

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

**Молекулярно-динамічне моделювання теплопровідності напружених
Si та Ge нанониток**

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента 4 курсу
Чорного Романа Мирославовича

Науковий керівник:
к. ф.-м. н., доцент
Курилюк Василь Васильович

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів
та рекомендована до захисту на ЕК, протокол № від 2020 р.

Завідувач кафедри

проф. Макара В.А.

Київ – 2020

ВИТЯГ

з протоколу № _____
засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент _____ виконав та захистив
кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

«_____» _____ 2020 р.

АНОТАЦІЯ

Чорний Р.М. Молекулярно-динамічне моделювання теплопровідності напружених Si та Ge нанониток.

Кваліфікаційна робота бакалавра за напрямом підготовки 6.040203 Фізика, спеціалізація «Фізика наноструктур в металах та кераміках». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра молекулярної фізики. – Київ – 2020.

Науковий керівник: к. ф.-м. н., доц. Курилюк В.В., доц. каф. фізики металів.

Методом молекулярної динаміки розраховано коефіцієнт теплопровідності кремнієвих нанониток. Показано, що одновісна деформація розтягу зумовлює зменшення теплопровідності нанониток. Проаналізовано густину фононних станів, швидкості фононів та час релаксації фононів в умовах дії деформації.

Ключові слова: нанонитка, теплопровідність, метод молекулярної динаміки.

SUMMARY

Chorny R.M. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of Si and Ge stressed nanowires.

Bachelor qualification work in the direction 6.040203 Physics, specialization «Physics of nanostructures in metals and ceramics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of Molecular Physics. – Kyiv – 2020.

Research supervisor: Dr. of Physics and Mathematics, as.prof. Kuryliuk V.V., as.prof. of Department of Metal Physics.

The thermal conductivity coefficient of silicon nanowires was calculated by the method of molecular dynamics. It was shown that uniaxial tensile deformation caused a decrease in the thermal conductivity of nanowires. The density of phonon states, the velocity of phonons and the relaxation time of phonons were analyzed under the conditions of deformation.

Key words: nanowires, thermal conductivity, molecular dynamics.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	2
I.ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	3
1.1. Теплопровідність твердих тіл	3
1.2. Методи синтезу та перспективи використання напівпровідникових нанониток	7
1.3. Теплопровідність напівпровідникових нанониток	9
II.МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	11
2.1. Нерівноважна молекулярна динаміка для розрахунку теплопровідності нанониток	11
2.2. Потенціал міжатомної взаємодії для опису процесів теплоперенесення в Si та Ge нанонитках.....	14
2.3. Методика розрахунку густини коливальних станів	15
III.РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	17
3.1. Одновісний розтяг кремнієвої нанонитки.....	17
3.2. Температурна залежність теплопровідності Si нанонитки під дією деформації розтягу	18
3.3. Вплив деформації на густину фононних станів.....	21
3.4. Вплив деформації на швидкість та час релаксації фононів	23
IV.ВИСНОВКИ	25
V.СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	26

ВСТУП

Останні століття парникові гази викидалися в атмосферу зі все більшими масштабами по всьому світу через зростаючий попит на електричну енергію, опалення, охолодження, вентиляцію і т. д. За останні декілька десятиліть великі зусилля були прикладені, щоб розвинути альтернативні технології, які б задовільнили енергетичний попит. «Зелені» технології, такі як сонячна фотоелектрика, вітряні турбіни, гідрогенератори та біомаса, почали грати роль в розв'язанні енергетичної проблеми.

В останні роки термоелектричні прилади розглядаються як екологічно чисті кандидати для використання теплової енергії, яка так неефективно розсіюється в багатьох індустриальних процесах. Через екологічну чистість та ряд помітних переваг (простота конструкції, відсутність рухомих деталей, безгучність роботи, велика надійність, можливість мініатюризації без втрати ефективності), ці прилади вже використовуються в аерокосмічній сфері, в транспортуванні, індустриальних потребах, медичних приладах та вимірюванні температури. Наразі, термоелектричні елементи є економічно вигідними в застосуваннях малого масштабу. Якщо збільшити їх добротність, то вони стануть комерційно вигідними й для індустриального розмаху, що зробить істотний вклад в вирішення енергетичної проблеми та збільшення ефективності використання енергії.

Одним з методів підвищення термоелектричної ефективності є мінімізація теплопровідності кремнієвих нанониток, що можуть бути робочим тілом термоелектричних елементів. Було досліджено багато шляхів зменшення теплопровідності нанониток, серед яких використання надрешіток, аморфізація приповерхневих шарів, легування тощо.

Метою даної роботи є визначення впливу деформації кремнієвих нанониток на їх теплопровідність. Розглядаються циліндричні нанонитки під дією одновісної деформації розтягу.

І.ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Теплопровідність твердих тіл

Теплопровідність кристалів пов'язана з явищем теплового опору, що є наслідком ангармонічного коливання атомів. Це явище не виникало б, якби атоми в твердих тілах здійснювали строго гармонічні коливання, які б поширювалися в кристалі у вигляді системи пружних невзаємодіючих хвиль. При створенні в такому кристалі градієнту температури, фронт хвилі поширюватиметься зі швидкістю звуку, не зустрічаючи на своєму шляху перешкод. Тобто, при появі навіть нескінченно малої різниці температур, тепловий потік виникатиме як завгодно великим, а теплопровідність такого кристалу була б нескінченно велика.

В реальних твердих тілах коливання атомів при не надто низьких температурах носять ангармонічний характер. Наслідком цього є той факт, що нормальні коливання решітки перестають бути незалежними і виникає взаємодія з обміном енергією і зміною напрямку поширення (розсіювання). Завдяки цьому стає можливою передача енергії від коливань однієї частоти до коливань іншої та встановлення в кристалі теплової рівноваги.

Для опису процесів розсіювання нормальних коливань в діелектриках зручно користуватись поняттям фононів, розглядаючи термічно збуджений кристал як потенціальний ящик, заповнений газом фононів. При гармонічному наближенні фонони утворюють ідеальний газ без взаємодії між ними. Перехід до ангармонічних коливань відповідає появі фонон-фононної взаємодії (розсіювання). Ймовірність протікання процесів розсіювання характеризується ефективним перетином розсіювання σ_{ph} . Якщо по відношенню до процесів розсіювання представити фонон у вигляді кулі з радіусом r_{ph} , то $\sigma_{ph} = nr_{ph}$. Розсіювання фонона може реалізуватись лише на відстані, де ефективні перетини двох фононів починають перетинатися. Враховуючи, що розсіювання виникає внаслідок ангармонічності коливань,

кількісною мірою якої є коефіцієнт ангармонічності g , то природним буде вважати радіус ефективного перетину фонона пропорційним g , а $\sigma_{ph} \sim g^2$.

