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

На правах рукопису

Розрахунок коефіцієнта теплопровідності порожнистих нанониток кремнію

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

Кваліфікаційна робота бакалавра
студентки 4 курсу навчання
Юлії ФЕДОСЕНКО

Науковий керівник:
кандидат фізико-математичних наук,
доцент, завідувач кафедри фізики металів
Василь КУРИЛЮК

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №11 від «10» червня 2021р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ – 2021

ВИТЯГ

з протоколу №_____

засідання Екзаменаційної комісії

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

Голова ЕК _____

«____» _____ 2021 р.

АНОТАЦІЯ

Юлія ФЕДОСЕНКО. Розрахунок коефіцієнта теплопровідності порожнистих нанониток кремнію.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2021.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент Василь КУРИЛЮК, завідувач кафедри фізики металів.

Методом молекулярної динаміки розраховано коефіцієнт теплопровідності порожнистих нанониток кремнію. Показано, що теплопровідність порожнистих нанониток зменшується зі збільшенням об’єму порожнини. Встановлено, що в порожнистих нанонитках виникають низькочастотні фононні моди, які мають локалізований характер. Виявлено, що зі збільшенням порожнини в нанонитках зменшується частка кристалічної фази, чим обумовлюються і зменшення їх теплопровідності.

Ключові слова: нанонитка, теплопровідність, метод молекулярної динаміки.

SUMMARY

Yulia Fedosenko. Calculations of the thermal conductivity of hollow-core silicon nanowires.

Bachelor qualification work in the specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of Physics of Metal. – Kyiv. – 2021.

Research supervisor: Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor Vasyl KURYLYUK, Head of the Department of Metal Physics.

The thermal conductivity coefficient of hollow silicon nanowires was calculated by the method of molecular dynamics. It is shown that the thermal

conductivity of hollow nanowires decreases with increasing cavity volume. It is established that low-frequency phonon modes appear in hollow nanowires, which have a localized character. It is found that with the increase of the cavity in the nanowires the share of the crystalline phase decreases, which causes a decrease in their thermal conductivity.
Key words: nanowire, thermal conductivity, molecular dynamics.

ЗМІСТ

ВСТУП 2

І.ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 3

1.1 Теплопровідність, обумовлена атомними коливаннями 3

1.2 Теплопровідність нанониток 6

1.3 Залежність теплопровідності нанониток від їх довжини 7

1.4 Залежність теплопровідності нанониток від їх діаметру 8

1.5 Залежність теплопровідності нанониток від геометрії їх поперечного перерізу 10

ІІ.МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ 12

2.1 Метод нерівноважної молекулярної динаміки для розрахунку теплопровідності нанониток 12

2.2 Потенціал міжатомної взаємодії для моделювання процесів перенесення тепла в кремнієвих та германієвих нанонитках 15

2.3 Особливості роботи з програмним пакетом LAMMPS 16

ІІІ.РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ 19

3.1 Температурна залежність теплопровідності порожнистих нанониток кремнію 19

3.2 Вплив розміру порожнини на теплопровідність порожнистих нанониток кремнію 20

3.3 Густина фононних станів порожнистих нанониток кремнію 21

3.4 Фононний час життя в порожнистих нанонитках кремнію 22

3.5 Структура порожнистих нанониток кремнію з різними розмірами порожнини 24

IV.ВИСНОВКИ 26

V.СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 27

ВСТУП

Напівпровідникові наноструктури, зокрема, нанонитки є важливими матеріалами для елементів наноелектроніки, оптотехніки, фотовольтаїки, термелектрики. В останньому випадку нанонитки демонструють особливі перспективи, оскільки дозволяють суттєво зменшити теплопровідність матеріалу, що є вкрай необхідним для збільшення енергоефективності термоелектричних модулів. Для прикладу, звичайна кремнієва нанонитка має в 100 разів менший коефіцієнт теплопровідності при кімнатній температурі, ніж об'ємний кристал Si. Однак, навіть таке різке зменшення теплопровідності нанониток не є достатнім для виготовлення енергоефективних і відносно дешевих термоелектричних елементів. Тому триває науковий пошук, спрямований на розробку методів і способів подальшого зниження теплопровідності кремнієвих нанониток.

В даній роботі вивчаються можливості зменшення теплопровідності нанониток шляхом використання порожнистих структур. Зокрема, методом молекулярної динаміки досліджуються процеси фононного транспорту в порожнистих кремнієвих нанонитках з різною об'ємною часткою порожнини. Передбачається, що утворення додаткової внутрішньої поверхні зумовлюватиме інтенсифікацію фононного розсіювання з результуючим зниженням теплопровідності матеріалу. Для пояснення отриманих залежностей залучено розрахунки густини коливальних станів і часів життя фононів в порожнистих нанонитках. Отримані результати можуть бути науковим підгрунтям при проектуванні новітніх термоелектричних модулів на основі порожнистих одновимірних наноструктур.

І.ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Теплопровідність, обумовлена атомними коливаннями

В твердих тілах тепло може переноситись за допомогою вільних електронів або атомних коливань. Передача тепла за рахунок атомних коливань реалізується у діелектриках, бо вільні електрони у них відсутні, а в металах ці два механізми діють одночасно. Механізм працює таким чином: при підвищенні температури будь-якої ділянки твердого тіла амплітуда коливань атомів збільшується так, що вони збурюють сусідні атоми, тим самим виводячи їх зі стану рівноваги і те ж саме відбувається з наступними суміжними атомами. Таким чином, атомні коливання переносять кінетичну енергію від більш нагрітої частини тіла до менш нагрітої.

Розглядаючи теплопровідність, потрібно зауважити, що атомні коливання не є гармонічними і їх не можна описати як систему невзаємодіючих пружних хвиль. Адже, якби це було так, то атоми не зазнавали б ніяких енергетичних втрат і коливання розповсюджувались без затухання. Але, через те, що сила взаємодії між атомами нелінійно залежить від їхнього зміщення, ми не отримаємо строго гармонічних коливань у кристалічній гратці, а, отже, теплопровідність буде скінченною.

При розрахунках теплопровідності зазвичай вводять ангармонічний член, який вказує на існування взаємодії між модами коливань [1]. Цю взаємодію розглядають як розсіювання фононів один на одному. Ймовірність розсіювання моди $\left(\overrightarrow{K_1}, \omega_1\right)$, де $\underset{K_1}{\rightarrow}$ – хвильовий вектор, ω_1- частота, залежить від взаємодії трьох мод, якщо при розрахунках потенціальної енергії враховувати ангармонічний член. Процес розсіювання супроводжується знищенням, або народженням нових фононів. Ймовірність таких переходів буде відмінною від нуля за виконання таких умов:

$\bar{h}\omega_1 + \bar{h}\omega_2 = \bar{h}\omega_3$ – закон збереження енергії для трьохфононного процесу.

$\bar{h}\overrightarrow{K_1} + \bar{h}\overrightarrow{K_2} = \bar{h}\overrightarrow{K_3} + \vec{G}$, де $\vec{G} = 2\pi\vec{H}$, $\vec{H} = h\overrightarrow{a^*} + k\overrightarrow{b^*} + l\overrightarrow{c^*}$- вектор оберненої гратки, $\bar{h}\vec{K}$ – квазіімпульс.

Нормальна взаємодія, яка є аналогічною до взаємодії звичайних частинок (N - процес) відбувається при G=0. Але у випадку взаємодії фононів їх кількість не залишається сталою, окрім цього вони втрачають частину імпульсу, що рівна $\vec{G} = 2\pi\vec{H}$, шляхом зіткнення з кристалічною граткою. При G≠0 відбувається процес перекиду (U-процес). Під час обох видів процесів енергія має залишатись незмінною.

