

TRASPORTO DI CALORE ATTRAVERSO UN'INTERFACCIA: UN PROBLEMA CLASSICO RIVISITATO IN CHIAVE MODERNA

Nota del s.c. LUCIANO COLOMBO (*)

(Adunanza del 2 febbraio 2017)

SUNTO. – Descrivo alcuni esperimenti computazionali basati su simulazioni di dinamica molecolare, dimostrando che l'interfaccia tra due materiali solidi può essere descritta come un sistema termodinamico autonomo. Facendo uso della descrizione di Gibbs per tale interfaccia, discuto un modello teorico di termodinamica di non-equilibrio capace di fornire informazioni sulla sua resistenza termica e dimostro che tale resistenza può essere considerata come una proprietà specifica di interfaccia, unicamente determinata dalla temperatura locale.

ABSTRACT. – I describe a set of computational experiments using molecular dynamics simulations, showing that the interface between two solid materials can be described as an autonomous thermodynamical system. By making use of the Gibbs description for such an interface, I discuss a robust nonequilibrium thermodynamics theoretical framework providing information about its corresponding thermal boundary resistance. In particular, I show that the thermal resistance of a junction between two pure solid materials can be regarded as an interface property, depending solely on the interface temperature.

1. DEFINIZIONE DEL PROBLEMA

La fisica del trasporto di calore è governata a livello macroscopico

(*) Istituto Lombardo, Accademia di Scienze e Lettere, Milano; Dipartimento di Fisica dell'Università di Cagliari, Cittadella Universitaria, Monserrato (CA), Italy.
E-mail: luciano.colombo@dsf.unica.it

dalla legge fenomenologica di Fourier che in regime stazionario viene scritta nella forma [1]

$$\vec{J}_T = -\kappa \vec{\nabla} T \quad (1)$$

dove \vec{J}_T rappresenta il flusso di calore (cioè la quantità di energia termica Q che attraversa una sezione A del campione nell'unità di tempo, dunque misurata in unità $W m^{-2}$), $\vec{\nabla} T$ è il gradiente di temperatura applicato ai capi di tale campione (misurato in $K m^{-1}$) e κ è la conducibilità termica del materiale (misurata in $W m^{-1} K^{-1}$). L'eq.(1) rappresenta la formulazione semplificata dell'equazione di Fourier valida se il materiale è omogeneo e isotropo e, dunque, solo quando la sua conducibilità può essere espressa da una grandezza scalare che, come dimostrato teoricamente, dipende unicamente da proprietà vibrazionali intrinseche del materiale. Per gli scopi di questa Nota, scritta in stile introduttivo e con intento principalmente didattico, è sufficiente ricordare che la teoria cinetica del trasporto dimostra che [2]

$$\kappa \sim \sum_{\lambda} C_V^{(\lambda)} l_{\lambda} v_{\lambda} \quad (2)$$

dove l_{λ} e v_{λ} sono, rispettivamente, il libero cammino medio e la velocità di propagazione dello λ -esimo portatore microscopico di calore (fonone), mentre il termine $C_V^{(\lambda)}$ rappresenta il contributo di quest'ultimo al calore specifico (contributo reticolare).

L'esplosiva diffusione di tecnologie basate su nano-dispositivi (che sono sempre costituiti da molti strati di diversi materiali, di spessore usualmente compreso tra micron e nanometro) ha reso lo studio del trasporto di calore in sistemi eterogenei un problema di cruciale importanza applicativa. A livello nanometrico la situazione è resa molto complicata dall'esistenza di interfacce che, a seconda dei casi, possono formarsi tra materiali con differenti proprietà di conduzione termica (si pensi, ad esempio, ad un'interfaccia semiconduttore/metallo) oppure tra fasi differenti dello stesso materiale (si pensi ad un'interfaccia cristallo/amorfo). Conseguentemente, risulta di grande importanza capire il ruolo assunto da una interfaccia rispetto al passaggio di calore.

Queste necessità tecnologiche hanno aperto alcuni problemi di fisica fondamentale che, in estrema sintesi, possiamo riassumere in tre domande: (i) dove si colloca esattamente l'interfaccia tra due materiali

A e B? (ii) l'interfaccia A-B ha proprietà fisiche proprie, oppure è una entità puramente geometrica? (iii) come fluisce il calore attraverso un'interfaccia? Storicamente la risposta a queste domande è stata fornita in termini di uno schema puramente fenomenologico, basato sull'analogia tra la corrente termica e la corrente elettrica; nel seguito ne diamo un breve riassunto, come argomento propedeutico alla successiva discussione sul ruolo dell'interfaccia sviluppato alla luce delle più moderne teorie termodinamiche.

