

SIMULACIÓN DEL TRANSPORTE DE CALOR EN NANOESTRUCTURAS DE SILICIO

SIMULATION OF HEAT TRANSPORT IN SILICON NANOSTRUCTURES

**Agustín Mancardo Viotti^a, Edgar Alejandro Bea^{b,c}, María Florencia Carusela^{a,b},
Alejandro Gabriel Monastra^{a,b} y Alejandro Soba^{b,c}**

^a*Instituto de Ciencias, Universidad Nacional de Gral. Sarmiento, Los Polvorines, Buenos Aires, Argentina*

^b*Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina*

^c*Centro Atómico Constituyentes - CNEA*

Palabras clave: Silicio, Nanoestructura, Dinámica Molecular, Potencial *Tight-Binding*, Potencial Tersoff-Brenner, Análisis de Eficiencia, Conductividad Térmica.

Resumen. En este trabajo se calcula la conductividad térmica de una nanoestructura de silicio sometida a un gradiente térmico, en una situación de no-equilibrio termodinámico. El sistema se simula a través de dinámica molecular, utilizando dos modelos para los potenciales interatómicos: i) un potencial clásico empírico Tersoff-Brenner; ii) un potencial *Tight-Binding* semi-empírico. Para el primer caso se recurre al software libre LAMMPS y para el segundo se desarrolla un código. En este caso se analiza en detalle la eficiencia de distintas rutinas para la diagonalización de matrices, necesaria para calcular las fuerzas interatómicas, así como la utilización de diferentes modos de paralelización. Se presenta un detallado estudio de la eficiencia del código desarrollado.

Keywords: Silicon, Nanostructures, Molecular Dynamics, *Tight-Binding* potential, Tersoff-Brenner potential, Efficiency analysis, Thermal conductivity.

Abstract. We calculate the thermal conductivity of a Silicon nanostructure subject to a temperature gradient, in a non equilibrium thermodynamical state. We simulate the system by molecular dynamics using two models for the interatomic potentials: i) an empirical classical Tersoff-Brenner potential; ii) a semiempirical *Tight-Binding* potential. For the first case we use the free software LAMMPS and for the second we develop a code. In this last case we analyze the performance of the different routines used for diagonalizing matrices, necessary to compute the interatomic forces and we discuss the different parallelization implementations. We present a detailed study of the efficiency of the implemented code.

1. INTRODUCCIÓN

La conductividad térmica en muchos semiconductores, entre ellos el silicio, está determinada fundamentalmente por los fonones. Las membranas o láminas ultra-delgadas micro/nanoestructuradas basadas en este material tienen una gran relevancia por sus variadas aplicaciones tecnológicas, y es particularmente interesante la potencialidad que poseen para transportar el calor de manera dirigida y eficiente, permitiendo el ajuste de la conductividad térmica destinada a una aplicación tecnológica deseada (Voltz, 2016; Houssa, 2016; Balandin, 2011; Aspelmeyer, 2014)

Esta propiedad se suele estudiar mediante dinámica molecular con potenciales clásicos, utilizando generalmente condiciones periódicas de contorno, lo que presupone simular sistemas extendidos en una o varias de sus dimensiones. Sin embargo, si el sistema es de pocos nanómetros en todas sus dimensiones, las condiciones periódicas no son realistas, y los efectos cuánticos, el tamaño finito, scattering de fonones en superficies, transporte balístico, entre otros, pueden jugar un rol relevante en las propiedades térmicas de la estructura.

Para poder analizar la incidencia de estos factores en el transporte de calor en sistemas de hasta unas decenas de nanómetros, en este trabajo empleamos dinámica molecular con dos acercamientos: 1) un potencial clásico empírico de Tersoff-Brenner (Tersoff, 1988; Brenner, 1990); 2) un potencial *Tight-Binding* semi-empírico (Wang, 1989; Kwon, 1994). Este último provee transferibilidad a diferentes entornos, robustez, y mayor rapidez de cómputo respecto a cálculos de primeros principios.

