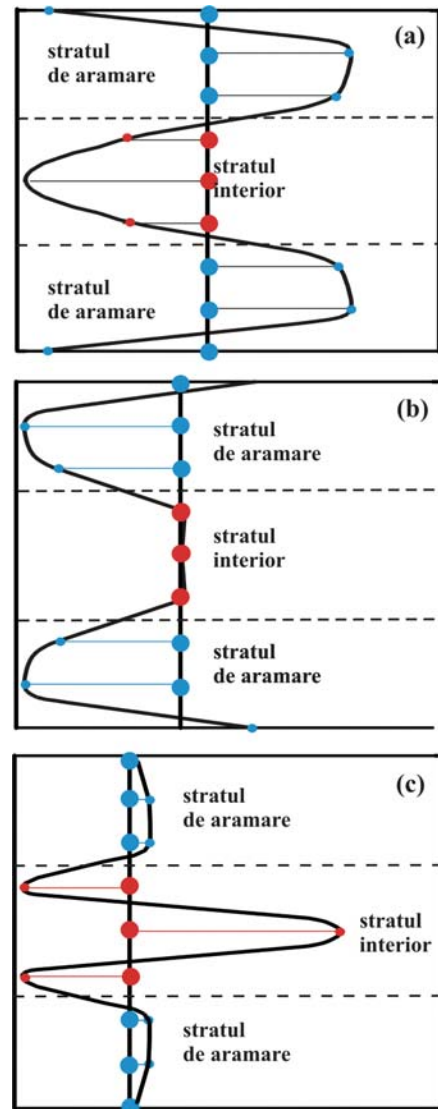


Fig. 2. Deplasarea atomilor în modele mixte (a), „cladding-like” (b) și „core-like” (c).

Modele „core-like” și „cladding-like” sunt concentrate în stratul interior ori în straturile exterioare ale heterostructurii, corespunzător. În modele fononice „core-like” are loc oscilația atomilor stratului interior, iar atomii armăturilor practic nu oscilează. În modele „cladding-like” avem situația inversă: oscilează, îndeosebi, atomii straturilor de armare, iar atomii stratului interior sunt statici. În Fig. 3 este arătată influența straturilor de armare asupra densității fluxului termic, calculat pe o unitate de grosime. Modele fononice mixte de siliciu-diamant cu viteză înaltă majorează densitatea fluxului termic în heterostructura Diamond/Si/Diamond comparativ cu nanostratul omogen din siliciu. Și dimpotrivă: armăturile din plastic micșorează densitatea fluxului termic datorită formării modelor fononice mixte de siliciu-plastic, care demonstrează proprietăți ale fononilor plasticului cu viteză redusă.

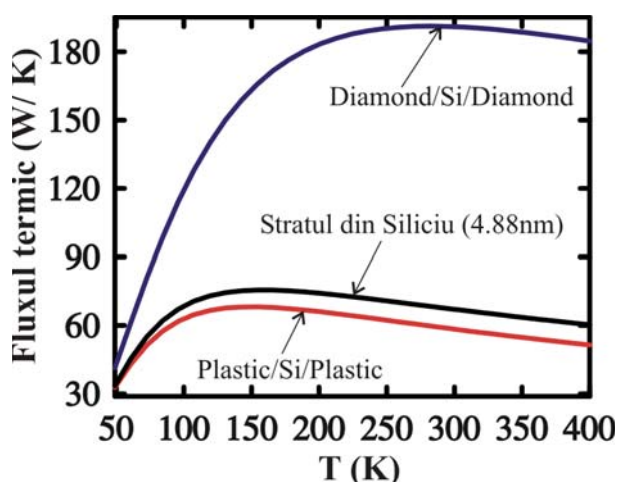


Fig. 3. Dependenta densității fluxului termic de temperatură

2. Grafenul – un conductor termic neobișnuit.

În ultimii câțiva ani, atenția cercetătorilor este focalizată asupra modului în care conductibilitatea termică a nanostructurilor variază la modificarea dimensiunilor spațiale ale lor [23-27]. După cum se arată într-un șir de lucrări teoretice recente, conductibilitatea termică a acestor structuri crește nelimitat odată cu creșterea lungimii (numărului de atomi în rețea) [23-25]. În alte lucrări teoretice aceste concluzii se pun în discuție [26-27].