In conduttori metallici filiformi omogenei, il passaggio di corrente elettrica è descritto, nella sua forma più semplice, come

$$\Delta V = R_{el} I \quad (3)$$

dove ΔV è la differenza di potenziale elettrostatico applicata ai capi del filo e I è l'intensità di corrente (carica fluiva nell'unità di tempo) che attraversa il mezzo di resistenza elettrica R_{el} . Anche nel caso elettrico possiamo definire un'equazione di trasporto in regime stazionario (legge di Ohm) simile all'eq.(1) nella forma

$$\vec{J}_V = -\sigma \vec{\nabla} V \quad (4)$$

dove \vec{J}_V è il flusso di corrente elettrica (cioè la quantità di carica che attraversa una sezione A del campione nell'unità di tempo, dunque misurato in unità $A m^{-2}$) e σ è la conducibilità elettrica. Poiché in modulo vale la relazione $J_V = I/A$, possiamo sfruttare l'analogia formale tra le eq.(1) e (4) e porre $J_T = Q/A$ in modo tale che risulti definibile la resistenza termica R_T del sistema attraversato da un flusso termico \vec{J}_T come

$$\Delta T = R_T Q/A \quad (5)$$

Si consideri ora la situazione rappresentata schematicamente in *Fig. 1*, corrispondente a un modello ideale di interfaccia (a questo livello definita come la semplice linea di separazione geometrica tra i due materiali A e B che la formano).

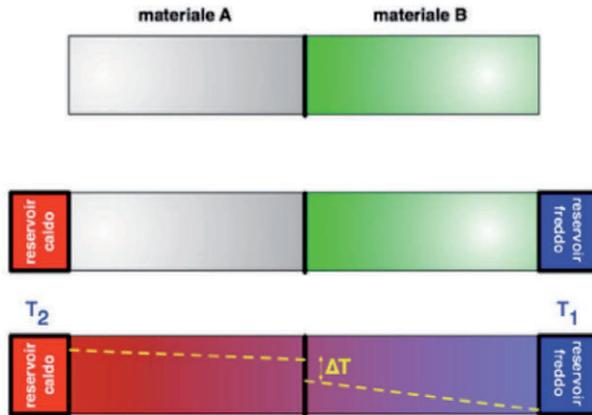


Fig.1 – Schema di interfaccia geometrica A-B e con relativa discontinuità ΔT di temperatura. Abbiamo supposto regime di conduzione termica stazionario.

Ai suoi capi si supponga applicata una differenza di temperatura ($T_2 - T_1$), dove abbiamo supposto che $T_2 > T_1$ ovvero che il materiale a destra (A) sia accoppiato a un termostato a temperatura maggiore di quello a sinistra (B). In condizioni stazionarie, sperimentalmente si osserva che all'interfaccia il profilo di temperatura (linea tratteggiata gialla in Fig. 1) subisce una discontinuità ΔT . Ad essa viene associata una resistenza termica

$$R_T^{Kaptiza} = \frac{\Delta T}{Q/A} \quad (6)$$

detta resistenza di Kapitza [3]. Questa definizione fenomenologica non ha un vero fondamento microscopico e, inoltre, assume che l'interfaccia sia priva di dimensioni o proprietà. Nel seguito rivisiteremo criticamente entrambe queste assunzioni.

2. L'INTERFACCIA SECONDO LA COSTRUZIONE DI GIBBS

Supponiamo di poter identificare una certa proprietà fisica $P(z)$, per esempio legata a una caratteristica strutturale (fase cristallina del materiale o stato di aggregazione) o composizionale (specie chimiche presenti o concentrazione di una determinata popolazione atomica) dei

materiali costituenti l'etero-struttura di nostro interesse. Conveniamo di chiamare P_{left} e P_{right} i valori calcolati o misurati di tale proprietà nelle regioni di volume lontane dall'interfaccia stessa. Possiamo quindi definire l'interfaccia termodinamica A-B come quella regione in cui $P(z)$ si discosta significativamente dai valori P_{left} e P_{right} . Questa definizione porta alla costruzione di Gibbs [4] rappresentata in Fig. 2.