En ambos casos, el problema conlleva numerosos desafíos computacionales, si es que se desea elevar el número de átomos. El problema *Tight-Binding* plantea la resolución en cada iteración de un sistema de autovalores simple, del que se requiere obtener un número algo mayor a la mitad de menor módulo. Para ello se emplea un sistema de Arnoldi modificado provisto por la librería ARPACK, y su versión paralelizada PARPACK. Para reducir los tiempos de cómputo se propone paralelizar el problema. Sin embargo utilizar memoria distribuida aumenta drásticamente el número de comunicaciones entre procesos, por lo que se recurrió a algoritmos de memoria compartida para analizar la evolución de los sistemas interactuantes.

El estudio se focaliza en el transporte de energía en un sistema nanoestructurado de baja dimensionalidad basado en una lámina ultra-delgada de silicio.

2. SISTEMA Y CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

Se modela una lámina ultra-delgada de silicio con caras de planos atómicos $\text{Si}\{100\}$, con forma de prisma de $49 \times 49 \times 16 \text{ \AA}^3$. El prisma está atravesado por un agujero cuadrado de $16 \times 16 \text{ \AA}^2$ centrado en la dirección de menor espesor (ver Figura 1).

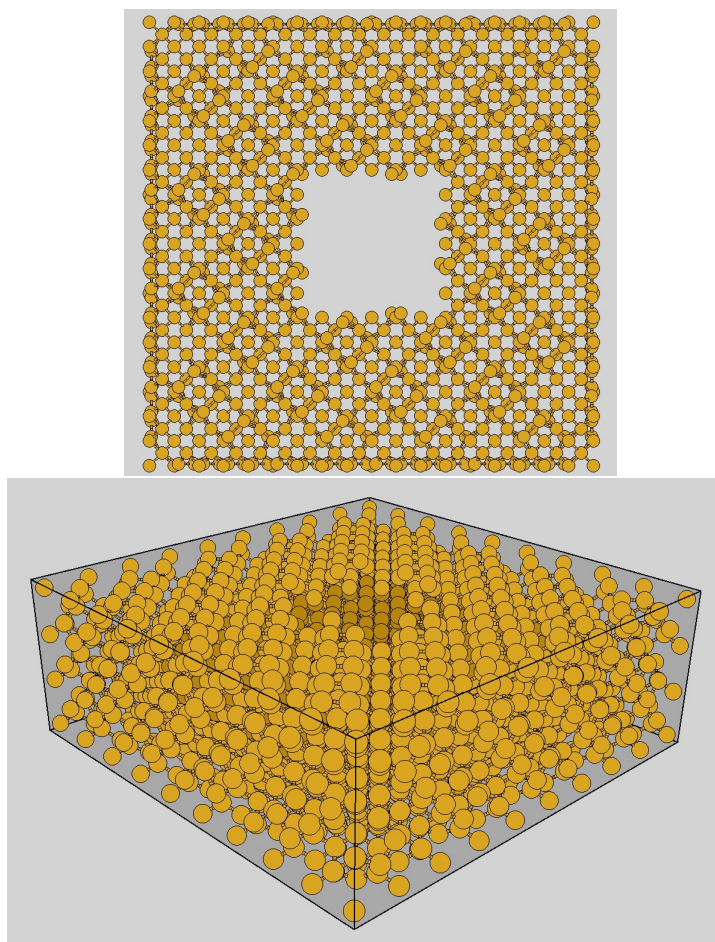


Figura 1: Esquema de la estructura atómica modelada inicial, con caras reconstruidas.

Primero se realiza una termalización del sistema hasta 300 K, alrededor de la temperatura ambiente. Las posiciones iniciales de los átomos pueden ser a partir de una estructura ideal, o para ahorrar tiempo de cómputo, se puede partir de caras pre-reconstruidas, siendo estas últimas obtenidas mediante desplazamientos de átomos configurando filas de dímeros con periodicidad 2×1 (Hamers, 1986).