Використаємо вираз для коефіцієнта теплопровідності з кінетичної теорії газів, припустивши що можна замінити рух молекул на рух фононів, щоб проаналізувати залежність коефіцієнта теплопровідності від температури:

$$К_{гр} = \frac{1}{3} C_v < v_{зв} >< \lambda_ф >= \frac{1}{3} C_v < v_{зв} >^2 \tau,$$

де C_v – теплоємність одиниці об'єму кристала, що пов'язана з коливаннями гратки; $< v_{зв} >$ – середня швидкість фононів, близька до швидкості звуку в кристалі, яку можна вважати слабко залежною від температури; $< \lambda_ф >$ – середня довжина вільного пробігу фононів, що дорівнює середній відстані, яку вони проходять між двома послідовними актами розсіювання; $\tau =< v_{сер} >/< v_{зв} >$ – ефективний час релаксації ($\tau^{-1} -$ частота зіткнень фононів). В загальному тільки величини C_v і $< \lambda_ф >$ мають вплив на залежність теплопровідності від температури.

Питома теплоємність не залежить від температури, коли вона прямує до граничного значення, що визначається законом Дюлонга-Пті ($3Nk_в$), це відбувається при температурах значно вищих за температуру Дебая (T>>Θ_D). У такому випадку залежність теплопровідності від температури буде визначатись вільним пробігом фононів. При таких температурах кількість фононів доволі велика та змінюється за лінійним законом з температурою, а це означає, що ймовірність появи процесів перекиду з ростом температури

буде збільшуватись, а, отже, довжина вільного пробігу фонона матиме обернено пропорційну залежність від температури: $\lambda_{\text{ф}} \sim \frac{1}{T}$. Тоді при $T >> \Theta_D$: $К_{\text{гр}} \sim \frac{1}{T}$. Якщо понизити температуру ($T < \Theta_D$), то кількість фононів, які будуть брати участь у процесах перекиду зменшиться за експоненціальним законом:

$$< n(\vec{k}, s) >= \frac{1}{e^{\hbar\omega(\vec{k},s)/(K_B T)} - 1} \approx e^{-\Theta_D/T}$$

Отже, ймовірність процесу перекиду зменшується так само, а це призводить до зростання по експоненті довжини вільного пробігу і, відповідно, часу релаксації при зниженні температури:

$$< \lambda_{\text{ф}} > \sim e^{\Theta_D/T}$$

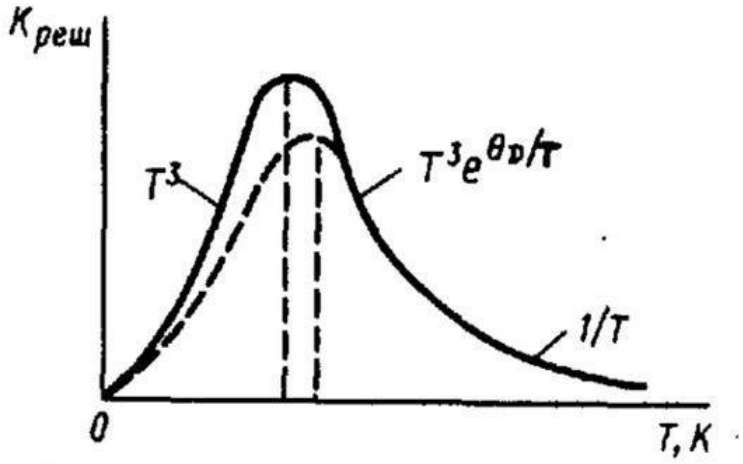

Рис. 1.1 Графік залежності тепропровідності від температури для діелектриків. Крива, позначена пунктиром – теплопровідність зразка меншого розміру для якого максимальне значення досягається за більш високих температур.

Питома температура буде зменшуватись відповідно до закону Дебая як T^3, але за рахунок експоненційно зростаючого члена для $< \lambda_{\text{ф}} >$ теплопровідність буде зростати, отже:

$$К_{\text{гр}} \sim T^3 e^{\Theta_D/T}.$$

При наближенні до абсолютного нуля довжина вільного пробігу буде мати розміри близькі до розмірів зразка і не буде залежати від температури, у зв'язку з тим, що при такій температурі ймовірність процесу перекиду є дуже малою. Коефіцієнт теплопровідності при подальшому зниженні температури буде спадати, як і теплоємність (як T^3).

1.2 Теплопровідність нанониток

Наноматеріали унікальні тим, що їх властивості зовсім несхожі на властивості твердих тіл [2]. Саме тому наноматеріали представляють величезний інтерес для дослідження [3-5] і мають широке поле застосувань в області електроніки, оптоелектроніки та ін. До унікальних властивостей наноматеріалів відноситься теплопровідність – вона не така, як в твердих тілах. Очевидно, що вивчення подібних теплопровідних властивостей складає основу для наступних фундаментальних прикладних напрямків:

Терморегулювання. Контроль теплових потоків [6, 7] є базою при створенні нових термопоглинаючих матеріалів та рідин [10]. Також керування тепловими потоками потрібні і для фононних обчислень [8, 9].

Пошук нових термоелектричних матеріалів, які можна охарактеризувати безрозмірною величиною добротності: $ZT = S^2\sigma T/\kappa$. Тут, S – коефіцієнт Зеєбека, T - температура, σ – електрична провідність, κ – теплопровідність. Очевидно, що низька теплопровідність при великій термоелектричній потужності є бажаною умовою для кращих термоелектричних показників.

Нанонитки мають досить цікаві термоелектричні властивості. Це насамперед висока термоелектрична добротність ZT (в порівнянні з твердими тілами), що пояснюється досить низькою теплопровідністю нанонитки [11]. Наприклад, експерименти Хохбаума показали, що добротність ZT в кремнієвих нанонитках може наближатися до одиниці при кімнатних температурах. Це пояснюється тим, що 100-шарова кремнієва нанонитка має

значно нижчу теплопровідність, ніж звичайний об’ємний кремній, а отже, і прекрасні електричні властивості. Тим не менше, отримані електричні властивості можна оптимізувати ще більше, тому було запропоновано чимало шляхів для подальшого зниження теплопровідності нанониток: внесення домішок для створення центрів розсіяння, дірчаста структура нанониток та поверхнева шорсткість [12].

1.3 Залежність теплопровідності нанониток від їх довжини

Теплопровідність кристалічної гратки матеріалів описується через довжину вільного пробігу фононів. Коли розміри матеріалу наближаються до довжини вільного пробігу фононів, які дають найбільший вклад в перенос тепла, можна спостерігати видиме зниження теплопровідності. Що стосується кремнієвих нанониток, то в літературних дослідженнях залежність теплопровідності від довжини є суперечливою. З молекулярної динаміки було встановлено, що в кремнієвих нанонитках слабка залежність теплопровідності від довжини [13]. А в [14] повідомлялось, що довжина фононів в кремнієвих нанонитках становить близько 5 нм при діаметрі трубки менше, ніж 6,5 нм. З цього випливає, що довжина вільного пробігу фонона в кремнієвій нанонитці набагато коротша, аніж в об’ємному кремнії. Саме в об’ємному кремнії більше половини внеску в теплопровідність дають фонони довжиною більше 1 мкм [15]. В [16] показано за допомогою розрахункових методів нерівноважної молекулярної динаміки, що теплопровідність кремнієвих нанониток та їх довжина мають залежність $\kappa \sim L^{\beta}$ навіть якщо довжина сягає 1,1 мкм, що набагато довше, ніж довжина вільного пробігу фонона. Це вказує на те, що закон Фур'є не справджується для низькомірних матеріалів [17-19] (див. рис. 1.1).