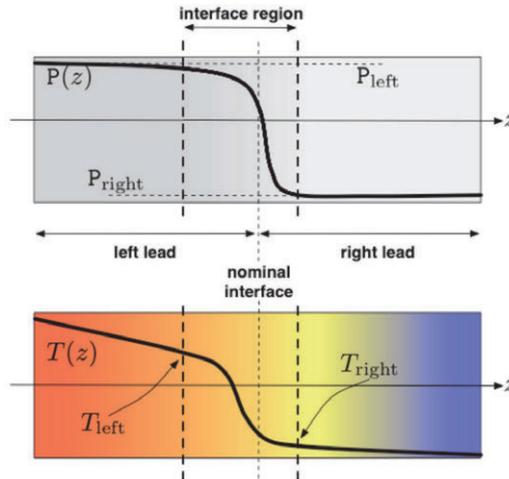


Fig. 2 – Alto: definizione della regione di interfaccia secondo la costruzione di Gibbs. I termini P_{left} , P_{right} sono definiti nel testo. Sotto: distribuzione di temperatura in condizioni stazionarie lungo la direzione normale alla interfaccia (direzione z). La linea tratteggiata verticale "nominal interface" rappresenta la posizione geometrica di confine tra materiale A e materiale B (si veda Fig. 1).

È importante notare due caratteristiche emergenti da tale costruzione: (i) l'interfaccia assume uno spessore finito che (ii) risulta distribuito in maniera non simmetrica a cavallo della interfaccia nominale (cioè assegnata con criterio geometrico). L'interfaccia, dunque, assume il ruolo di sistema fisico vero e proprio, per il quale è possibile una descrizione termodinamica autonoma.

3. LA TERMODINAMICA DELL'INTERFACCIA

Seguendo gli argomenti sviluppati originalmente da Onsager nell'ambito della sua teoria termodinamica di non-equilibrio in regime

di risposta lineare [4], si dimostra che l'interfaccia di Gibbs è attraversata da una corrente di entropia che obbedisce a un'opportuna equazione di continuità. Questo concetto trova giustificazione fenomenologicamente ancora una volta invocando un argomento di analogia con il caso di una corrente di massa in un fluido (analogo idraulico).

Tralasciando gli aspetti matematici che possono essere trovati altrove [4], riassumiamo la situazione fisica in *Fig. 3*: nella regione di interfaccia il rateo totale di variazione temporale dell'entropia è dato dal bilancio tra il suo flusso in ingresso, il suo flusso in uscita e la sua produzione (con segno positivo o negativo) nella regione stessa. Quest'ultimo termine descrive l'azione di eventuali pozzi o sorgenti dell'analogo idraulico. Microscopicamente è associato a eventi specifici che influenzano localmente il flusso dei portatori microscopici di calore.

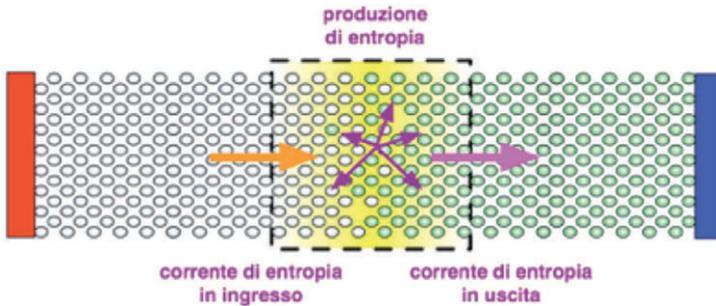


Fig. 3 – Rappresentazione grafica della equazione di continuità per il flusso di entropia. La regione di interfaccia (zona ombreggiata in giallo con contorni a linea tratteggiata) è interessata sia da una corrente in entrata (freccia in giallo-ocra) sia da una corrente in uscita (freccia in color magenta). Al suo interno si osserva produzione di entropia.

Sviluppando la matematica dell'equazione di continuità per la corrente di entropia, si dimostra che la resistenza termica di interfaccia è data da (le grandezze sono definite in *Fig. 2*)

$$R_T^{Onsager} = T_S^2 \frac{\left(\frac{1}{T_{right}} - \frac{1}{T_{left}} \right)}{Q/A} \quad (7)$$

dove le principali novità sono due, ovvero: (i) $R_T^{Onsager}$ dipende dalla differenza degli inversi delle temperature misurate in regioni remote ai due lati dell'interfaccia e (ii) compare in esplicito una proprietà termo-

dinamica dell'interfaccia, ovvero la sua temperatura T_S . Per quanto riguarda il primo punto, è evidente la differenza rispetto al caso di un sistema omogeneo trattato secondo la formulazione fenomenologica riportata in eq.(6) che lega la resistenza termica alla differenza di temperatura. Questo è uno dei risultati importanti della formulazione di Onsager che individua proprio nel gradiente di temperatura inversa la forza generalizzata responsabile del meccanismo di trasporto termico. Il secondo punto, invece, risalta la novità concettuale della costruzione di Gibbs: l'interfaccia è un sistema termodinamico autonomo, con sue proprie caratteristiche termodinamiche.