Una vez termalizado el sistema, se conectan tres capas atómicas de una cara lateral a un baño térmico de Langevin a $T_C = 350$ K (baño caliente), y otras tres capas de la cara lateral opuesta a otro baño térmico a $T_F = 250$ K (baño frío). De esta manera el sistema está en una situación de no-equilibrio termodinámico, alcanzando un regimen estacionario. A partir de ese momento se calcula la energía que inyecta el baño caliente en la estructura y la energía absorbida por el baño frío, en cada unidad de tiempo. De esta manera se puede calcular directamente la corriente térmica \dot{Q} . Según la ley de Fourier la misma debe valer

$$\dot{Q} = \kappa A \frac{\Delta T}{\Delta x}, \quad (1)$$

donde A es el área transversal, $\Delta T = T_C - T_F$ es la diferencia de temperaturas, y Δx es la distancia entre los dos baños térmicos. En nuestro sistema $A = 796 \text{ \AA}^2$, $\Delta T = 100$ K, y $\Delta x = 49 \text{ \AA}$. La conductividad térmica κ es una propiedad intrínseca del material, que se puede medir experimentalmente en muestras macroscópicas. Pero es sabido que la ley de Fourier no es válida a escalas nanométricas, lo que se puede traducir en que la conductividad dependerá

del tamaño y estructura de la muestra. Es entonces de esta manera que calcularemos κ a través de la ecuación (1).

Para simular el comportamiento del sistema a través de dinámica molecular se deben modelar los potenciales interatómicos, lo que se detalla en la sección siguiente.

3. MODELOS DE INTERACCIONES ATÓMICAS

Hay aspectos importantes al momento de elegir potenciales para las simulaciones. Se debe considerar por un lado la exactitud para reproducir lo mejor posible las propiedades de interés. Por otro lado, la transferibilidad que permita usarlos para estudiar propiedades para las cuales no han sido ajustados. Y tercero, un aspecto esencial al momento de realizar las simulaciones numéricas es el tiempo de cómputo y la *performance* computacional.

En este sentido, encaramos el cálculo de la conductividad térmica empleando dos metodologías de dinámica molecular que describen las interacciones atómicas con diferente nivel de aproximación, y por lo tanto, con diferente *performance* computacional en el tratamiento de sistemas con una gran cantidad de átomos en la escala nanométrica.

3.1. Potencial Tersoff-Brenner

Los potenciales de enlaces o *bond-order potentials* (BOP) son potenciales interatómicos clásicos empíricos y semi-empíricos usados en simulaciones de dinámica molecular. Estos BOP producen paisajes de energía potencial razonablemente precisos para materiales con enlaces covalentes y metálicos.

Para derivar los potenciales empíricos se asume una forma funcional para el potencial y se eligen parámetros que ajusten y reproduzcan un conjunto de datos experimentales. También es necesario calcular las funciones de onda electrónicas, por ejemplo considerando los átomos de la estructura cristalina en posiciones fijas, lo cual no es sencillo en sistemas de muchos átomos. Debido a esto se utilizan potenciales semi-empíricos derivados a partir de argumentos mecánico-cuánticos, como es el caso de los potenciales tipo Tersoff-Brenner (Tersoff, 1988; Brenner, 1990).

La energía total de un sistema de N átomos interactuantes se describe por un potencial que puede ser expandido en términos que contemplen interacciones de muchos cuerpos. El orden más bajo considera sólo interacciones entre dos cuerpos, sin embargo potenciales tipo el Tersoff-Brenner contemplan interacciones de más cuerpos, es decir que son potenciales semi-empíricos dependientes de las distancias relativas, número de enlaces y ángulos entre enlaces.

Para este trabajo hemos usado el software libre LAMMPS (lammps.sandia.gov) que permite realizar simulaciones optimizadas de dinámica molecular clásica utilizando potenciales tipo Tersoff-Brenner entre otros tantos BOP.