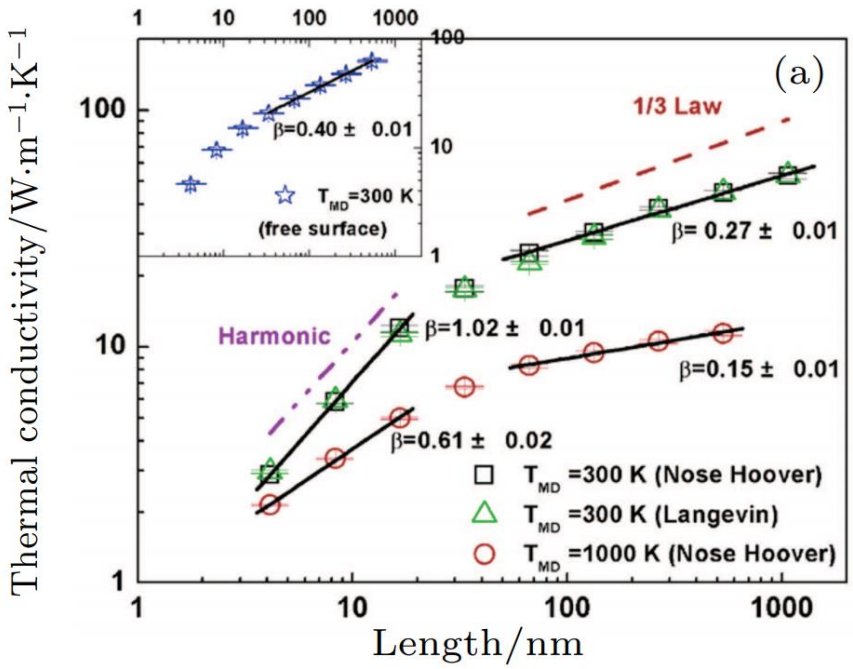

Рис. 1.2. Вплив розміру нанониток на їх теплопровідність. Теплопровідність кремнієвих нанониток при кімнатній температурі в залежності від їх довжини.

1.4 Залежність теплопровідності нанониток від їх діаметру

В одновимірних структурах нанониток ефективна теплопровідність залежить від поверхневого та внутрішнього фонон-фононного розсіювання. Це справедливо як для кремнієвих так і для ряду інших нанониток [18]. Порівняно невеликий поперечний переріз нанониток дає значний внесок в зменшення теплопровідності, бо в такому разі поверхня значно розширюється, що означає більше поверхневе розсіяння [20]. Наприклад, експерименти та теоретичні розрахунки для кремнієвих (Si) та кремній-германієвих (Si/Ge) нанониток підтвердили, що теплопровідність при кімнатній температурі значно залежить від діаметру: чим менший діаметр, тим більше поверхневе розсіяння [21]. Також експериментально було показано, що подібна залежність справджується також і при високих температурах до 700К. При високих температурах теплопровідність гладких кремнієвих нанониток демонструє класичну залежність від діаметру для

діапазону від 40 до 120 нм. Також при підвищенні температури та зменшенні діаметру росте внесок високочастотних фононів (оптичні фонони) [22].

Були також проведені дослідження з ультратонкими нанонитками [23]. Встановлена незвичайна залежність теплопровідності від діаметру: теплопровідність росте зі зменшенням діаметру. Звісно, це вступає в суперечку з класичними представленнями. Наприклад, в [24] за допомогою моделювання виявлено, що теплопровідність зростає із зменшенням діаметру (для діаметрів <1,5 нм). Цей феномен пояснюють ефектом конфайнменту (затримання) фононів в надтонких нанонитках. Схожі результати були отримані за допомогою моделювання Гріна-Кубо для кремнієвих нанониток. В [25] провели детальне дослідження надтонких кремнієвих нанониток за допомогою моделювань Гріна-Кубо при різних потенціалах. На рис. 1.3 показано немонотонну залежність теплопровідності кремнієвих нанониток від діаметру. А при найтонших діаметрах, що можливі для кремнієвих нанониток, досягається надвисокий рівень, який більше ніж на порядок вище, ніж у об'ємних матеріалів.

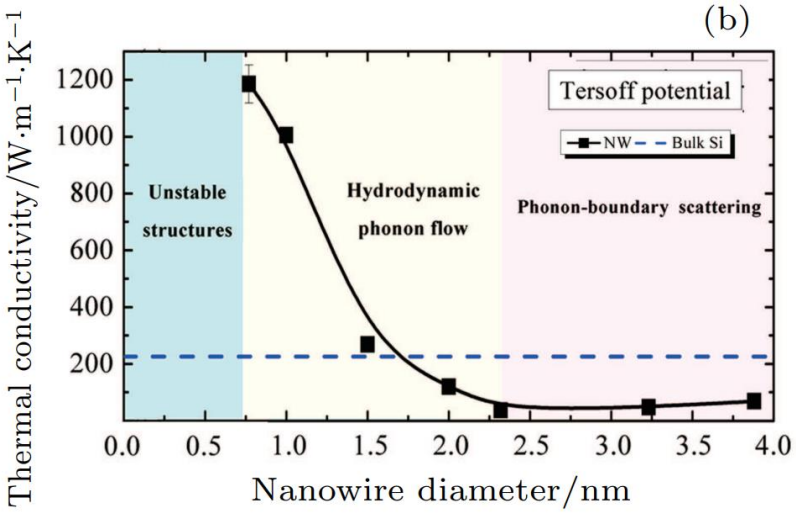

Рис. 1.3. Залежність теплопровідності від діаметру для кремнієвих нанониток, отримана за допомогою моделювань Гріна-Кубо при потенціалі Терсофа

1.5 Залежність теплопровідності нанониток від геометрії їх поперечного перерізу

У нанонитках з різним розміром поперечного перерізу очевидно буде спостерігатися різне поверхневе розсіяння, а відповідно і перенос тепла буде відрізнятися. Більше того, моделювання показали, що теплопровідність кремнієвих нанониток залежить від геометрії поперечного перерізу (Рис. 1.4). Наприклад, трикутний поперечний переріз дає найменшу теплопровідність в порівнянні з іншими варіантами еквівалентної площі перерізу [26]. Цікаво, що теплопровідність поступово зменшується із збільшенням значення поверхні до об'єму (SVR surface volume ratio = S/V). Однак бачимо, що є проста лінійна залежність в деяких межах площі перерізу більше 20 нм^2.

Окрім поверхневого розсіяння фононів, вони також розсіюються і в об'ємі нанонитки. Щоб зменшити перенос тепла, достатньо прибрати хоча б малу частину цього об'єму. Отже, для зменшення теплопровідності було запропоновано створити невеликий отвір в центрі кремнієвої нанонитки таким чином, щоб поперечний переріз мав в центрі дірку. Таким чином ми отримуємо нанотрубку. Виявилось, що порівняно невеликий отвір (лише 1% по відношенню до площі поперечного перерізу) здатен знизити теплопровідність на 35% при кімнатній температурі. Більше того, при однаковій площі поперечного перерізу теплопровідність кремнієвих нанотрубок складає лише 33% від теплопровідності нанониток при кімнатній температурі. Це пояснюється тим, що у нанотрубки значно збільшується поверхня: є внутрішня і зовнішня, тому і центрів розсіяння більше.

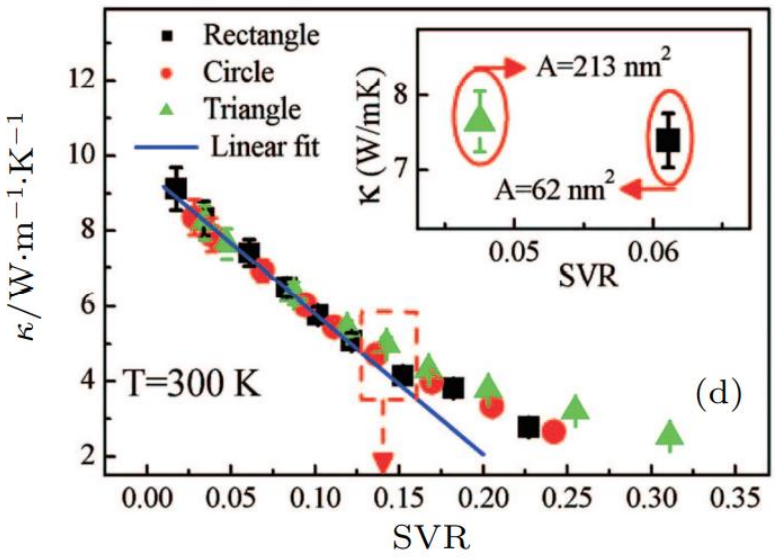

Рис. 1.4. Теплопровідність [100] Si NW в залежності від співвідношення поверхні до об’єму (SVR) для різних геометрій при температурі 300K

ІІ.МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Метод нерівноважної молекулярної динаміки для розрахунку теплопровідності нанониток

У даній роботі для моделювання теплопровідності кремнієвих нанониток використовувався метод Мюллера-Плате, який полягає у здійсненні постійного теплообміну між гарячою та холодною областями нанонитки. «Гаряча» та «холодна» області виникають внаслідок поділу циліндричного об’єкта на поперечні шари, де центральний шар є «гарячим», а крайні, відповідно, - «холодними». Поперечний переріз структури в роботі обмежувався шляхом накладання граничних умов, а бічна поверхня в процесі моделювання залишалась вільною. Щоб змоделювати процеси теплоперенесення був використаний програмний пакет молекулярної динаміки LAMMPS.