La nuova formulazione riassunta in eq.(7) ha il notevole vantaggio pratico di essere una teoria calcolabile, ovvero traducibile in un algoritmo computazionale risolvibile numericamente. In particolare, utilizzando la simulazione atomistica nella sua versione nota come "dinamica molecolare" è possibile il calcolo diretto delle tre temperature $\{T_{left}, T_S, T_{right}\}$ attraverso la stima dell'energia cinetica dei soli atomi compresi nelle rispettive regioni. La corrente termica Q/A che compare a denominatore è invece calcolata stimando il relativo flusso tramite la differenza di lavoro termico esercitato dai termostati caldo e freddo.

In conclusione, disponiamo ora di un dispositivo teorico che (i) consente di definire fisicamente cosa sia una interfaccia tra due materiali con diverse proprietà di trasporto termico, (ii) ha un fondamento teorico robusto inscritto nel dominio della termodinamica dei processi di non-equilibrio, (iii) ha carattere predittivo perché consente il calcolo numerico diretto di tutte le grandezze fisiche che regolano il fenomeno di nostro interesse.

4. APPLICAZIONE AL CASO DELL'INTERFACCIA Si/Ge

I sistemi a base di silicio e germanio sono oggetto di molte ricerche perché utili nel campo della conversione termoelettrica (trasformazione di gradienti di temperatura in corrente elettrica), considerata uno dei principi fisici più promettenti per sostenere il fabbisogno energetico riducendo l'uso di combustibili fossili, per la co-generazione di energia o anche solo per alimentare dispositivi dei più disparati generi da usare secondo la filosofia di impiego nota come "*embed and forget*".

I sistemi compositi Si/Ge sono costituiti da materiali abbondantemente disponibili, per i quali esiste una consolidata tecnologia di pro-

cesso e le cui caratteristiche di conduzione elettrica sono perfettamente sotto controllo grazie ai progressi ottenuti in campo microelettronico. Dei tre fattori che determinano la figura di merito termoelettrica [5]

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \quad (8)$$

i due che compaiono a numeratore (rispettivamente, la conducibilità elettrica σ e il coefficiente Seebeck S) possono essere controllati alla bisogna con metodi ordinari di drogaggio chimico (la realtà è un più complessa, ma per la presente formulazione semplificata questo livello di dettaglio è sufficiente). Poiché maggiore è ZT maggiore risulta l'efficienza di conversione termoelettrica, l'imperativo tecnologico ancora da soddisfare è quello di minimizzare il trasporto di calore.

Come possibile strategia per raggiungere questo obiettivo è stata proposta la realizzazione di sistemi Si/Ge nano-strutturati quali, ad esempio, nano-compositi, nano-fili o sistemi multistrato [6,7]. Essi sono tutti caratterizzati da una stessa proprietà morfologica dominante, ovvero: contengono al loro interno un numero molto grande (e facilmente ingegnerizzabile) di interfacce Si-Ge. Poiché come discusso nella precedente Sezione ciascuna interfaccia è sorgente di resistenza termica, all'aumentare del loro numero si può immaginare di ottenere una significativa riduzione di κ . Da qui nasce la necessità di predire il valore della singola interfaccia, allo scopo di progettare la nano-struttura a minor valore di κ possibile.

Si consideri, dunque, una interfaccia tra due strati monocristallini di silicio e germanio, orientata secondo la direzione cristallografica [001], d'ora innanzi chiamata direzione z . Stante il carattere illustrativo di questo esempio modello, possiamo semplificare la geometria assumendo la situazione sperimentale di crescita pseudomorfica: imponendo che la costante reticolare nel piano di interfaccia sia quella del silicio, ricaveremo -secondo quanto previsto dalla teoria elementare della elasticità- che la parte germanio prossima all'interfaccia sia soggetta a un campo di deformazione che ne altera le tipiche distanze interatomiche lungo la direzione di crescita. Ci aspettiamo, inoltre, che questo campo di deformazione si espanda anche nello strato di silicio, ma anche in questo caso solo limitatamente a pochi piani atomici vicini all'interfaccia. Risulta abbastanza ovvio, a questo punto, individuare la proprietà $P(z)$ introdotta nella Sez.2 nella distanza inter-planare d_m misurata lungo z , ovvero perpendicolarmente all'interfaccia.