3.2. Potencial Tight-Binding

Al tratarse de un sistema semiconductor con estructuras de baja dimensionalidad, se asume que los estados de superficie y de resonancia de superficie podrían tener algún efecto en las propiedades de transporte de energía. Para permitir en el sistema la formación de tales estados electrónicos, recurrimos al empleo de un potencial *Tight-Binding* semi-empírico adaptado a un esquema de simulación de dinámica molecular (Wang, 1989; Kwon, 1994). Este potencial toma como base de expansión los orbitales s y p de los electrones de valencia para construir una matriz Hamiltoniano *Tight-Binding* y utiliza funciones de corto rango en la distancia interatómica para aproximar las integrales de *hopping* y los potenciales de a pares repulsivos entre iones.

La energía repulsiva se obtiene a partir de una aproximación de tipo átomo embebido, que se expresa mediante un funcional de la suma de potenciales de a pares. La energía atractiva se obtiene a partir de la diagonalización de la matriz Hamiltoniano. El problema requiere resolver una cantidad de autovalores y autovectores suficiente como para caracterizar los estados ligados y de frontera (HOMO y LUMO). Básicamente, el problema se reduce a resolver la ecuación matricial

$$[K] [\Psi] = \lambda [\Psi]. \quad (2)$$

Para sistemas de N átomos, las matrices son de $4N \times 4N$ elementos y poseen la forma genérica que muestra la Figura 2. La cantidad de autovalores requeridos es del orden de $2N$.

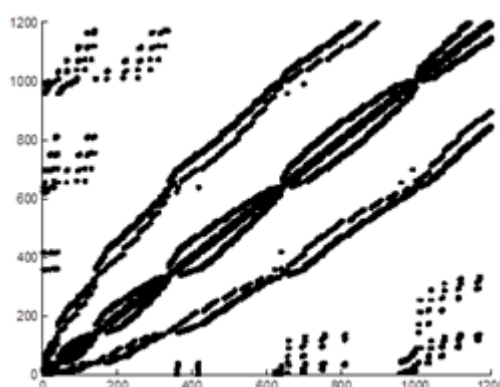


Figura 2: Forma genérica de la matriz *tight-binding* caracterizada por los elementos no nulos.

Este potencial provee transferibilidad a diferentes entornos y es en muchos casos comparable en exactitud a los cálculos *abinitio*, con la ventaja de que permite tratar una mayor cantidad de átomos, aunque más modesta que por el método semi-empírico de Tersoff-Brenner.

4. DIAGONALIZACIÓN DE LA MATRIZ *TIGHT-BINDING*

Existen herramientas para resolver este tipo de problemas matriciales cuando se trata con matrices definidas positivas (www.netlib.org/lapack) o semidefinidas (www.caam.rice.edu/software/ARPACK). Si el sistema no tiene esas propiedades, es posible utilizar un *solver* directo como el provisto por las librerías EisPACK (www.netlib.org/eispack). Cuando las matrices son esparcidas o las dimensiones de las mismas con suficientemente grandes, puede pasarse a un método iterativo que proveen en general unos cuantos autovalores en forma eficiente (Ho-Jong Jang, 2001; Kresse, 1996).

En nuestro caso, las matrices son claramente ralas con una relación de aproximadamente 0.034. Si bien ante este escenario parecería acertado encarar el modo de solución utilizando *solvers* que explotaran esta particularidad, el relativamente escaso tamaño de las matrices involucradas, junto a la gran cantidad de autovalores requeridos, convierten el problema en un caso interesante de análisis. Ejemplos de este tipo de sistemas que plantean un compromiso entre el tamaño de las matrices y la cantidad de autovalores necesarios pueden hallarse en otros paquetes de cálculo, como por ejemplo el utilizado en SIESTA en donde se resuelve una combinación numérica lineal de una base de orbitales atómicos (LCAO) sobre una red espacial uniforme. En este caso, un sistema disperso de dimensiones elevadas sobre el que se requiere un número

apreciable de autovalores (usualmente $1/3$), se resuelve utilizando el método de Jacobi Davidson (Sanz-Navarro, 2011; Alcalde, 2012).