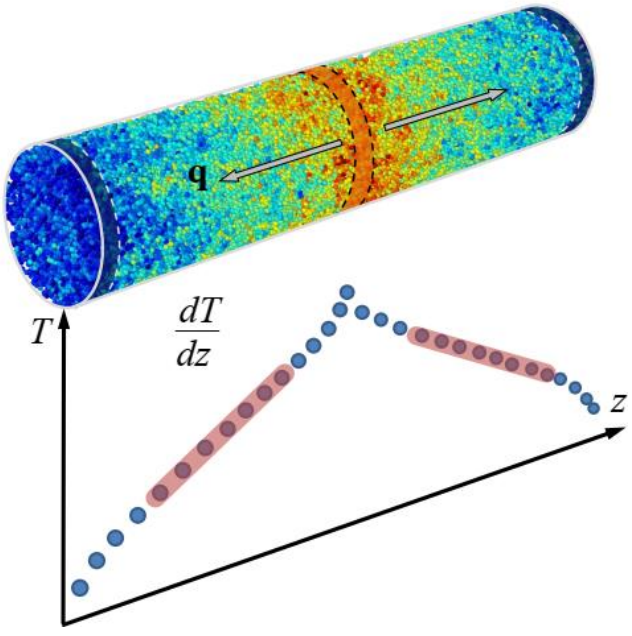

Рис. 2.1 Поділ нанонитки на «гарячу» та «холодну» області внаслідок процесів теплоперенесення.

Температурний градієнт, що виникає внаслідок різниці температур в різних областях досліджуваної структури має вигляд:

$$\triangle T = \frac{\partial T}{\partial x}\overrightarrow{l_x} + \frac{\partial T}{\partial y}\overrightarrow{l_y} + \frac{\partial T}{\partial z}\overrightarrow{l_z}$$

де $\vec{l}_x$,$\vec{l}_y$, $\vec{l}_z$ - одиничні вектори по осям *x, y, z* відповідно.

Тепловий потік:

$$\Phi = \frac{dQ}{d\tau}$$

де *dQ* – кількість теплоти, що проходить через поверхню, *dτ* – час, за який проходить ця кількість теплоти.

Поверхнева густина теплового потоку:

$$q = \frac{d\Phi}{dF}$$

де *dΦ* – тепловий потік, *dF* – площа поверхні, через яку проходить даний потік.

Для визначення коефіцієнту теплопровідності k в області центральних осей нанониток в рамках методу Мюллера-Плате застосовуємо закон Фур'є:

$$k = -\frac{q_z}{\frac{dT}{dz}}$$

де *k* – коефіцієнт теплопровідності, q_z – тепловий потік, *dT/dz* – градієнт температур. В такому випадку за умови відомого значення температурного градієнту і кількості енергії, що була затрачена на цей температурний потік для досліджуваного зразка, можна визначити його теплопровідність.

Коефіцієнт теплопровідності в рамках методу Мюллера-Плата є залежним від розміру комірки кристалічної гратки L_c:

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k} + \frac{\alpha}{L_c}$$

де k_0 – коефіцієнт теплопровідності для комірки досліджуваної структури, розміром L_c, k – коефіцієнт теплопровідності, екстрапольований при $L_c \to \infty$, L_c – розмір комірки, α – коефіцієнт, що не має залежності від розмірів комірки.

Відповідно до методу Мюллера-Плате, в процесі моделювання потоку тепла періодично з «холодного» шару обирається атом з найбільшою швидкістю, а з «гарячого» - з найменшою, що відповідає найбільшій та найменшій кінетичній енергіям. Між вибраними атомами здійснюється штучний обмін значеннями кінетичних енергій, за рахунок чого в нанонитці з'являється потік тепла q_z , величину якого можна розрахувати наступним чином:

$$q_z = \frac{1}{2tS} \sum_{N_{trans}} \frac{1}{2} M (v_c^2 - v_h^2)$$

де t – час, за який здійснюється обмін, S – площа поперечного перерізу структури, M – маса атома.

Внаслідок постійних процесів обміну в «холодній» області кінетична енергія, а за рахунок цього і температура стане нижчою за середнє значення по зразку, а в «гарячій» області – навпаки, температура стане вищою за середнє значення по зразку. Дані області представляють з себе тонкі шари, температуру кожного з яких можна обрахувати за допомогою наступного виразу:

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

де T_i – температура і-го шару, t_{av} – середня температура по зразку, k_B – стала Больцмана.

2.2 Потенціал міжатомної взаємодії для моделювання процесів перенесення тепла в кремнієвих та германієвих нанонитках

Щоб розрахувати теплопровідність методом нерівноважної молекулярної динаміки використовуємо тричастинковий потенціал Терзофа (Tersoff). Для моделювання міжатомної потенціальної енергії існує багато моделей, основною характеристикою яких є подібність до ряду Тейлора по потенціалах n-атомної взаємодії.

$$E = \sum_i V_1(r_i) + \sum_{i<j} V_2(r_i, r_j) + \sum_{i<j<k} V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots$$

Доданок $\sum_i V_i(r_i)$ набуває нульового значення, за умови розгляду виключно міжатомної взаємодії, внаслідок того, що має зв'язок з зовнішньою взаємодією. V_2 – парний потенціал, що не підходить для опису виражено ковалентних систем, призначений для щільно упакованих структур. Структуру алмазу не зможе стабілізувати ніяких парний потенціал, тому додається член тьохатомної взаємодії. Якщо розглянути варіант з додаванням наступних членів – він буде непрактичним, через зменшення швидкості обрахунків. Тричастинковий потенціал Терзофа має наступний вигляд:

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

де $A_{ij}e^{-\lambda_{ij}r_{ij}}$описує взаємодію притягання, $B_{ij}e^{-\mu_{ij}r_{ij}}$ – описує взаємодію відштовхування, b_{ij} – багаточастинковий параметр зв’язку.

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

$$b_{ij} = \frac{1}{(1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{\frac{1}{2n}}}$$

де ζ_{ij} характеризує ефективне координаційне число атомів – кількість найближчих атомів і кут θ_{ijk} між зв’язками *ij* та *ik*:

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp(\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3)$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - cos\theta)}$$

де d – параметр, що характеризує залежність від кута, c – параметр, що характеризує силу кутового ефекту.

2.3 Особливості роботи з програмним пакетом LAMMPS

LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) – програмний пакет молекулярної динаміки. Програму було інстальовано на ОС Linux(Ubuntu) через командну стрічку, окрім цього завантажено бібліотеку MPICH2 для паралельних розрахунків і використання всіх процесорних ядер. Запуск обрахунків у LAMMPS виконувався за допомогою команд у терміналі. Файл зі скриптом для обрахунків розміщувався у папку з програмою і в процесі розрахунку в цій папці з'являлись результати. Шлях для запису результатів також вказувався у командній стрічці.

Для кожного нового радіусу порожнини нанонитки виконувався новий запуск програми. Для зміни радіусу порожнини потрібно було внести зміни в скрипт. Для кожного радіусу було виконано 8 циклів розрахунків для восьми різних температур.