L'applicazione della costruzione di Gibbs al modello strutturale appena definito porta al risultato riassunto in Fig. 4 [8].

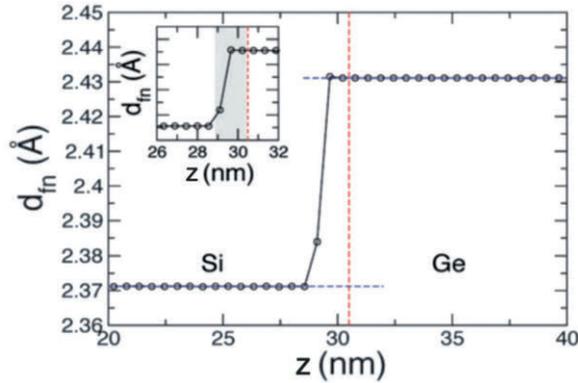


Fig. 4 – Definizione di interfaccia per una etero-struttura pseudomorfica Si/Ge cresciuta lungo la direzione $z = [001]$ al passo reticolare del silicio, secondo la costruzione di Gibbs basata sulla distanza inter-planare d_{in} lungo $z = [001]$

Adesso imponiamo una differenza di temperatura ai capi della etero-struttura e, con i metodi tipici della dinamica molecolare, facciamo evolvere il sistema sotto questo vincolo fino al raggiungimento dello stato stazionario. Una volta raggiunta questa condizione, suddividendo il sistema in tanti strati di uguale spessore lungo la direzione normale all'interfaccia e calcolando la temperatura locale per ciascuno di essi dall'energia cinetica degli atomi ivi contenuti, possiamo finalmente ricavare il profilo di temperatura attraverso l'etero-struttura e, quindi, definire le temperature $\{T_{left}, T_{right}\}$ come riportato in Fig. 5.

Per quanto riguarda la temperatura dell'interfaccia è anch'essa calcolata sempre utilizzando le energie cinetiche atomiche, ma questa volta includendo nel calcolo tutte le particelle nella regione di Fig. 5 [8] ombreggiata in grigio e corrispondente all'interfaccia di Onsager definita con simile artificio grafico in Fig. 4. Dobbiamo sottolineare un aspetto sottile, ma molto importante: la stessa differenza di temperatura ai capi della etero-struttura può essere ottenuta accoppiando i suoi estremi a due termostati aventi molte possibili coppie diverse di valori di temperatura. La simulazione atomistica dimostra che per ciascuna coppia, pur tutte corrispondenti ad un identico netto valore di differenza, risulta una diversa temperatura di interfaccia T_S . Dunque, ci dobbiamo aspettare che il valore di resistenza termica cambi al mutare della

condizione termodinamica in cui si trova la regione d'interfaccia di Gibbs.

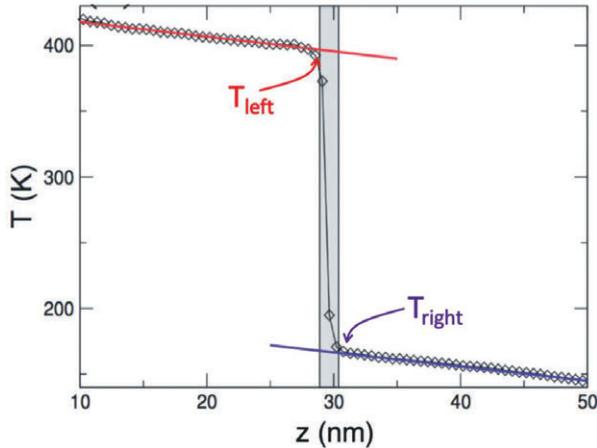


Fig. 5 – Profilo di temperatura per l'interfaccia di Fig. 4 e determinazione dei parametri necessari per l'applicazione della formula di Onsager data in eq.(7).

Disponiamo, finalmente, non solo di tutte le informazioni numeriche, ma anche dei criteri interpretativi necessari a per predire il valore di resistenza termica del sistema pseudomorfo Si/Ge cresciuto al passo reticolate del silicio lungo la direzione cristallografica [001] scelto come esempio applicativo. Il risultato è riportato in Fig. 6 [8] e rappresenta il punto finale della nostra discussione.