Para nuestro caso particular hemos ensayado tres líneas de *solvers*: 1) En primer lugar, utilizamos la función DSYEVX provista por la librería LAPACK, basada en el método de bisección con iteraciones inversas y que trabaja con matrices densas, simétricas. Provee como solución todos los autovalores de la matriz y sus correspondientes autovectores. Este *solver* es rápido y eficiente para matrices correspondientes a una cantidad de átomos relativamente pequeña (<1000). Sin embargo, para matrices de grandes dimensiones, la cantidad de memoria requerida y la dispersión de las mismas son factores limitantes que sugieren la necesidad de explorar otros métodos. Nótese que para un número de 5080 átomos, las dimensiones de las matrices alcanzan los 20320×20320 elementos, y se requieren alrededor de 12200 autovalores; 2) Para los casos con limitación de memoria, expandimos el problema a una segunda línea de *solvers* paralelizados utilizando la versión Scalapack (www.netlib.org/scalapack) de la misma función (pDSYEVX). Probamos también la función pDSYEVD, basado en el algoritmo de dividir y conquistar, que usualmente es más rápido; 3) Para tomar ventaja de la dispersión de las matrices, utilizamos *solvers* iterativos dispersos como los provistos por la librería ARPACK, que utiliza un sistema de Arnoldi modificado para obtener los autovalores. En la misma línea utilizamos un método basado en el algoritmo de Jacobi Davidson (JD), en este caso incluyendo deflación, extrayendo del subespacio solución los autovalores convergidos. Si bien es conocida la eficiencia de los algoritmos dispersos mencionados, Arnoldi y JD, también es verdad que su grado de eficacia aumenta cuando *i*) la matriz es suficientemente grande, y *ii*) los autovalores requeridos son relativamente pocos, aunque los mencionados métodos permiten obtener porciones limitadas de autovalores en regiones bien localizadas del espectro. En este tipo de algoritmos y para acelerar el proceso de cálculo en los casos dispersos, se optó por paralelizar el sistema utilizando el paradigma OPENMP, de memoria compartida, dado el relativamente escaso tamaño de la matrices involucradas. Utilizar memoria distribuida aumenta drásticamente el número de comunicaciones entre procesos, por lo que se recurrió a algoritmos de memoria compartida para analizar la evolución de los sistemas interactuantes.

5. RESULTADOS

Utilizando los métodos de dinámica molecular con un potencial de Tersoff-Brenner, se sometió al sistema a un gradiente de temperatura. Se calcularon las energías depositadas/absorbidas por cada baño térmico, y de esta manera se obtuvo una corriente de calor \dot{Q} . A partir de ese valor se calculó la conductividad térmica por medio de la ecuación (1), y se obtuvo $\kappa = (0.904 \pm 0.054)$ W/(m K). Este valor, como es de esperar, es menor al calculado sin el orificio cuadrado, que es $\kappa = (1.36 \pm 0.1)$ W/(m K).

Respecto al método de Tight-Binding, las *performances* obtenidas para las tres líneas de *solvers* de diagonalización arrojaron guarismos drásticamente mejores en los casos de LAPACK/Scalapack, con tiempos de cómputo detallados en la Tabla 1. Los tiempos relativos entre ambos *solvers*, si bien son comparables en orden de magnitud, difieren por un factor, especialmente en los casos con mayor número de átomos.

Tabla 1: Comparación de tiempos de computo entre los diferentes *solvers* utilizados y para diferentes tamaños de matrices. Se indica en número de autovalores calculados para cada tamaño de matriz.