Приклад скрипта для розрахунку теплопровідності нанонитки:

```
variable        cycle loop 8
variable        f2 equal v_cycle+0
variable        seed equal v_cycle*v_cycle*525+v_cycle*67410+495210
variable        nL equal  70
variable        aSi equal 5.432
variable        R_nw equal v_aSi*3
variable        L_nw equal v_aSi*v_nL
variable        R_enw equal v_aSi*0.95
variable        Temperature index   300 400 500 600 700 800 900 1000
variable        dt equal 0.5e-3
```

```
variable        Tdamp equal 100*v_dt
variable        Pdamp equal 1000*v_dt
variable        Nslabs equal v_nL
variable        Nsw equal 1
variable        Nex equal 400
variable        Nrepeat equal 500
variable        Nfreq equal v_Nex*v_Nrepeat
variable        Nequilibr equal 500000
variable        Nswopping equal 50*v_Nfreq
variable        Var equal v_Temperature
 units          metal
dimension       3
boundary        s s p
variable        xlo equal  -v_R_nw
variable        xhi equal   v_R_nw
variable        ylo equal  -v_R_nw
variable        yhi equal   v_R_nw
variable        zlo equal  -v_L_nw/2
variable        zhi equal   v_L_nw/2
variable        xloNW equal  -v_R_nw
variable        xhiNW equal   v_R_nw
variable        yloNW equal  -v_R_nw
variable        yhiNW equal   v_R_nw
variable        zloNW equal  -v_L_nw/2
variable        zhiNW equal   v_L_nw/2
lattice         diamond ${aSi}
region          NanoWire cylinder z 0.0 0.0  ${R_nw}  ${zloNW} ${zhiNW} units
box
region            EmptyNW  cylinder z 0.0 0.0  ${R_enw} ${zloNW} ${zhiNW}
units box
region          Box block ${xlo} ${xhi} ${ylo} ${yhi} ${zlo} ${zhi} units box
create_box      1 Box
create_atoms    1 region NanoWire
delete_atoms    region EmptyNW
mass            1 28.0855
pair_style      tersoff
pair_coeff      * * SiCGe.tersoff Si(D)
neighbor        2.0  bin
neigh_modify      check  yes
timestep        ${dt}
thermo          1000
reset_timestep  0
timestep        ${dt}
velocity        all create ${Temperature} ${seed} rot yes mom yes dist gaussian
```

```
min_style        cg
minimize         1e-18 1e-18 10000 10000
fix              NVT all nvt temp ${Temperature} ${Temperature}  ${Tdamp}
fix              mom all momentum 1 angular rescale
run              ${Nequilibr}
reset_timestep   0
timestep         ${dt}
thermo           ${Nex}
compute          c1 all ke/atom
variable         temper atom c_c1*1.60217e-19/(1.5*1.3806504e-23)
variable         delta equal "lz/v_Nslabs"
compute          c2 all chunk/atom bin/1d z center ${delta}  units box
fix              AVEC  all ave/chunk ${Nex} ${Nrepeat} ${Nfreq} c2 v_temper file
Results/tempprofile.${f2}.dat
fix              TC all thermal/conductivity ${Nex} z ${Nslabs} swap ${Nsw}
variable         step equal step
variable         tc equal f_TC
fix      PRINT all print ${Nfreq} "${step}  ${tc}" append Results/energy.${f2}.dat
run              ${Nswopping}
variable         Lx equal "lx"
variable         Ly equal "ly"
variable         zlo equal "zlo"
variable         zhi equal "zhi"
print     "${Var} ${zlo} ${zhi} ${R_nw} ${R_enw} ${dt} ${Nswopping} z MP"
file Results/data.${f2}.dat screen no
write_data       Results/AtomPositions.${f2}.data
clear
next             cycle
next             Temperature
jump             Thermal_Conductivity_TNW.in
```

ІІІ.РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Температурна залежність теплопровідності порожнистих нанониток кремнію

В даному розділі представлено результати розрахунків температурної залежності коефіцієнта теплопровідності k порожнистих нанониток Si з різними розмірами циліндричної порожнини. Для характеристики розміру порожнини в роботі введено величину η – об'ємна частка порожнини, що визначається як

$$\eta = \frac{V_C}{V_{NW}} = \frac{R_C^2}{R_{NW}^2}, \tag{3.1}$$

де V_C, V_{NW} – об'єми порожнини та нанонитки, відповідно, а R_C, R_{NW} – їхні радіуси. Результати розрахунків залежностей $k(T)$ для нанониток з різною об'ємною часткою порожнини показано на рис.3.1.

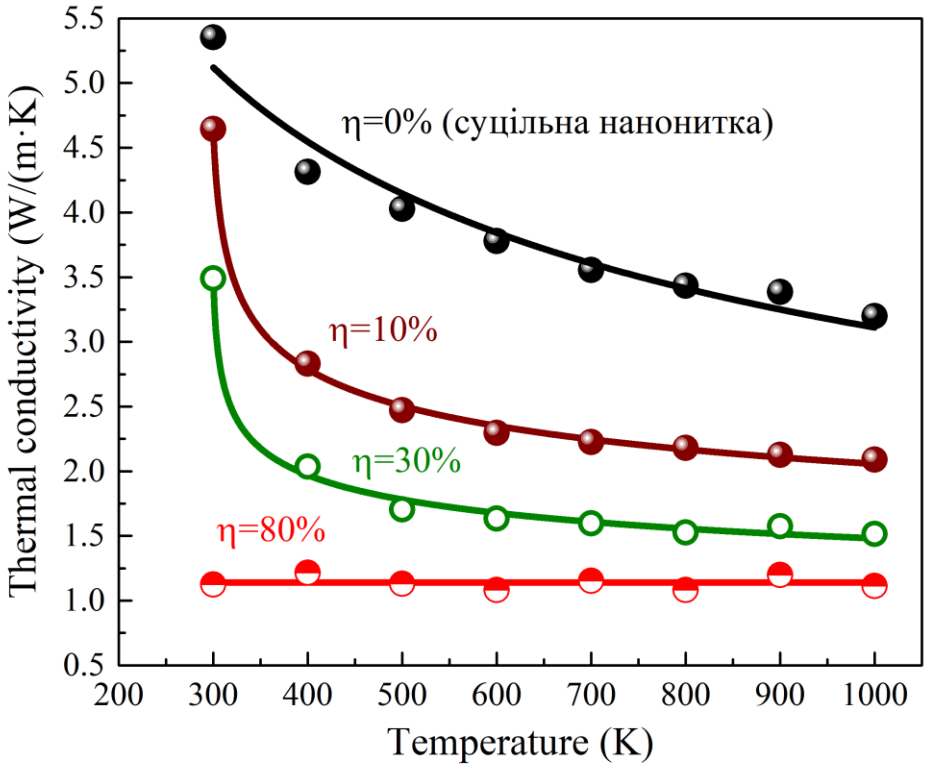

Рис.3.1. Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності k нанониток Si з різною об'ємною часткою порожнини η

Видно, що для суцільної нанонитки (η=0%) коефіцієнт теплопровідності монотонно зменшується із зростанням температури T в усьому інтервалі температур 300÷1000 К. Апроксимація точок на графіку $k(T)$ функцією вигляду $k=A\cdot T^{B}$ дає значення $b=-0.41$. Відомо, що в об'ємних напівпровідниках чи діелектриках залежність $k(T)$ в області достатньо високих температур описується законом $k=A\cdot T^{-1}$ і пояснюється процесами фонон-фононного розсіювання. Отримана нами залежність $k=A\cdot T^{-0.41}$ для суцільної нанонитки вказує на наявність додаткового механізму фононного розсіювання, яким, очевидно, є розсіювання теплових коливань на вільній поверхні нанонитки. В об'ємних кристалах даний механізм не проявляється через відносно невелику частку поверхневих атомів.

При утворенні циліндричної порожнини в нанонитці залежність $k(T)$ також демонструє тенденцію до зменшення теплопровідності з ростом температури. Апроксимація значень $k(T)$, отриманих при розрахунках молекулярною динамікою, залежністю $k=A\cdot T^{B}$ дає наступні величини коефіцієнта B: $B=-0.16$ для нанонитки з часткою порожнини η=10%, $B=-0.15$ для нанонитки з η=30%, $B=-0.14$ для нанонитки з η=50%. Такі зміни в поведінці залежності $k(T)$ можна пояснити збільшенням темпів фононного розсіювання на додатковій поверхні, що утворюється при появі порожнини в нанонитці.