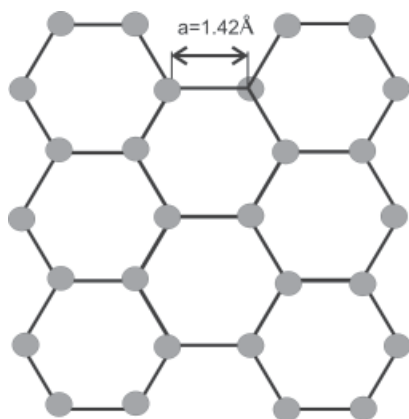


Fig. 4. Elementele rețelei cristaline a grafenului

Primele cercetări experimentale ale conductibilității termice a rețelei cristaline practic bidimensionale au fost posibile după sinteza experimentală în anul 2004 a grafenului – stratului monoatomic din atomi de carbon [28]. Rețeaua cristalină a grafenului este ilustrată schematic în Fig. 4: atomii de carbon sunt situați în vârfurile hexagoanelor și sunt legați între ei prin legături rigide de tip „diamant”. Pentru obținerea acestui material extraordinar, A. Geim și K. Novoselov au fost desemnați laureați ai Premiului Nobel pentru

fizică în anul 2010. Se presupune, că acest material, alături de siliciu și germaniu, va deveni în viitor unul de bază în nanoelectronică. Proprietățile fizice ale grafenului continuă să frământa imaginația cercetătorilor: pe lângă mobilitatea foarte înaltă a purtătorilor de sarcină ($\mu \sim 15000-27000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [29-30]), el posedă și o conductibilitate termică de rețea foarte înaltă [31-32].

Primele măsurări ale conductibilității termice a grafenului au fost efectuate experimental de grupul de cercetători sub conducerea prof. A. Balandin de la Universitatea din California, Riverside (SUA), în anul 2008 [31-32]. Experimentul a furnizat o valoare-record pentru conductibilitatea termică a monostratului de grafen, egală cu circa 3 000-5 000 W/mK la temperatura camerei, care este de aproximativ 10 ori mai mare decât conductibilitatea termică a cuprului și de circa 2,5 ori mai mare decât a celui mai bun conductor termic volumetric – diamantul. Pentru interpretarea valorilor-record ale conductibilității termice de rețea în grafen, fizicienii-teoreticieni de la Universitatea de Stat din Moldova au dezvoltat în anul 2009 *teoria transportului termic în monostraturile de grafen* [33-34]. În teoria dezvoltată au fost cercetate pentru prima dată în mod explicit toate procesele 3-fononice Umklapp posibile, în care (a) fononul din zona Brillouin aleasă se transformă în doi fononi în zona Brillouin vecină ori (b) doi fononi din zona Brillouin dată fuzionează după ciocnire într-un al treilea fonon în zona Brillouin vecină. Se arată, că viteza înaltă a sunetului în grafen este condiționată de legăturile rigide de tipul „diamant” dintre atomi, iar difuzia relativ slabă a fononilor în cadrul proceselor 3-fononice Umklapp asigură o valoare-record a conductibilității termice de rețea la temperatura camerei [33].

În anul 2010, fizicienii de la Universitatea de Stat din Moldova, împreună cu experimentatorii de la Universitatea din California, Riverside (SUA), au cercetat dependența conductibilității termice de rețea a peliculelor de grafen de numărul straturilor monoatomare componente (de grosime). Rezultatele acestor cercetări sunt prezentate în articolul științific comun [35], publicat în revista *Nature Materials* (*factorul de impact* 29.5), care este la momentul actual cea mai prestigioasă revistă internațională interdisciplinară consacrată proprietăților materialelor. Conductibilitatea termică a peliculei crește, de obicei, odată cu majorarea grosimii ei, deoarece se adaugă straturi atomare noi, care reprezintă canale suplimentare de transfer al căldurii. Această dependență se considera drept una

fundamentală și a fost confirmată de nenumărate rezultate teoretice și experimentale [8-13]. Însă în grafen a fost stabilită încălcarea acestei dependențe: odată cu creșterea numărului de straturi monoatomare n ale peliculei de grafen de la 1 la 4, conductibilitatea ei termică la temperatura camerei se micșorează de la 4 000 până la 2 800 W/mK , iar pentru $n = 10$ se obține valoarea conductibilității termice a grafenului volumetric de ~ 2000 W/mK . Se constată, că micșorarea conductibilității termice este legată de specificul spectrului energetic al fononilor în grafen și de amplificarea difuziei 3-fononice Umklapp la majorarea numărului straturilor monoatomare în peliculă [35]. Rezultatele obținute denotă o conductibilitate termică a peliculelor de grafen cu $n \geq 2$ mai redusă decât a monostratului de grafen ($n = 1$), dar în același timp de 5 – 7 ori mai înaltă decât conductibilitatea termică a cuprului. Astfel, peliculele de grafen, ca structuri cu conductibilitate termică înaltă, sunt candidaturi cu perspective promițătoare pentru utilizare în calitate de canale de evacuare a căldurii în circuitele electronice moderne cu un grad sporit de integrare a elementelor. La rândul său, structura plană a grafenului facilitează integrarea lui în tehnologia complementară metal-oxid-semiconductor existentă, care este utilizată pe larg la fabricarea circuitelor și chip-urilor micro- și nanodimensionale.