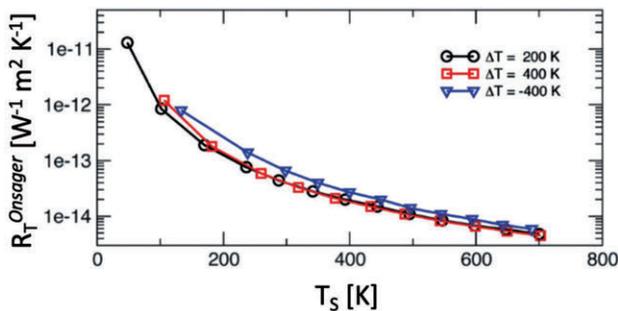


Fig. 6 – Resistenza termica calcolata per l'interfaccia di Fig. 4 corrispondenti a tre soli valori di differenza di temperatura ΔT applicata, corrispondenti a molte coppie diverse di temperatura dei termostati caldo e freddo: questo si riflette in altrettanti diversi valori di temperatura di interfaccia T_s .

Innanzitutto, osserviamo che la teoria Gibbs-Onsager permette una stima quantitativa della resistenza di interfaccia basata su informazioni calcolabili alla scala atomistica; inoltre, predice la sua diminuzione all'aumentare della temperatura di interfaccia. Questa in effetti è una caratteristica sorprendente e, per certi versi, addirittura contro-intuitiva se la si pone in relazione al risultato paradigmaticamente valido per tutti i materiali di volume che prevede la diminuzione della conducibilità termica all'aumentare della temperatura (nel regime di alte temperature).

In secondo luogo, si dimostra che la resistenza dipende unicamente dalla temperatura locale nella regione di Gibbs: è infatti evidente dalla *Fig. 6* che se la temperatura di interfaccia rimane inalterata, pur cambiando la polarizzazione termica ai capi dell'etero-giunzione, si osserverà un identico valore di resistenza. A parte il suo valore applicativo, è interessante notare che questo risultato corrobora *a fortiori* l'idea di considerare l'interfaccia come un sistema termodinamico autonomo: per esso è dunque definibile (e calcolabile!) l'energia interna e da essa tutte le proprietà termodinamiche di interesse.

5. CONCLUSIONI

In questa breve Nota abbiamo dimostrato che un'etero-giunzione Si-Ge allo stato solido può essere considerata un sistema termodinamico autonomo, con proprietà esclusivamente dipendenti dalla temperatura dell'interfaccia.

Utilizzando informazioni strutturali alla scala atomica, è stato possibile identificare la regione interfacciale come uno strato di spessore pari a soli 16.6 Å, immerso nella regione di Si adiacente l'interfaccia nominale tra Si e Ge. La temperatura di interfaccia è ottenuta dall'energia cinetica media di questa regione.

I risultati derivano dall'uso di forze termodinamiche generalizzate, come definite nella termodinamica di non equilibrio che, dunque, va considerata come lo schema teorico più appropriato per lo studio dei fenomeni di trasporto del calore in sistemi eterogenei.

6. RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è basato su ricerche da me svolte durante l'anno

sabbatico passato tra l'anno 2015 e l'anno 2016 presso Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB–CSIC) che ringrazio per l'ospitalità. I risultati di questa ricerca sono stati pubblicati in forma più estesa e completa in [8].

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.H. Lienhard IV e J.H. Lienhard V, “*A heat transfer textbook – 3rd edition*” (Phlogiston Press, Cambridge, Massachusetts, USA, 2006).
- [2] N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, “*Solid state physics*” (Holt, Rinehart & Winston, New York, USA, 1976).
- [3] P.L. Kapitza, *J. Phys.*, **4**, 181(1941).
- [4] S. Kjelstrup e D. Bedeaux, “*Non-Equilibrium Thermodynamics of Heterogeneous Systems*”(World Scientific, Singapore, 2008).
- [5] G.S. Nolas, J. Sharp e H. Goldsmid, “*Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*” (Springer, New York, 2001).
- [6] A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, e G. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2**, 466 (2009).
- [7] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, e J.-P. Fleurial, *Adv. Mater.* **19**, 1043 (2007).
- [8] R. Rurali, L. Colombo, X. Cartoixa, Ø. Wilhelmsen, T.T. Trinh, D. Bedeaux e S. Kjelstrup, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 13741 (2016).