Для нанониток з великими розмірами порожнини (η понад 50%) спостерігається зовсім інша поведінка коефіцієнта теплопровідності при зміні температури. Зокрема, помітним є той факт, що зростання температури в інтервалі 300-1000 К майже не впливає на величину теплопровідності, яку можна вважати константою при даних умовах. Подібна залежність $k(T)$ є притаманною для аморфних твердих тіл і прояв її у випадку порожнистої нанонитки з великою порожниною може свідчити про структурні зміни нанонитки.

3.2 Вплив розміру порожнини на теплопровідність порожнистих нанониток кремнію

На рис.3.2 показано залежності коефіцієнта теплопровідності кремнієвих порожнистих нанониток від об'ємної частки порожнини для трьох температур: 300К, 500 К та 900 К. Видно, що теплопровідність нанониток зменшується з ростом порожнини. Наприклад, при кімнатній температурі теплопровідність нанонитки зменшується майже в 5 разів при збільшенні

об’єму порожнини від η=0% до η=90%. Помітно, що при великих об’ємах порожнини теплопровідність нанониток майже не залежить від температури і складає близько 1.3-1.6 Вт/(м·К). Таке значення коефіцієнта *k* є характерним для аморфного кремнію, що може вказувати і на аморфізацію нанониток з великими порожнинами.

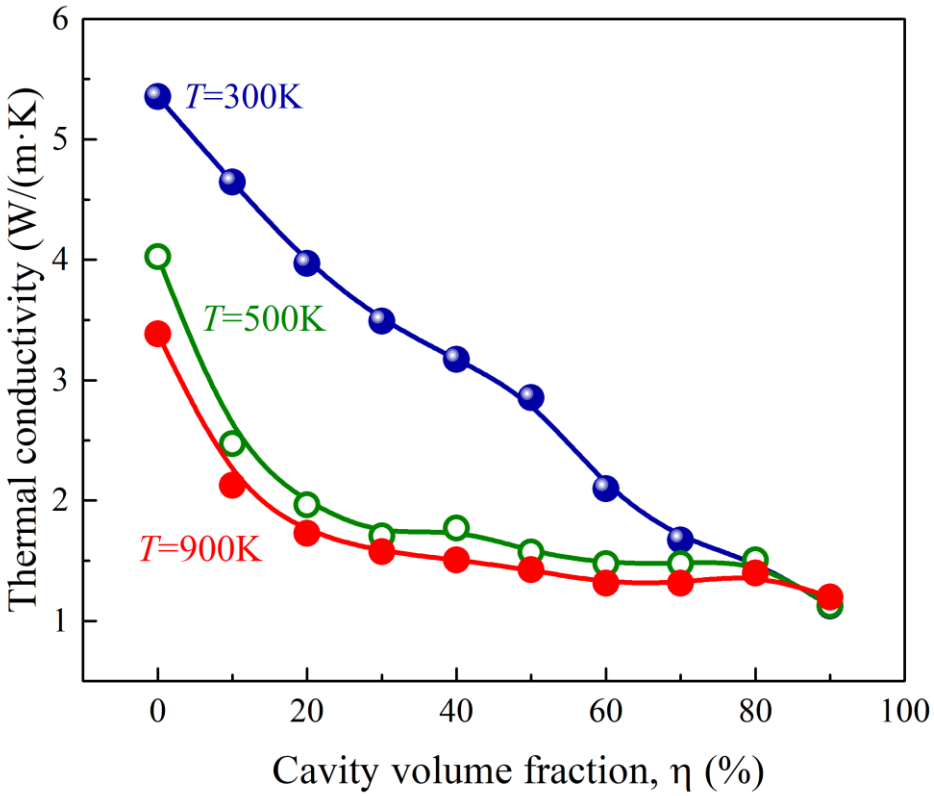

Рис.3.2. Залежності коефіцієнта теплопровідності *k* нанониток Si від об’ємної частки порожнини η при різних температурах

3.3 Густина фононних станів порожнистих нанониток кремнію

З метою аналізу отриманих даних по теплопровідності порожнистих нанониток, були проведені розрахунки густини фононних станів досліджуваних структур. Відповідні залежності показано на рис.3.3. Для суцільної нанонитки проявляються ті ж фононні смуги, що й в об’ємному кремнії: широка смуга з центром поблизу 5 ТГц відповідає поперечним акустичним коливанням, смуга поблизу 10 ТГц – поздовжнім акустичним коливанням, а смуги поблизу 12 і 15 ТГц – відповідно поздовжнім і поперечним оптичним коливанням. Зауважимо, що внесок двох останніх у теплопровідність вкрай малий, тому з подальшого аналізу їх можна виключити.

При появі порожнини в нанонитках відбуваються певні зміни в фононному спектрі: з ростом розмірів порожнини суттєво зменшується інтенсивність смуги поздовжніх акустичних фононів. Одночасно відбувається поява нових коливальних мод в області низьких частот. Крім того, помітно, що смуга поперечних акустичних фононів зсувається в бік менших частот, тобто має місце «пом'якшення» вказаних коливальних мод. Для з'ясування природи таких трансформацій фононного спектру нанониток додатково вивчались часи життя фононів в досліджуваних структурах.

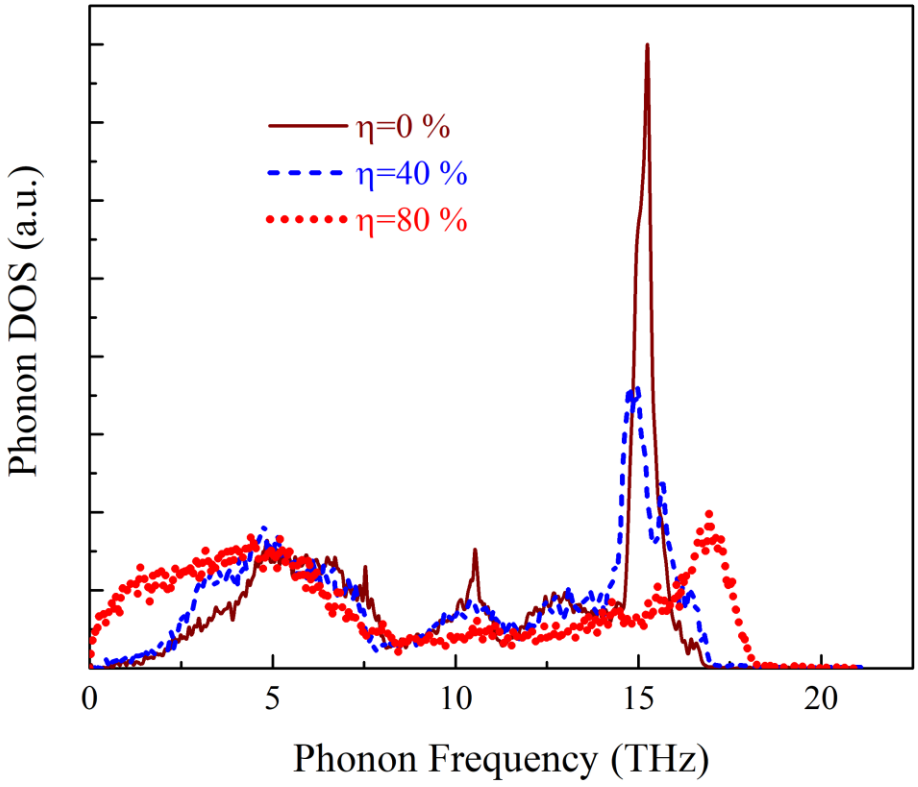

Рис.3.3. Густина фононних станів в порожнистих нанонитках Si з різною об'ємною часткою порожнини η

3.4 Фононний час життя в порожнистих нанонитках кремнію

На рис. 3.4 та рис.3.5 показано розраховані часи життя фононів в об'ємному кремнії, суцільній нанонитці (рис.3.4) та нанонитках з порожнинами (рис.3.5).