За відомим ефективним перетином розсіювання σ_{ph} , можна визначити довжину вільного пробігу фонона λ_{ph} , тобто середню відстань, яку він проходить між двома актами розсіювання. Розрахунки показують, що [1]

$$\lambda_{ph} = \frac{1}{n_{ph} \sigma_{ph}} \sim \frac{1}{n_{ph} g^2} \quad (1.1)$$

де n_{ph} – концентрація фононів.

З кінетичної теорії газів відомо, що коефіцієнт теплопровідності газів можна обчислити за співвідношенням

$$k = \lambda v c_v / 3 \quad (1.2)$$

де λ – довжина вільного пробігу молекул в газі, v – швидкість їх теплового руху, c_v – теплоємність одиниці об'єму.

Застосуємо цю формулу для фононного газу, підставивши в неї c_v – теплоємність одиниці об'єму кристалу (фононного газу), $\lambda = \lambda_{ph}$ – довжину вільного пробігу фононів і замість v – швидкість звуку (швидкість фононів). Тоді отримаємо наступний вираз для коефіцієнта теплопровідності ґратки:

$$k_l = \lambda_{ph} v c_v / 3 \quad (1.3)$$

Підставивши сюди λ_{ph} з (1), знайдемо

$$k_l \sim \frac{c_v v}{n_{ph} g^2} \quad (1.4)$$

Для області високих температур $n_{ph} \sim T$ [1], тому

$$k_l \sim \frac{c_v v}{T g^2} \quad (1.5)$$

Оскільки в цій області c_v практично не залежить від T , то коефіцієнт теплопровідності решітки повинен бути обернено пропорційним до абсолютної температури, що підтверджується дослідами. В формулу також входять коефіцієнт ангармонічності g і v – швидкість звуку, які суттєво залежать від жорсткості зв'язку між частинками твердого тіла. При зменшенні жорсткості зв'язку v зменшується, а g збільшується, оскільки послаблення

зв'язку призводить до збільшення (при даній температурі) амплітуди теплових коливань і сильнішого прояву їхнього ангармонічного характеру. Обидва ці фактори повинні викликати зменшення k_{ph} і це підтверджується дослідями.

При температурах нижче дебаївської концентрація фононів різко зменшується при зменшенні T , внаслідок чого довжина їх вільного пробігу різко зростає і при $T \leq \Theta/20$ досягає величини, співрозмірної з розмірами кристалу. Оскільки стінки кристалу зазвичай погано відбивають фонони, подальше зниження температури вже не призводить до збільшення λ_{ph} , оскільки остання визначається просто розмірами кристала. Температурна залежність теплопровідності решітки в цьому діапазоні температур визначається залежністю від T теплоємності кристала c_v . Оскільки при низьких температурах $c_v \sim T^3$, то і k_l повинен бути пропорційним T^3 .

По мірі збільшення температури росте концентрація фононів n_{ph} , що само по собі має приводити до зросту k_l . Проте збільшення n_{ph} супроводжується збільшенням інтенсивності фонон-фононного розсіювання і зменшенням довжини вільного пробігу λ_{ph} фононів, що має призводити до зменшення k_l . При невисоких n_{ph} переважне значення має перший фактор і k_l росте разом зі зростом T ; починаючи з деяких концентрацій n_{ph} основне значення набуває другий фактор і k_l , пройшовши через максимум, падає зі зростом T . В області високих температур це падіння проходить приблизно обернено пропорційно до T .

В металах, на відміну від діелектриків, передача тепла здійснюється не тільки фононами, а також і вільними електронами. Тому в загальному випадку теплопровідність k металів буде складатися із теплопровідності решітки k_l (яка здійснюється фононами) і теплопровідності k_e (яка здійснюється вільними електронами):

$$k = k_l + k_e \quad (1.6)$$

Теплопровідність електронного газу можна визначити скориставшись формулою (1.2). Підставивши в цю формулу теплоємність електричного газу c_e , швидкість електронів v_F і довжину вільного пробігу λ_e , отримаємо:

$$k_e = c_e v_F \lambda_e / 3 \quad (1.7)$$

Підставивши сюди вираз для c_e [1] отримаємо:

$$k_e = \frac{\pi^3}{3} \frac{Nk^2}{m_n n_r} \lambda_e T \quad (1.8)$$

Визначимо якісний характер температурної залежності теплопровідності чистих металів. Із всіх величин, які входять в праву частину формули (1.8), від температури залежить практично тільки λ_e . Для чистих металів при не надто низьких температурах λ_e визначається розсіюванням електронів на фононах і за інших однакових умов обернено пропорційна до концентрації фононів n_{ph} :

$$\lambda_e \sim \frac{1}{n_{ph}} \quad (1.9)$$

В області високих температур $n_{ph} \sim T$ [1]. Підставляючи це в (1.8) отримаємо,

$$k_e = const \quad (1.9)$$

Таким чином в області високих температур теплопровідність чистих металів не повинна залежати від температури, що підтверджено експериментально.

В області низьких температур концентрація фотонів $n_{ph} \sim T^3$ [1], тому $\lambda_e \sim \frac{1}{T^3}$. Підставляючи це в (1.8), отримаємо:

$$k_e \sim \frac{1}{T^2} \quad (1.10)$$

Виходячи з цього, в області низьких температур, де виконується закон Дебая, теплопровідність металів повинна бути обернено пропорційна квадрату температури, що також в основному підтверджено експериментами.

Поблизу абсолютного нуля концентрація фононів у металі стає настільки малою, що для процесів розсіювання електронів основне значення набувають домішкові атоми, які завжди є в металі, наскільки би чистим він не був. В цьому випадку довжина вільного пробігу електронів $\lambda_e \sim \frac{1}{n_{im}}$ (n_{im} – концентрація домішкових атомів) перестає залежати від температури і теплопровідність металу виявляється прямо пропорційною T :

$$k_e \sim T \quad (1.11)$$

що підтверджується дослідами.

Провівши оцінку коефіцієнтів теплопровідності металів можна помітити, що теплопровідність чистих металів майже повністю визначається теплопровідністю їх електронного газу. Проте ця картина може різко змінитися при переході до металічних сплавів, де основним механізмом розсіювання є розсіювання на домішкових атомах. Довжина вільного пробігу електронів λ_e , зумовлена цим розсіюванням, обернено пропорційна концентрації домішків n_{im} ($\lambda_e \sim 1/n_{im}$) і при високому значенні n_{im} може бути порядку довжини вільного пробігу фононів λ_{ph} : $\lambda_e \approx \lambda_{ph}$. Відповідно, в такому випадку вклад в теплопровідність електронів буде таким же, як і вклад фононів, тобто $k_e \approx k_l$.

1.2. Методи синтезу та перспективи використання напівпровідникових нанониток

На відміну від об'ємних термоелектричних матеріалів, нанонитки не можуть бути виготовлені звичайними методами, такими як зонна плавка, нарізання чи пайка. Тому їх отримують методами мікрообробки, серед яких фотолітографія, травлення, електрохімічне осадження та хімічне осадження пари.