Cercetările efectuate au fost finanțate parțial în cadrul proiectului pentru tineri cercetători 10.819.05.02F.

Bibliografie

- [1] G.P. Srivastava, *The Physics of Phonons* (IOP, Philadelphia, 1990).
- [2] C.M. Bhandari and D.M. Rowe, *Thermal Conduction in Semiconductors* (Wiley, New York, 1988).
- [3] J.M. Ziman. *Electrons and Phonons* (Clarendon Press, Oxford, 2001).
- [4] A. Balandin and K.L. Wang, Phys. Rev. B 58, 1544 (1998).
- [5] D.A. Broido, M. Malorny, G. Birner, N. Mingo, D.A. Stewart, Appl. Phys. Lett. 91, 231922 (2007).
- [6] A.A. Balandin, E.P. Pokatilov and D.L. Nika, J. Nanoelectron. Optoelectron. 2, 140 (2007).
- [7] J. Zou and A. Balandin, J. Appl. Phys. 89, 2932 (2001).
- [8] X. Liu and J. Chu, J. Appl. Phys. 100, 014305 (2006).
- [9] D. Li et. el, Appl. Phys. Lett. 83, 2934 (2003).
- [10] W. Liu, M. Asheghi, Journal of Heat Transfer 128, 75 (2006).
- [11] N. Mingo, Phys. Rev. B 68, 113308 (2003).
- [12] N. Mingo et. el, Nano Lett. 3, 1713 (2003).
- [13] D. G. Cahill et. el, J. Appl. Phys. 93, 793 (2003).
- [14] E.P. Pokatilov, D.L. Nika and A.A. Balandin, Appl. Phys. Lett. 85, 825 (2004);
- [15] E.P. Pokatilov, D.L. Nika and A.A. Balandin, Phys. Rev. B 72, 113311 (2005);
- [16] E.P. Pokatilov, D.L. Nika and A.A. Balandin, Superlatt. Microstruct. 33, 155 (2003).
- [17] A. A. Balandin, Plenary Talk: Acoustic Phonon Confinement in Nanostructures and its Effect on the Thermal Conductivity, *Proceedings of the PHONONS 2004 International Conference*, Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia (2004).
- [18] E.P. Pokatilov, D.L. Nika, and A.A. Balandin, Appl. Phys. Lett. 89, 113508 (2006);
- [19] E.P. Pokatilov, D.L. Nika, and A.A. Balandin, Appl. Phys. Lett. 89, 112110 (2006).
- [20] E.P. Pokatilov, D.L. Nika, A.S. Askerov and A.A. Balandin, J. Appl. Phys. 102, 054304 (2007).
- [21] D.L. Nika, E.P. Pokatilov, and A.A. Balandin, Applied Physics Letters 93, 173111 (2008).
- [22] D.L. Nika et. el., Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics 4, 170 (2009).
- [23] L. Yang, P. Grassberg, and B. Hu, Phys. Rev. E. 74, 062101 (2006).
- [24] S. Lepri, R. Livi, A. Politi, Phys. Rep. 377, 1 (2003).
- [25] A. Dhar, Phys. Rev. Lett. 86, 5882 (2001).
- [26] D. Donadio and G. Galli, Phys. Rev. Lett. 99, 255502 (2007).
- [27] N. Mingo and D. A. Broido, Nano Lett. 5, 1221-1225 (2005).
- [28] K.S. Novoselov et. al., Science 306, 666 (2004).
- [29] K.S. Novoselov et. al., Nature 438, 197 (2005).
- [30] Y.B. Zhang et. al., Nature 438, 201 (2005).
- [31] A.A. Balandin et. el., Nano Letters 8, 902-907 (2008).
- [32] S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E.P. Pokatilov, D.L. Nika, A.A. Balandin, W. Bao, F. Miao, and C.N. Lau, Appl. Phys. Lett. 92, 151911 (2008).
- [33] D.L. Nika, E.P. Pokatilov, A.S. Askerov, and A.A. Balandin, Phys. Rev. B 79, 155413 (2009).
- [34] D.L. Nika, S. Ghosh, E.P. Pokatilov, and A.A. Balandin, Appl. Phys. Lett. 94, 203103 (2009).
- [35] S. Ghosh, W.Z. Bao, D.L. Nika, S. Subrina, E.P. Pokatilov, C.N. Lau, A.A. Balandin, Nature Materials 9, 555 (2010).