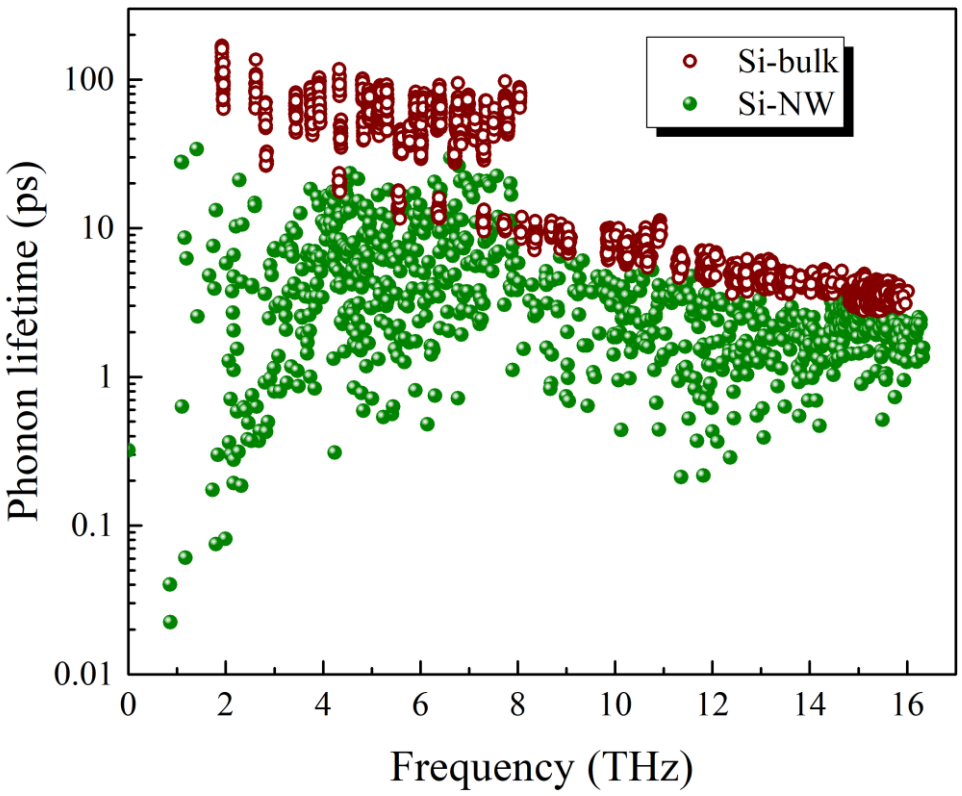

Рис.3.4. Фононні часи життя в об’ємному кремнії та суцільній нанонитці

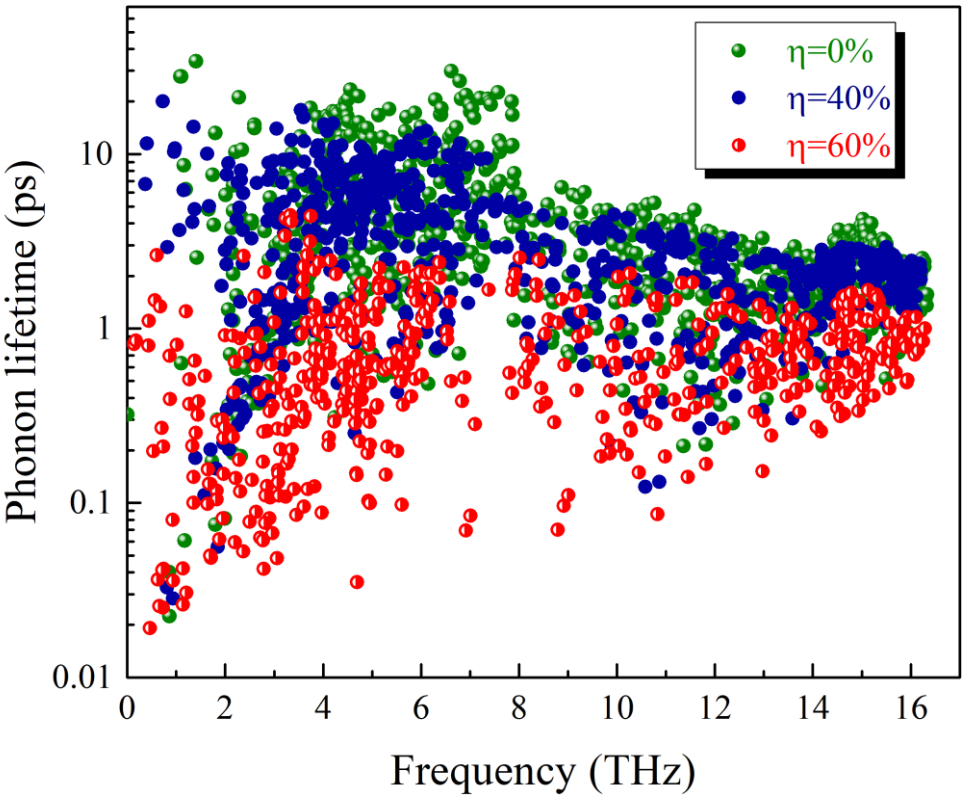

Рис.3.5. Фононні часи життя в суцільній нанонитці кремнію та нанонитках з порожнинами об’ємної частки η=40% та η=60%

Як випливає з аналізу даних на рис.3.4 та рис.3.5, в кремнієвих нанонитках має місце зменшення часу життя фононів в усьому інтервалі частот з максимальним ослабленням фасу життя фононів поперечних акустичних мод. Така зміна часу життя фононів є наслідком різкого збільшення питомої поверхні нанониток у порівнянні з об'ємним кремнієм.

Для порожнистих нанониток характерним є зменшення часів життя фононів зі зростанням об'ємної частки порожнини, що зрозуміло з огляду на збільшення темпів поверхневого розсіювання. В той же час, видно, що смуга низькочастотних коливань, яка проявляється в фононних спектрах порожнистих нанониток (рис.3.3) характеризується найменшими часами життя фононів. Тобто можна стверджувати, що в порожнистих нанонитках з'являються низькочастотна смуга коливань, яка відповідає локалізованим (тобто таким, що не поширюються) фононним модам. Такі коливальні стани не вносять суттєвого внеску в теплопровідність, тому з їх появою можна пов'язати і зменшення теплопровідності нанониток.

3.5 Структура порожнистих нанониток кремнію з різними розмірами порожнини

Для з'ясування причини появи локалізованих фононних мод і, відповідно, зменшення теплопровідності нанониток, нами було проаналізовано структурні зміни порожнистих нанониток при зміні розміру порожнини. Для цього за допомогою засобів пакету OVITO було досліджено локальну кристалічну структуру нанониток і визначено частку атомів, що утворюють решітку типу алмаз (кристалічну фазу), та частку тих атомів, які формують невпорядковану (аморфну структуру). Відповідна залежність показана на рис. 3.6.

Як випливає з наведених на рис.3.6 залежностей, для суцільної нанонитки частка кристалічної фази становить близько 75%, тоді як 25% припадає на невпорядковану структуру, яку формують атоми на вільній поверхні нанонитки. Формування цієї невпорядкованої структури відбувається в процесі термалізації нанонитки при постійних тиску і температурі і пов'язане з реконструкцією поверхні. Зі збільшенням розмірів порожнини має місце зменшення частки кристалічної фази і при розмірах порожнини понад 50% від об'єму нанонитки частка кристалічної фази стає рівною нулю, тобто такі нанонитки мають повністю аморфну структуру.