Нанонитки володіють рядом властивостей, які чудово підходять для використання термоелектричного ефекту і насправді можуть бути виготовлені в широкому діапазоні діаметрів, кристалічних форм і складу. Однак вони будуть корисні для термоелектричного застосування лише в тій мірі, в якій є можливими їх виготовлення та інтеграція в пристроях термоелектрики. По-перше, нанонитки повинні мати можливість покривати поверхню з високим коефіцієнтом заповнення – тобто, багато нанониток, з'єднаних паралельно і щільно упакованих – для того, щоб термоелектричні елементи мали низький

поверхневий опір. По-друге, синтез повинен бути швидким. І по-третє, вартість виготовлення повинна бути якомога нижчою.

Класифікацію методів синтезу нанониток можна зробити, розділивши на висхідні і низхідні підходи. Висхідні методи полягають в контролі реакції та осадження напівпровідників, так щоб вони безпосередньо утворювали суцільні структури нанониток. Низхідні методи полягають у виконанні процесів проріджування та травлення об'ємних напівпровідників на нанорозмірному масштабі таким чином, щоб отримані структури були нанонитками [2] (рис.1.1).

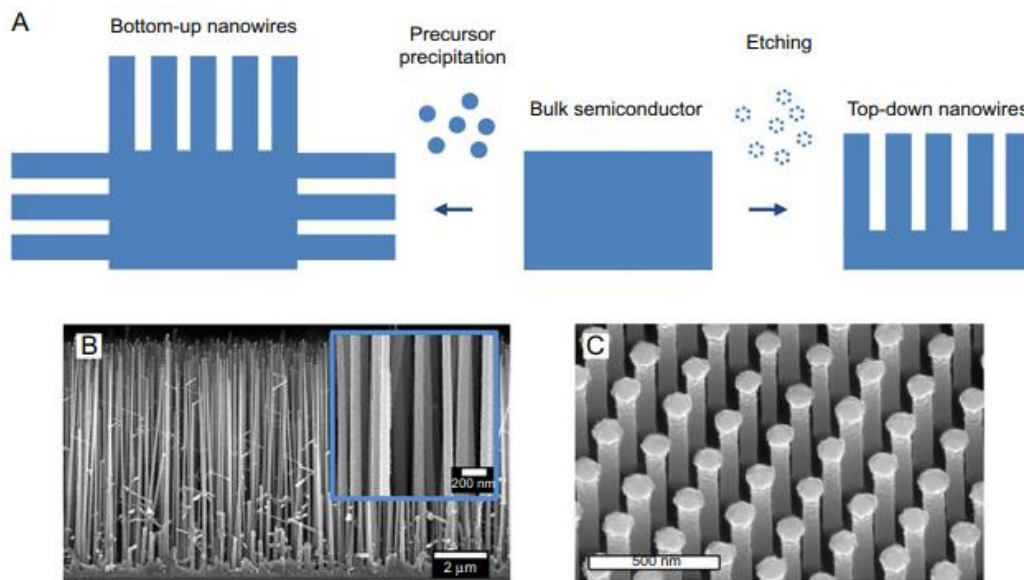


Рис.1.1. Класифікація підходів до синтезу нанониток

Процес травлення обов'язково потребує видалення частини напівпровідника і таким чином робить неефективним використання первісного матеріалу у порівнянні з висхідним методом, який базується на додаванні, а не видаленні. Більше того, низхідні методи визначають утворення нанонитки в конкретному напрямку. В той час, як при висхідних методах нанонитки теоретично можуть рости в будь-якому напрямку і площині, що дозволяє отримувати матриці, які розширюються в трьох вимірах, таким чином збільшуючи їх пропускну здатність і, відповідно, масштабованість.

Низхідні методи наразі є більш відтворюваними, ніж існуючі висхідні. Це пов'язано з тим, що в об'ємних матеріалах можна точно контролювати кристалічність, легування і склад, і ці властивості безпосередньо передаються отриманим низхідним нанониткам після травлення. Хоча обидві групи використовують технології мікровиробництва, більше поширені методи травлення зверху вниз, і, як правило, їх можна легко підібрати, щоб вони були сумісні з технологією CMOS (К-МОН – комплементарна структура метал-оксид-напівпровідник). І навпаки, методи «знизу вгору» часто вимагають використання елементів, що не належать до CMOS, таких як металеві наночастинки або пористі матриці, що знижує їх сумісність і певною мірою обмежує їх потенціал для масового виготовлення та впровадження з використанням основних технологій.

1.3. Теплопровідність напівпровідникових нанониток

Завдяки своїм унікальним властивостям, нанонитки викликали зростаючий науковий інтерес і мають широке використання в електроніці, оптоелектроніці і пристроях перетворення енергії [3]. Нанонитки охоплюють широкий спектр матеріалів - від одноелементних напівпровідників (таких як Si, Ge та Bi), складних напівпровідників (таких як ZnO, GaN, SiC, Bi₂Te₃, GaAs та InP), до композиційних систем (таких як Si / Ge, SiO₂ / SiC та ZnS / Si). Зокрема для Si, Ge та їх композитних нанониток було проведено безліч досліджень щодо їх перспективного застосування та інтеграції в сучасну промисловість напівпровідникової електроніки [4].

Теплопровідність наноматеріалів та об'ємних матеріалів дуже відрізняються. Розуміння та прогнозування теплопровідності нанониток відіграє важливу роль у розвитку і створенні нових термоелектричних матеріалів, в яких ефективність перетворення визначається безрозмірною величиною $ZT = S^2\sigma T/k$. Тут S - коефіцієнт Зеєбека, T - температура, σ -

електропровідність, а κ - теплопровідність. Термоелектрики із нанониток привернули широку увагу своїми надзвичайно покращеними показниками в порівнянні із об'ємними матеріалами, що в основному спричинено значним зниженням теплопровідності. Наприклад, в ранніх експериментах Хохбаума було встановлено, що ZT в кремнієвих нанонитках можуть досягати одиниці при кімнатній температурі завдяки майже стократному зниженню теплопровідності, порівняно із об'ємними значеннями в таких нанонитках із шорсткою поверхнею, зберігаючи в той же час чудові електричні властивості [5]. Наразі було запропоновано багато підходів для подальшого зниження теплопровідності нанониток і оптимізації термоелектричних показників, таких як введення домішок розсіювання, зміни структури та шорсткості поверхні [6-8]. З іншого боку, останні досягнення в галузі нановиробництва дозволяють контролювати геометрію та розмірність нанониток з атомною точністю. Тому пропонуються різні шляхи наноструктуризації для побудови різноманітних нанониток, такі як нанонитки з надрешітками [9], нанонитки з різними оболонками [10], пористі нанонитки [11], з резонансною структурою [12], з вигнутою структурою [13]. І у всіх цих матеріалах виявлено різні способи теплового руху і зниження теплопровідності.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Нерівноважна молекулярна динаміка для розрахунку теплопровідності нанониток