Solver	$N=4 \times 300$		$N=4 \times 1200$		$N=4 \times 5080$	
LAPACK	1200 aut.	3.29 s	4800 aut.	252.41 s	20324 aut.	17264.15 s
ARPACK	600 aut.	13.9 s	2500 aut.	1335.85 s	10300 aut.	–
JD	620 aut.	639.76 s	2500 aut.	43682.8 s	10300 aut.	–
SCaLAPACK pDSYEVD	1200 aut.	2.6 s	4800 aut.	82.17 s	20324 aut.	
SCaLAPACK pDSYEVX	640 aut.	4.53 s	2500 aut.	71.78 s	10200 aut.	2564.49 s

En la Figura 3 se observa una curva de escalabilidad obtenida utilizando Scalapack para las distintas dimensiones del problema considerado, en donde se aprecia una escasa escalabilidad en la mayoría de los casos analizados. De alguna manera los tiempos óptimos provistos por el algoritmo provienen de la división obtenida con el mínimo valor de procesadores involucrados. Aumentar el número de procesadores no parece compensar las comunicaciones inherentes, salvo en el caso de $N = 5081$, en donde la configuración de 64 procesadores arroja el tiempo mínimo de resolución (ver Tabla 2).

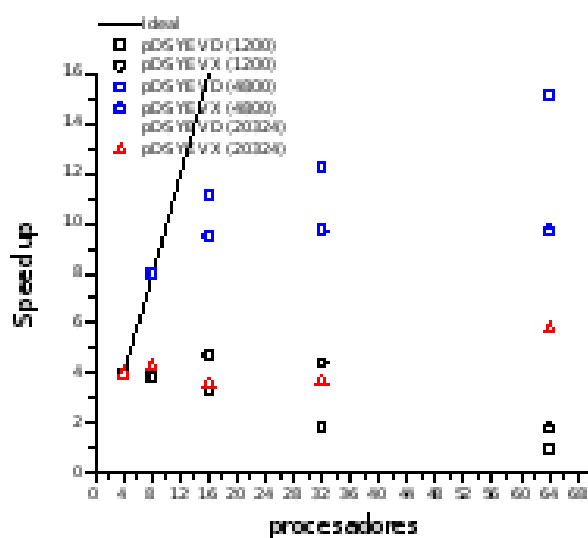


Figura 3: *Speedup* de SCALAPACK. *Solvers* pDSYEVD y pDSYEVX.

Tabla 2: Tiempos de cómputo de los dos *solvers* SCALAPAK utilizados en tres tamaños de matriz.

#Proc.	pDSYEVD			pDSYEVX		
	1200	4800	20324	1200	4800	20324
4	2.59	280.78	12689.32	5.34	124.06	3759.76
8	2.7	155.43	9988.73	5.53	87.09	3499.74
16	3.16	111.53	8345.76	4.53	73.37	4152.98
32	5.5	101.32	12739.5	4.83	71.65	4090.19
64	10.46	82.17	11223.43	11.56	71.78	2564.49

Cabe aclarar que los tiempos del código LAPACK serial continúan siendo ventajosos en comparación con el caso paralelizado para baja dimensión (<1000), pero para los casos superiores utilizar un número de procesadores mayor a 4 permite obtener tiempos varios factores más pequeños.

Es destacable también que el método de dividir y conquistar provisto por la librería Scalapack, es más rápido para bajas dimensiones de matrices pero para dimensiones mayores resulta ventajoso el pDSYEVX en el cual es posible limitar el número de autovalores requeridos en un rango predefinido de valores absolutos. Por otro lado, es notoria la pérdida de escalabilidad o la dependencia del tiempo de cómputo con la grilla de resolución utilizada por la librería, observándose fluctuaciones anti-intuitivas en prácticamente todas las pruebas realizadas. No obstante ello, y siendo el problema estático, es decir, de una dimensión y forma matricial no variable, es posible determinar el mallado óptimo al inicio basado en la casuística desarrollada y evolucionar la solución en la configuración óptima de procesadores para obtener el menor tiempo de cómputo posible.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se abordó el cálculo de la conductividad térmica en una lámina ultra-delgada de silicio de dimensiones nanométricas, que contiene un orificio central en la dirección de menor espesor. Se simuló el flujo estacionario de energía entre dos baños térmicos mediante un esquema de dinámica molecular, acoplado dos termostatos de Langevin con diferentes temperaturas en los extremos opuestos de la estructura.