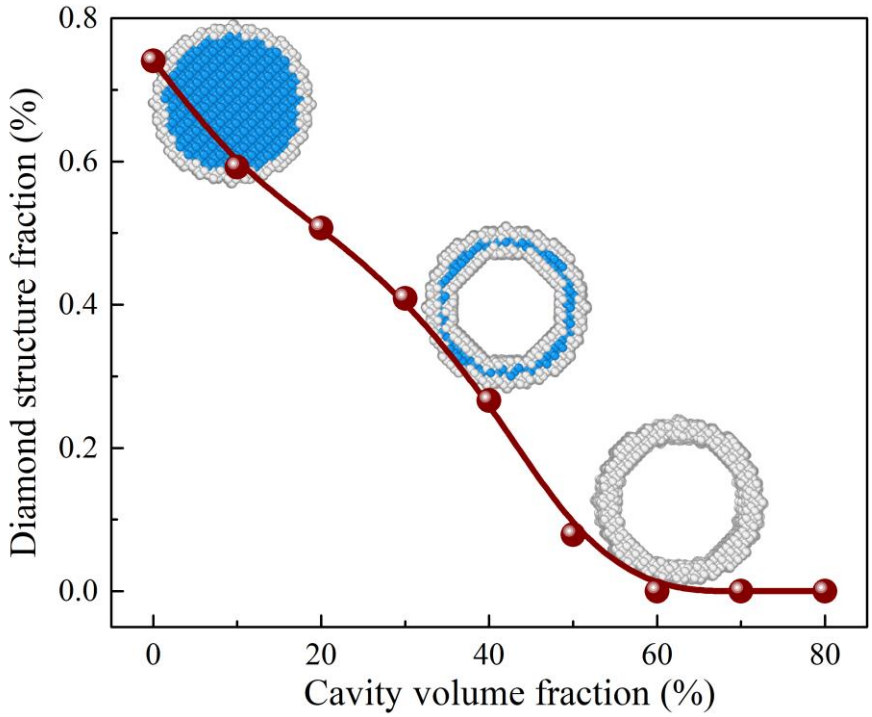

Рис.3.6. Залежність частки кристалічної фази в порожнистих нанонитках кремнію від об’ємної частки порожнини

Зважаючи на цей результат, стає зрозумілим, що зменшення теплопровідності порожнистих нанониток є результатом дії двох факторів:

1) Зростання питомої поверхні нанонитки при збільшенні розмірів порожнини, наслідком чого є збільшення темпів фононного розсіювання на поверхнях;
2) Зменшення частки кристалічної фази в порожнистих нанонитках, результатом чого є поява локалізованих фононних мод, що й зумовлює зменшення теплопровідності нанониток до значень, близьких до теплопровідності амофрних структур.

IV.ВИСНОВКИ

1. Методом молекулярної динаміки розраховано теплопровідність порожнистих нанониток кремнію. Встановлено, що зі збільшенням розмірів порожнини теплопровідність нанониток зменшується, досягаючи значень теплопровідності аморфного кремнію.

2. Виявлено, що збільшення розмірів порожнини спричинює появу низькочастотних фононних мод, які мають локалізований характер.

3. Показано, що зменшення теплопровідності порожнистих нанониток і поява локалізованих фононних мод при збільшенні розмірів порожнини зумовлені збільшенням питомої поверхні нанонитки і зменшенням частки кристалічної фази в нанонитках.

V.СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1] Павлов П.В. Физика твердого тела : учеб. [для студ. высш. учеб. зав.] – 3-е изд. / Павлов П.В., Хохлов А.Ф Москва «Высшая школа» 2000. — 229-235 с.

[2] Zhongwei Zhang Thermal conductivity of nanowires 035101/ Zhang Zhongwei and Chen Jie // Chinese Physics – 2018. — Vol.27.– 0351011 p.

[3] Wang Z. L. Nanowires and Nanobelts: materials properties and devices / Wang Z. L. – Springer Science & Business Media. – 2003. – Vol.1. – 474 p.

[4] Rojo M. M. Review on measurement techniques of transport properties of nanowires / M. M. Rojo, O. C. Calero, A. F. Lopeandia., J. Rodriguez-Viejo, Gonzalez M. // Nanoscale. – 2013. – Vol.5. – 11526-11544 p.

[5] Rodrigues V. Signature of atomic structure in the quantum conductance of gold nanowires / V. Rodrigues, T. Fuhrer, D. Ugarte // Physical Review Letters – 2000. – Vol.85. – 4124-4127 p.

[6] Li N. Colloquium: Phononics: Manipulating heat flow with electronic analogs and beyond / N. Li, J. Ren, L. Wang, G. Zhang, P. Hanggi, B. Li // Reviews of Modern Physics – 2012. – Vol.84. – 1045-1066 p.

[7] Wang H. Experimental study of thermal rectification in suspended monolayer graphene / H. Wang, S. Hu, K. Takahashi, X. Zhang, H. Takamatsu, J. Chen // Nature Communications. – 2017. – Vol.8. – 15843 p.

[8] Wang L. Thermal Logic Gates: Computation with Phonons / L. Wang, B. Li // Physical Review Letters. – 2007. – Vol.99. – 177208 p.

[9] Wang L. L. Thermal Memory: A Storage of Phononic Information / Wang, B. Li // Physical Review Letters. – 2008. – Vol.101. – 267203 p.

[10] Chen J. Strain Engineering of Kapitza Resistance in Few-Layer Graphene / J. Chen, J. H. Walther and P. Koumoutsakos // Nano Letters. – 2014. – Vol.14. – 819-825 p .

[11] Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires / A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado [на ін.] // Nature. – 2008. – Vol.451. – 163-167 p.

[12] Kurosaki K. Enhanced Thermoelectric Properties of Silicon via Nanostructuring / K. Kurosaki, A. Yusufu, Y. Miyazaki, Y. Ohishi, H. Muta S. Yamanaka // Material Transactions. – 2016. – Vol.57. – 1018-1021 p.

[13] Volz S. G. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon nanowires /S. G. Volz, G. Chen // Applied Physics Letters. – 1999. – Vol.75. – 2056-2058 p.

[14] Wang S. C. Thermal conductivity of silicon nanowire by nonequilibrium molecular dynamics simulations / S. C. Wang, X. G. Liang, X. H. Xu, T. Ohara // Journal Applied Physics. – 2009. – Vol.105. – 014316 p.

[15] Reconstructing phonon mean-free-path contributions to thermal conductivity using nanoscale membranes / J. Cuffe, J. K. Eliason, A. A. Maznev [на ін.] // Physics Review – 2015. – Vol.91. – 245423 p.

[16] Yang N. Violation of Fourier's law and anomalous heat diffusion in silicon nanowires / N. Yang, G. Zhang, B. Li // Nano Today – 2010. – Vol.5. – 85-90 p.

[17] Raja S. N. Length Scale of Diffusive Phonon Transport in Suspended Thin Silicon Nanowires / S. N. Raja, R. Rhyner, K. Vuttivorakulchai, M. Luisier, D. Poulikakos // Nano Letters. – 2017. – Vol.17. – 276-283 p.

[18] Phonon surface scattering controlled length dependence of thermal conductivity of silicon nanowires / G. Xie , Y. Guo, B. Li [та ін.] // Physics Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol.15. – 14647-14652 p.

[19] Zhou Y. Record Low Thermal Conductivity of Polycrystalline Si Nanowire: Breaking the Casimir Limit by Severe Suppression of Propagons / Y. Zhou, M. Hu // Nano Letters. – 2016. – Vol.16. – 6178-6187 p.

[20] Thermal conductivity of silicon nanowire arrays with controlled roughness Journal / J. P. Feser, J. S. Sadhu, B. P. Azeredo [на ін.] // Applied Physics. – 2012. – Vol.112. – 114306 p.

[21] Li D. Thermal Conductivity of Individual Silicon Nanowires / D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, A. Majumdar // Applied Physics Letters. – 2003. – Vol.83. – 2934-2936 p.

[22] Thermal Transport in Silicon Nanowires at High Temperature up to 700K / J. Lee, W. Lee, J. Li [та ін.] // Nano Letters. – 2016. – Vol.16. – 4133-4140 p.

[23] Donadio D. Temperature Dependence of the Thermal Conductivity of Thin Silicon Nanowires / D. Donadio, G. Galli // Nano Letters. – 2010. – Vol.10. – 847-851 p.

[24] Ponomareva I. Thermal Conductivity in Thin Silicon Nanowires: Phonon Confinement Effect / I. Ponomareva, D. Srivastava, M. Menon // Nano Letters. – 2007. – Vol.7. – 1155-1159 p.

[25] Zhou Y. Nonmonotonic Diameter Dependence of Thermal Conductivity of Extremely Thin Si Nanowires: Competition between Hydrodynamic Phonon Flow and Boundary Scattering / Y. Zhou, X. Zhang, M. Hu // Nano Letters. – 2017. – Vol.17. – 1269-1276 p.

[26] Chen J. A universal gauge for thermal conductivity of silicon nanowires with different cross sectional geometries / J. Chen, G. Zhang, B. Li // The Journal of Chemical Physics. – 2011. –Vol.135. – 204705 p.