В роботі вивчались процеси теплоперенесення в циліндричних кремнієвих нанонитках (рис.2.1). На першому етапі побудови модельованої структури генерувалась суцільна нанонитка, в якій атоми Si розміщувались в вузлах кристалічної решітки. Моделювання процесів теплоперенесення в нанонитках виконувались за допомогою пакету молекулярної динаміки LAMMPS [14]. На гранях, перпендикулярних до осі нанонитки, накладались періодичні граничні умови, тоді як бічна поверхня розглядалась вільною. Досліджувана структура витримувалась при постійному тиску і температурі (NPT-ансамбль) впродовж 250 пс до повної релаксації механічних напружень. Інтегрування рівнянь руху здійснювалось з кроком по часу 0.5 фс

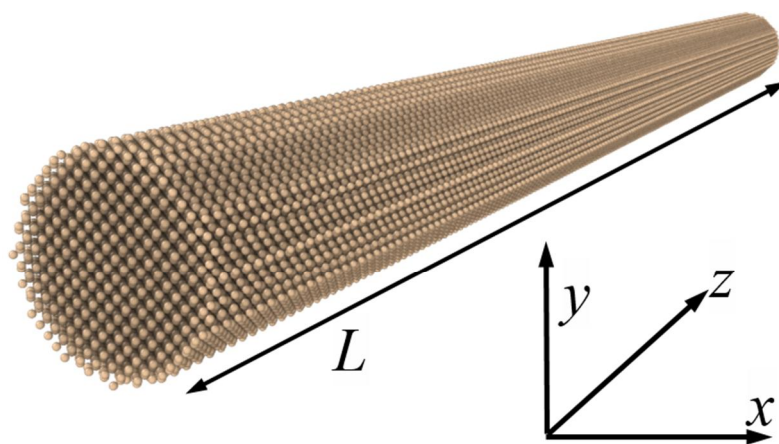


Рис.2.1 Схема досліджуваної нанонитки

В даній роботі визначався коефіцієнт теплопровідності k вздовж осі досліджуваних циліндричних нанониток (напрямок Oz на рис.2.1). Розрахунки коефіцієнта теплопровідності здійснювались методом нерівноважної молекулярної динаміки за допомогою алгоритму Мюллер-Плата [15].

Для визначення величини k в рамках зазначеного алгоритму використовується закон Фур'є:

$$k = - \frac{q_z}{dT/dz} \quad (2.1)$$

де q_z – потік тепла, dT/dz – температурний градієнт у вибраному напрямку.

Для створення теплового потоку алгоритм Мюллер-Плата передбачає наступне. На першому етапі здійснюється розбиття досліджуваної структури по довжині на тонкі шари. Центральний шар називають «гарячим», а один із крайніх – «холодним» (рис.2.2).

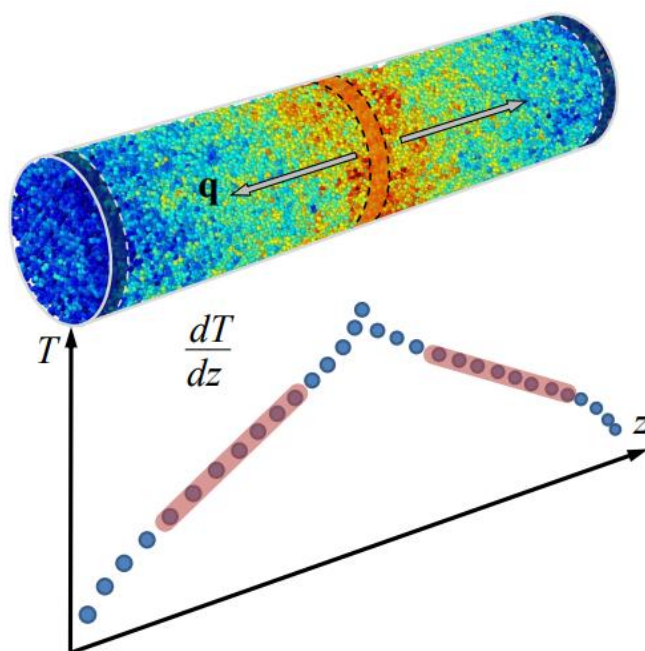


Рис.2.2. Схема реалізації алгоритму Мюллер-Плата для визначення коефіцієнта теплопровідності нанонитки. В верхній частині пунктиром показано центральний і два крайні шари, на які розбивається нанонитка. Стрілками показано напрямок теплового потоку q в структурі. В нижній частині схематично зображено розподіл температури вздовж нанонитки. Лініями на залежності $T(z)$ виділено ділянки, з яких визначається градієнт температури.

В процесі динаміки періодично, через певну кількість кроків визначаються атом із мінімальною швидкістю v_h (кінетичною енергією) в «гарячому» шарі та атом із максимальною швидкістю v_c в «холодному» шарі. Далі між вибраними атомами відбувається штучний обмін швидкостями (енергіями), що призводить до утворення в структурі теплового потоку q_z величиною:

$$q_z = \frac{1}{2tS} \sum N_{transfers} \frac{1}{2} M (v_c^2 - v_h^2) \quad (2.2)$$

де t – час, протягом якого відбуваються обміни швидкостями, S – площа поперечного перерізу зразка, M – маса атома.

В результаті описаних багаторазових обмінів кінетична енергія, а, отже, і температура, «гарячого» шару буде вищою, ніж середня по зразку. Відповідно, температура «холодного» шару стане нижчою, ніж середнє значення по зразку. Температуру T_i кожного i -того шару можна обчислити за співвідношенням:

$$T_i = \frac{1}{t_{av}} \sum_t \left(\frac{1}{3} N_i k_B \sum_{j=1}^{N_i} M_j v_j^2 \right) \quad (2.3)$$

Відомо, що коефіцієнт теплопровідності, розрахований за методом Мюллер-Плата є чутливим до розміру комірки L_c :

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k} + \frac{\alpha}{L_c}, \quad (2.4)$$

де k_0 – розрахований коефіцієнт теплопровідності для комірки з розміром L_c , k – екстрапольоване значення коефіцієнта теплопровідності для об'ємного матеріалу ($L_c \rightarrow \infty$), α – коефіцієнт пропорційності, що не залежить від розміру L_c . Тому для одержання теплопровідності об'ємного α -SiO₂ в роботі попередньо будувались залежності оберненої теплопровідності $1/k_0$ від оберненої довжини $1/L_c$, які екстраполювались для $L_c \rightarrow \infty$.