A partir de las simulaciones de dinámica molecular, se encontró que la conductividad térmica de la nanoestructura es de aproximadamente $0.9 \text{ W}/(\text{m K})$, comparado con $1.36 \text{ W}/(\text{m K})$ para el caso sin orificio. Estas conductividades son dos órdenes de magnitud menores que la del silicio *bulk* de $148 \text{ W}/(\text{m K})$. Este es un fenómeno ya observado en láminas ultradelgadas de silicio (Neogi, 2015), en donde el confinamiento de los fonones en baja dimensión reduce drásticamente la conductividad, y la presencia de pilares o huecos puede reducirla aún más.

El potencial de Tersoff-Brenner es un potencial *bond-order* ajustado empíricamente con datos experimentales. Sin embargo no es capaz de describir variaciones de carga electrónica en los átomos por efecto de la superficie y la baja dimensionalidad del sistema que tienen cierta implicancia en el transporte de energía. Por esto se adoptó también un esquema de dinámica molecular con un potencial *tigh-binding* semi-empírico. Debido a que este método implica la diagonalización de una matriz en cada paso de tiempo, se realizó un análisis de *performance* numérica de distintos métodos de resolución de autovalores.

Los resultados obtenidos mediante diferentes métodos de diagonalización arrojaron guarismos drásticamente mejores para el solver incluido en las librerías LAPACK/Scalapack. Los tiempos de cómputo obtenidos con Scalapack, si bien son comparables en orden de magnitud a los obtenidos mediante LAPACK, se pueden reducir en algunos factores, especialmente en los casos con mayor número de átomos.

Esto permitirá utilizar rutinas más eficientes para simular el transporte térmico en sistemas micro/nanoestructurados de baja dimensión.

REFERENCIAS

- Voltz S., Shiomi J., Nomura M. y Miyazaki K. (Review) *Journal of Thermal Science and Technology* 11, 1 (2016).
- Houssa M., Dimoulas A. y Molle A. *2D Materials for Nanoelectronics*, CRC Press (2016).
- Aspelmeyer M., Kippenberg T. J. y Marquardt F. *Cavity optomechanics*, *Rev.Mod. Phys.* 86, 1391 (2014).
- Balandin A. A. *Nature Materials* 10, 569 (2011); Biswas K. et al., *Nature* 489, 414 (2012).
- Hamers R. J., Tromp R. M. y Demuth J. E. *Phys. Rev. B* 34, 5343 (1986).
- Tersoff J. *Phys. Rev. B* 37, 6991 (1988).
- Brenner D. W. *Phys. Rev. B* 42, 9458 (1990).
- Wang C. Z., Chan C. T. y Ho K. M. *Phys. Rev. B* 39, 8586 (1989).
- Kwon I., Biswas R., Wang C. Z., Ho K. M. y Soukoulis C. M. *Phys. Rev. B* 49, 7242 (1994).
- Ho-Jong Jang Preconditioned conjugate gradient method for large generalized eigenproblems *Trend in Mathematics*, in: ICMS, vol. 4, 2001, p. 2.
- Kresse, Furthmüller Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).
- Sanz-Navarro C. F., Grima R., García A., Bea E. A., Soba A., Cela J. M. y Ordejón P. An efficient implementation of a QM-MM method in SIESTA *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* 128 (4-6).
- Eloy Romero Alcalde Parallel implementation of Davidson-type methods for large-scale eigenvalue problems PH.D Thesis (2012).
- Neogi S. et al. *ACS Nano* 9, 4, pp 3820-3828 (2015).