2.2. Потенціал міжатомної взаємодії для опису процесів теплоперенесення в Si та Ge нанонитках

В даній роботі для розрахунків теплопровідності методом нерівноважної термодинаміки ми обрали потенціал Tersoff. Отже, енергія міжатомної взаємодії буде визначатися за співвідношенням:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} f_c(r_{ij}) [A_{ij} e^{-\lambda_{ij} r_{ij}} - b_{ij} B_{ij} e^{-\mu_{ij} r_{ij}}] \quad (2.5)$$

де доданки в квадратних дужках описують відштовхування та притягання відповідно. Функція $f_c(r_{ij})$ визначається як

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[\pi \frac{(r_{ij} - R_{ij})}{S_{ij} - R_{ij}} \right], & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij}, \\ 0, & r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad (2.6)$$

В рівняннях (2.5) і (2.6) всі константи гетерополярних взаємодій обчислюються за правилами змішування: $A_{ij} = (A_i \cdot A_j)^{1/2}$, $B_{ij} = (B_i \cdot B_j)^{1/2}$, $R_{ij} = (R_i \cdot R_j)^{1/2}$, $S_{ij} = (S_i \cdot S_j)^{1/2}$, $\mu_{ij} = (\mu_i \cdot \mu_j)^{1/2}$, $\lambda_{ij} = (\lambda_i \cdot \lambda_j)^{1/2}$. Доданок, який описує притягування в (2.4), визначається функцією

$$b_{ij} = \chi_{ij} (1 + \beta_i^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n} \quad (2.7)$$

внаслідок чого сила взаємодії кожної пари атомів залежить від локального оточення. Функція ζ_{ij} виражає кутову залежність сили взаємодії:

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}) \quad (2.8)$$

де

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2} \quad (2.9)$$

Параметр χ_{ij} характеризує міцність гетерополярних зв'язків.

2.3. Методика розрахунку густини коливальних станів

В діелектриках та напівпровідниках, що утримуються при температурі нижче температури розриву, на теплопровідність значною мірою впливають фонони, переважно акустичні. Тоді найпростіший вираз для теплопровідності k :

$$k(T) = \frac{1}{3} \langle v_{ph} \rangle \Lambda_{ph}(T) C(T) \quad (2.10)$$

де $\langle v_{ph} \rangle$ - середня швидкість фонону, Λ_{ph} – довжина вільного пробігу фонона, і C – питома теплота, яку можна визначити за фононною густиною станів та функцією розподілу Бозе-Ейнштейна. Теорія $k(T)$ вимагає в основному обчислення декількох механізмів розсіювання, які сприяють визначенню довжини вільного пробігу.

Тому спектри дисперсії фононів цікаві як складові приблизних обчислень для складних систем, таких як нанонитки. У цьому відношенні важливою характеристикою є густина фононних станів $n(\omega)$, яка визначається за допомогою розрахунків кількості станів $nd\omega$, які потрапляють у діапазон частот від ω до $\omega d\omega$. У даній роботі густина фононних станів обчислюється за допомогою перетворення Фур'є автокореляційної функції швидкості $Z(\tau)$

$$Z(\tau) = \frac{\langle \vec{v}(\tau) \cdot \vec{v}(0) \rangle}{\langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(0) \rangle} \quad (2.11)$$

де $\vec{v}(\tau)$ і $\vec{v}(0)$ – атомні швидкості в момент часу $t = \tau$ і $t = 0$ відповідно, а

$$\langle \vec{v}(\tau) \cdot \vec{v}(0) \rangle = \frac{1}{N\tau} \sum_t^{\tau} \sum_i^N \vec{v}_i(t + \tau) \vec{v}_i(t) \quad (2.12)$$

виражає очікуване значення швидкості, в той час як сумування проходить по часу від 0 до τ , і по N атомах. Тут усереднення рівняння виконується протягом $\tilde{\tau} = 50$ пс \sim при $T = 300$ К.

Далі густина фононів визначається як

$$n(\omega) = \frac{1}{Z_0} \left| \int_0^{\tilde{\tau}} Z(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \right|^2 \quad (2.13)$$

де ω – кутова частота, а Z_0 – коефіцієнт нормалізації, який визначається з умови нормалізації $\int_0^{\infty} n(\omega) d\omega = 1$.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Одновісний розтяг кремнієвої нанонитки

Для дослідження впливу деформації на процеси теплоперенесення в напівпровідникових нанонитках, на першому етапі виконання даної роботи було проведено молекулярно-динамічне моделювання одновісного розтягу кремнієвої нанонитки. З цією метою в пакеті LAMMPS генерувалась циліндрична Si нанонитка з довжиною $50a$ та радіусом $5a$, де a – параметр решітки кремнію. Для створеної нанонитки виконувалась мінімізація енергії до отримання рівноважного положення атомів в ній. Після цього нанонитка витримувалась в умовах NPT -ансамблю (постійні кількість частинок N , тиск P і температура T) впродовж 1 нс до повної релаксації внутрішніх напружень. Для вивчення процесу деформації нанонитки в роботі здійснювався розрахунок кривої напруження-деформація. При цьому досліджувана структура піддавалась деформації розтягу вздовж осі нанонитки з постійною швидкістю 10^{-4} пс $^{-1}$, а вздовж двох інших напрямків забезпечувалась релаксація структури нульовим тиском на відповідних гранях модельованої комірки. В процесі деформації виконувався розрахунок механічних напружень за співвідношенням:

$$\sigma_{ij} = - \left(\frac{\sum_{k=1}^N m_k v_{ki} v_{kj}}{V} + \frac{\sum_{k=1}^N r_{ki} f_{kj}}{V} \right) \quad (3.1)$$

де N – кількість атомів в структурі, m_k – маса k -го атома, v_{ki} , r_{ki} та f_{ki} – відповідно, i -та компонента швидкості, радіус-вектора та сили, що діє на атом з номером k , V – об'єм системи.

На рис.3.1 показано розраховану за описаною методикою криву напруження-деформація. Видно, збільшення величини деформації розтягу супроводжується зростанням внутрішніх напружень в структурі. При цьому

лінійна залежність $\sigma(\varepsilon)$ зберігається майже на всій ділянці практично до руйнування нанонитки. В рамках досліджень даної роботи ми обмежились деформаціями до 5%, тобто, можна стверджувати, що дослідження проводились в області пружних деформацій, де виконується закон Гука.

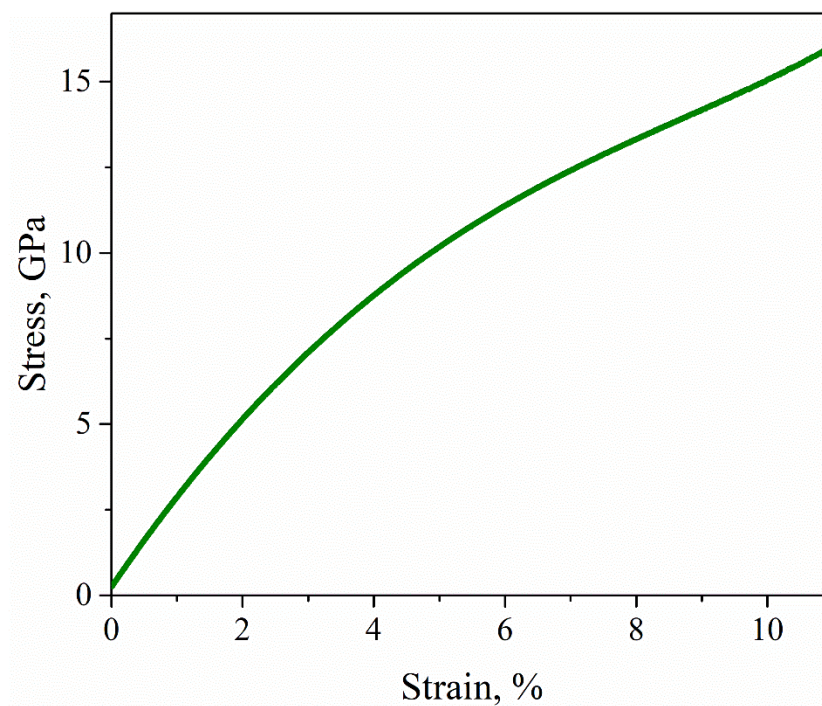


Рис.3.1. Крива напруження-деформація для кремнієвої нанонитки

3.2. Температурна залежність теплопровідності Si нанонитки під дією деформації розтягу

Для вивчення впливу деформації на процеси теплоперенесення в нанонитках Si методом Мюллер-Плате було розраховано коефіцієнт теплопровідності нанонитки без деформації та кремнієвої нанонитки, підданої деформації розтягу величиною 5% в інтервалі температур 300-1000К. Відповідні результати розрахунків представлено на рис.3.2.

Як випливає з наведених даних, теплопровідність недеформованої нанонитки зі збільшенням температури монотонно зменшується. При зростанні температури від 300 К до 1000 К, коефіцієнт теплопровідності

змінюється від ~ 28 Вт/(м*К) до ~ 11 Вт/(м*К). Для фізичного аналізу, отримана в розрахунках залежність $k(T)$ апроксимувалась наступною функцією:

$$k(T) = AT^b, \quad (3.2)$$

де A , b – коефіцієнти. Отримане в даній роботі значення коефіцієнта b дорівнює $b=-0.8$.

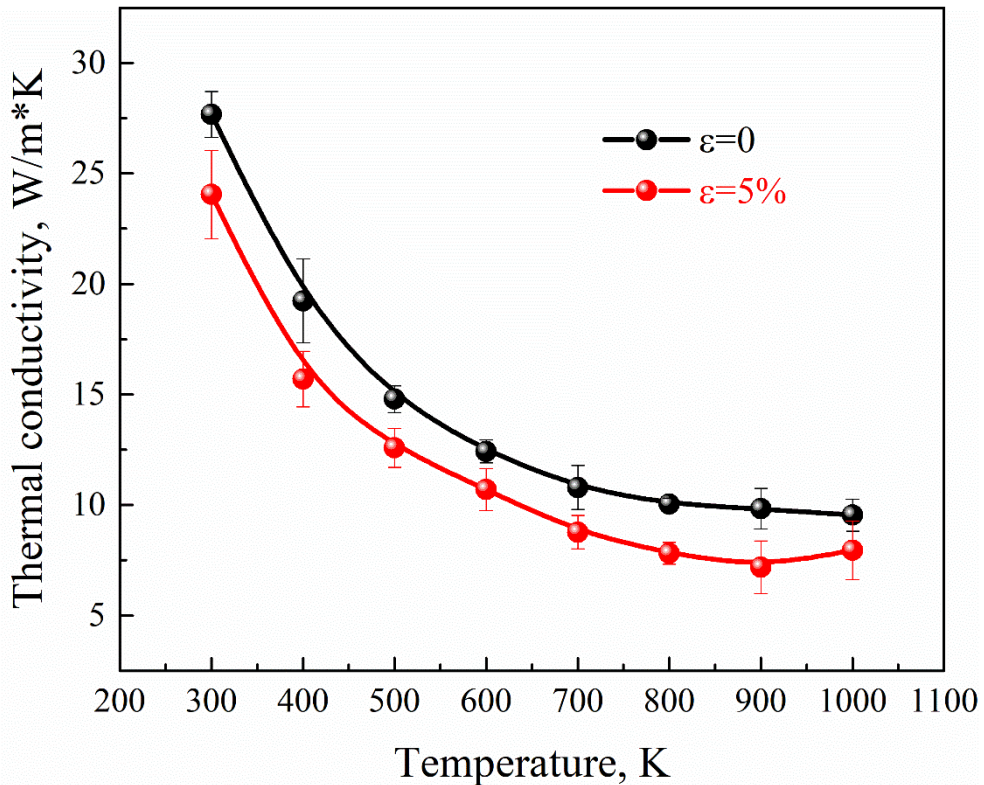


Рис.3.2. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності кремнієвої нанонитки до деформації та після деформації розтягу величиною 5%

Для інтерпретації цього значення скористаємось теорією теплопровідності фононного газу. Згідно теорії, коефіцієнт фононної теплопровідності кристалічного тіла можна записати в простій функціональній формі:

$$k = \frac{\lambda C v}{3}, \quad (3.3)$$

де λ , C , v – довжина вільного пробігу фононів, теплоємність та швидкість звуку, відповідно. В широкому інтервалі температур дві останні величини в співвідношенні (3.3) наближено можна вважати константами. Тому температурна залежність коефіцієнта теплопровідності визначатиметься температурною залежністю довжини вільного пробігу фононів.

В об'ємному кремнії при достатньо високих температурах довжина вільного пробігу λ фононів обмежується процесами фонон-фононного розсіювання. В такому разі очевидно, що λ буде обернено пропорційна до концентрації фононів $\lambda \sim 1/n_{ph}$. Відомо, що в області високих температур $n_{ph} \sim T$, тому $\lambda \sim 1/T$, а отже і коефіцієнт теплопровідності об'ємного кремнію буде змінюватись пропорційно до T^{-1} .

При переході до нанорозмірних структур, наприклад, нанониток, довжина вільного пробігу буде залежати також і від процесів розсіювання фононів на поверхні матеріалу. Зрозуміло, що відносна частка поверхні в наноматеріалах є досить суттєвою. Якщо характерний розмір L нанонитки буде порівняний з довжиною вільного пробігу фононів, то розсіювання на границях може ставати домінуючим механізмом. У цьому випадку $\lambda \sim L$ і не залежить від температури, тобто $\lambda \sim T^0$. Отже, можна очікувати, що в тонких нанонитках і температурна залежність коефіцієнта теплопровідності матиме вигляд $k \sim T^0$. Отримана в результаті моделювання залежність $k \sim T^{-0.8}$ вказує на те, що в досліджуваній нанонитці реалізуються два конкуруючі процеси розсіювання: фонон-фононне та розсіювання на поверхні нанонитки. Показник степені $b = -0.8$ може свідчити про переважання першого механізму. Менший вплив поверхні нанонитки, очевидно, є результатом вибраних розмірів нанонитки.

Як видно з рис.3.2, деформація розтягу нанонитки зумовлює зменшення коефіцієнта теплопровідності нанонитки у всьому досліджуваному інтервалі температур. Різниця між значенням k для деформованої та недеформованої нанониток становить від 3 до 6 Вт/м/*К. Для пояснення ефекту зменшення теплопровідності нанонитки під дією деформації одновісного розтягу,

скористаємось виразом для коефіцієнта теплопровідності твердих тіл у наступній формі:

$$k = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_p} v^2(\omega) \tau(\omega) \left[D(\omega) \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2} \frac{\hbar\omega}{kT} \right] d\omega. \quad (3.4)$$

В цьому виразі $v(\omega)$ – швидкість фононів, $\tau(\omega)$ – час релаксації фононів, $D(\omega)$ – густина фононних станів. Вираз в квадратних дужках під інтегралом являє собою фононну теплоємність твердого тіла. Отже, згідно (3.4), коефіцієнт теплопровідності визначається саме швидкістю, часом релаксації та густиною станів фононів. Тому для аналізу деформаційної поведінки теплопровідності нанониток доцільно проаналізувати окремо вплив одновісного розтягу на кожен з перелічених величин.

3.3. Вплив деформації на густина фононних станів

Густини фононних станів в кремнієвій нанонитці розраховувалась за методикою, описаною в розділі 2. На рис. 3.3 показано розраховані залежності $D(\omega)$ для нанонитки до та після деформації. В фононному спектрі суцільної кремнієвої нанонитки проявляються чотири смуги різної інтенсивності та ширини, що відповідають акустичним та оптичним фононам. Частотне положення смуг і загальний вигляд спектру для недеформованої нанонитки практично співпадають з аналогічними даними для об'ємного кремнію. Зокрема, широка смуга поблизу 5 ТГц відповідає поперечним акустичним фононам (ТА-смуга), смуга поблизу 10 ТГц – поздовжнім акустичним фононам (ЛА-смуга), а смуги поблизу 12 ТГц та 15 ТГц відповідають поздовжнім та поперечним оптичним фононам (відповідно, LO- та TO-смуги).

Під дією деформації відбувається трансформація залежності $D(\omega)$, яка проявляється у низькочастотному зсуві оптичних LO- та TO-смуг, а також LA-смуги. При цьому частотне положення смуги поперечних акустичних фоновів практично не змінюється у випадку деформованої нанонитки. Величина зсуву оптичних фонових мод не перевищує близько 2 ТГц, а для смуги LA-фоновів цей зсув ще менший.

Відомо, що оптичні фони в твердих тілах характеризуються практично нульовою швидкістю поширення, тому зміни фонового спектру кремнієвої нанонитки під впливом деформації в цій області найімовірніше не пов'язані з змінами теплопровідності нанонитки. З іншого боку, незначний зсув піку LA-фоновів також не може слугувати основною причиною деформаційних змін коефіцієнта теплопровідності. Тому варто розглянути вплив деформації на дві інші величини, що входять у вираз (3.4).

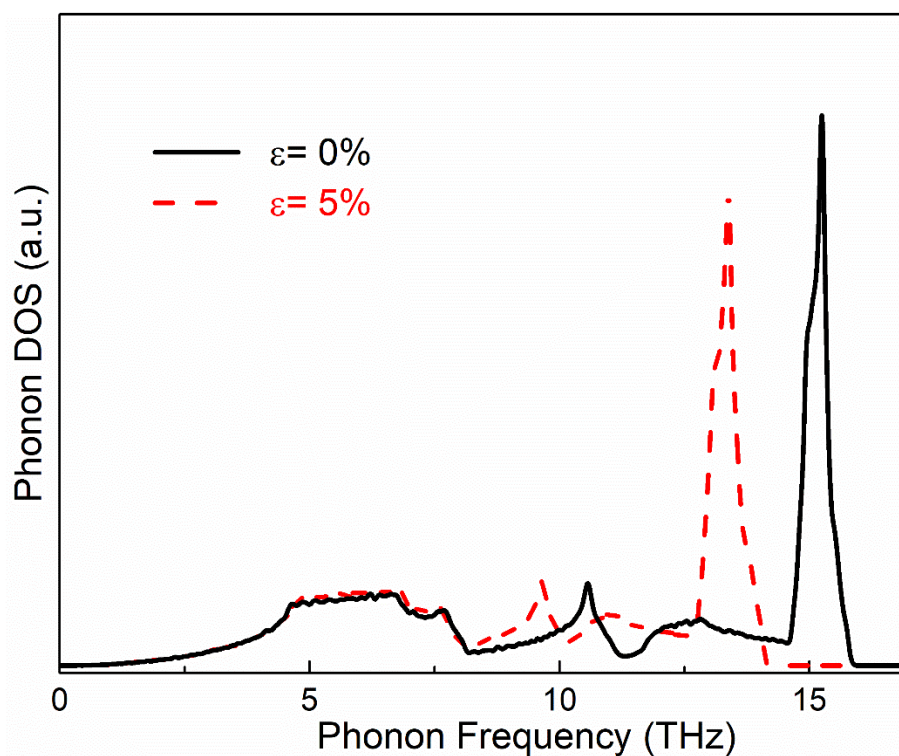


Рис.3.3. Густина фонових станів в кремнієвій нанонитці до деформації та після деформації розтягу величиною 5%

3.4. Вплив деформації на швидкість та час релаксації фононів

Для вивчення впливу деформації на час релаксації фононів та швидкість фононів в даній роботі було використано методику, запропоновану авторами [16]. Розглянемо результати розрахунків зміни швидкості фононів та часу життя фононів під впливом деформації.

Як видно з рис.3.4 деформація розтягу зумовлює зменшення часу життя фононів практично у всьому частотному інтервалі. З ростом частоти відмінність між часом життя фононів в недеформованій і деформованій нанонитці зростає. Однак для поперечних акустичних коливань зміна часу релаксації є несуттєвою. Отже, виявлені зміни часу релаксації фононів під впливом деформації свідчать, що даний параметр не є головним фактором, котрий зумовлює зменшення теплопровідності нанонитки.

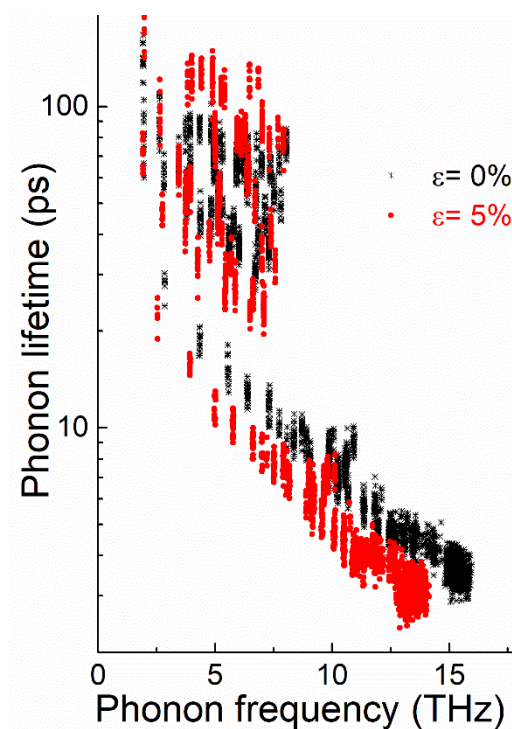


Рис.3.4. Час релаксації фононів в кремнієвій нанонитці до деформації та після деформації розтягу величиною 5%

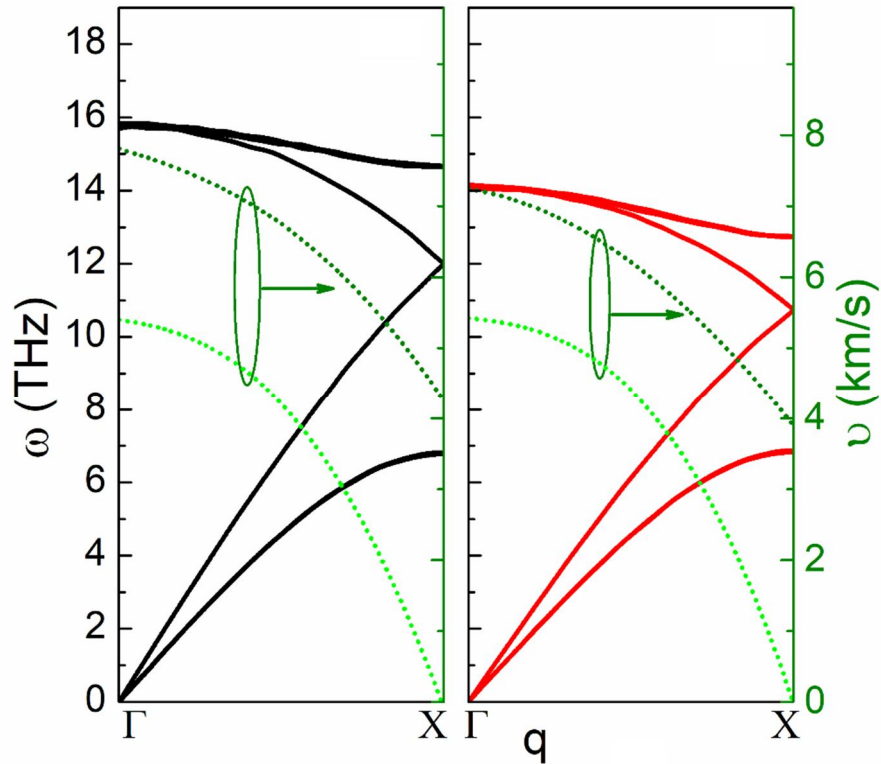


Рис.3.5. Дисперсійні криві та швидкість фононів в кремнієвій нанонитці до деформації та після деформації розтягу величиною 5%

Як видно з рис.3.5, вплив деформації найбільш суттєвим є для швидкості поздовжніх фононів. При цьому зміни швидкості акустичних поперечних фононів несуттєва.

Отже, виявлені деформаційні зміни коефіцієнта теплопровідності кремнієвих нанониток зумовлені зменшенням швидкості поздовжніх фононів. Час релаксації фононів та перебудова фононного спектру є другорядними чинниками зміни теплопровідності.

IV.ВИСНОВКИ

1. Методом молекулярної динаміки розраховано коефіцієнт теплопровідності кремнієвих нанониток під впливом одновісної деформації розтягу. Виявлено зменшення теплопровідності деформованих нанониток в усьому досліджуваному інтервалі температур 300-1000 К.
2. Проаналізовано вплив деформації розтягу на час релаксації фононів, густину фононних станів та швидкості поширення фононів в кремнієвих нанонитках.
3. Встановлено, що головним фактором деформаційної зміни коефіцієнта теплопровідності нанониток є зменшення швидкості фононів під дією одновісного розтягу.

V. СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Епифанов Г. И. Физика твердого тела: Учебное пособие. 4-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2011. — 288с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).
- [2] Gadea G. Semiconductor Nanowires for Thermoelectric Generation / G. Gadea, A. Morata, A. Tarancon. // Elsevier. — 2018. — С. 321–407.
- [3] Rojo M. M. Review on measurement techniques of transport properties of nanowires / M. M. Rojo, O. C. Calero, Lopeandia A. F. // Nanoscale. — 2013. — №5. — С. 11526.
- [4] Zhang G. Thermal conductivity of silicon nanowires: From fundamentals to phononic engineering / Zhang G., Zhang Y. W. // Phys. Status Solidi. — 2013. — №7. — С. 754.
- [5] Hochbaum A. Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires / A. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado. // Nature. — 2008. — №451. — С. 163.
- [6] Enhanced Thermoelectric Properties of Silicon via Nanostructuring / [K. Kurosaki, A. Yusufu, Y. Miyazaki та ін.]. // MATERIALS TRANSACTIONS. — 2016. — С. 1018–1021.
- [7] Kim J. Enhanced thermoelectric properties in Bi/Te core/shell heterostructure nanowires through strain and interface engineering / J. Kim, G. Kim, J. H. Bahk. // Nano Energy. — 2017. — №32. — С. 520.
- [8] Zhang T. High thermoelectric figure-of-merits from large-area porous silicon nanowire arrays / T. Zhang, S. Wu, J. Xu. // Nano Energy. — 2015. — №13. — С. 433.
- [9] Hu M. Si/Ge Superlattice Nanowires with Ultralow Thermal Conductivity / M. Hu, D. Poulidakos. // Nano Letters. — 2012. — №12. — С. 5487.

[10] Chen J. Phonon coherent resonance and its effect on thermal transport in core-shell nanowires / J. Chen, G. Zhang, B. Li. // The Journal of Chemical Physics. – 2011. – №135.

[11] Jung S. M. Porous Cu Nanowire Aerosponges From One-Step Assembly and Their Applications in Heat Dissipation / S. M. Jung, D. J. Preston, H. Y. Jung. // Adv Mater. – 2016. – №28. – C. 1413.

[12] Xiong S. Blocking Phonon Transport by Structural Resonances in Alloy-Based Nanophononic Metamaterials Leads to Ultralow Thermal Conductivity / S. Xiong, K. Sääskilähti, Y. A. Kosevich. // PHYSICAL REVIEW LETTERS. – 2016. – №117.

[13] Modulation of Thermal Conductivity in Kinked Silicon Nanowires: Phonon Interchanging and Pinching Effects / J.Jiang, N. Yang, B. Wang, T. Rabczuk. // Nano Letters. – 2013. – №13.

[14] Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / Steve Plimpton. // Journal of Computational Physics. – 1995. – №117. – C. 1–19.

[15] Müller-Plathe F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity / Florian Müller-Plathe. // The Journal of Chemical Physics. – 1997. – №106. – C. 6082–6085.

[16] Thermal conductivity of strained silicon: Molecular dynamics insight and kinetic theory approach / [V. Kuryliuk, O. Nepochatyi, P. Chantrenne та ін.]. // Journal of Applied Physics. – 2019. – №126.