

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

На правах рукопису

**Тепловий транспорт в структурах поруватого кремнію з порами різної
геометрії**

Галузь знань: 10 Природничі науки

Спеціальність: 104 Фізика та астрономія

Освітня програма: Фізика наносистем

Кваліфікаційна робота магістра

студентки 2 року навчання

Катерини ПОПЮК

Науковий керівник:

кандидат фізико-математичних наук,
доцент, доцент кафедри фізики металів
Василь КУРИЛЮК

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №9 від «21» травня 2026 р.

В.о. завідувача
кафедри фізики металів



Михайло СЕМЕНЬКО

Київ – 2026

АНОТАЦІЯ

Катерина ПОПЮК. Тепловий транспорт в структурах поруватого кремнію з порами різної геометрії.

Кваліфікаційна робота магістра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика наносистем». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2026.

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

Методом молекулярної динаміки проведено моделювання теплопровідності одношарового та мультишарового поруватого кремнію. Показано, що іррегулярна морфологія пор знижує теплопровідність сильніше за сферичну через суттєве зменшення часу життя та локалізацію фононів. Виявлено, що створення мультишарових структур із контрастною модуляцією пористості дозволяє ефективно керувати анізотропією теплопереносу.

Ключові слова: поруватий кремній, теплопровідність, мультишарові структури, метод молекулярної динаміки.

SUMMARY

Kateryna POPIUK. Thermal Transport in Porous Silicon Structures with Pores of Different Geometries.

Master's qualification in specialty 104 Physics and astronomy, educational program «Physics of nanosystems». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 20XX.

Research supervisor: Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor Vasyl KURYLIUK, Associate Professor of Metal Physics Department.

Molecular dynamics simulations were performed to study the thermal conductivity of single-layer and multilayer porous silicon. It was shown that irregular pore morphology reduces thermal conductivity more significantly than spherical morphology due to a substantial decrease in the lifetime and localization of phonons. It was found that the creation of multilayer structures with contrasting porosity modulation allows for effective control of heat transfer anisotropy.

Key words: porous silicon, thermal conductivity, multilayer structures, molecular dynamics method.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	5
1.1. Методи отримання поруватого кремнію	5
1.2. Експериментальні дослідження теплопровідності поруватого кремнію ..	6
1.3. Теоретичні підходи до моделювання теплопереносу в пористих матеріалах.....	9
1.4. Особливості теплопереносу в мультишарових поруватих структурах...	13
II. МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ	16
2.1. Метод молекулярної динаміки	16
2.2. Методика розрахунку коефіцієнта участі фононів та часу життя коливальних мод.....	18
2.3. Створення структури	21
2.4. Опис скрипта	23
III. РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ.....	29
3.1. Аналіз залежності коефіцієнта теплопровідності поруватого кремнію від ступеня поруватості та морфології пор.	29
3.2. Час життя коливальних мод у структурах пористого кремнію.....	33
3.3. Коефіцієнт участі фононів для структур пористого кремнію з порами різної морфології.	37
3.4. Особливості теплового транспорту у мультишарових структурах пористого кремнію.....	40
ВИСНОВКИ	44
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	46

ВСТУП

Мініатюризація пристроїв, що спостерігається протягом останніх десятиліть, призводить до суттєвого зростання щільності мікросхем. З урахуванням збільшення потужності компонентів, це призводить до серйозного нагріву пристроїв. Наслідком цього є поява на них гарячих точок, що вимагають ретельного теплового менеджменту. Реалізація ефективних термоелектричних пристроїв, що працюватимуть як теплові ізолятори, або навіть як генератори енергії з відпрацьованого тепла, може бути досягнута з використанням наноструктур. Для них, зокрема, важливою є висока ефективність розсіювання фононів, що призведе до зменшення теплопровідності. Тому розуміння теплового транспорту в наномасштабі є критично важливим питанням для досягнення оптимальної продуктивності та надійності сучасних фотонних, електронних, оптоелектронних пристроїв та систем.

Предметом інтенсивних досліджень в цій галузі є, зокрема, багат шарові наноструктури на основі поруватого кремнію. У них керування теплопровідністю відбувається за рахунок двох речей. З одного боку, для поруватого кремнію, як і для будь якого наноструктурованого матеріалу, теплопередача визначається розподілом середніх довжин вільного пробігу носіїв заряду та дисперсією енергії в матеріалі, розмірами структури та відстанню, на яку поширюється тепло. Важливу роль відіграє також співвідношення поверхні до об'єму. З іншого ж боку, у випадку саме багат шарових структур, велика кількість границь між різними матеріалами відіграє вирішальну роль у зниженні теплопровідності.

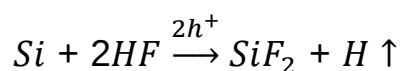
У цій роботі за допомогою методу молекулярної динаміки розглянуто особливості теплопереносу у багат шарових структурах на основі поруватого кремнію, для пор різної морфології і об'єму. Отримані розрахункові дані порівняно із оцінками, зробленими на основі теоретичних моделей, і експериментальними даними.

I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Методи отримання поруватого кремнію

Основним методом отримання зразків поруватого кремнію для експериментальних досліджень є електрохімічне анодне травлення монокристалічних кремнієвих пластин [1]. Процес відбувається у тефлонових комірках, де кремнієва пластина виступає анодом. Катодом найчастіше слугує платиновий або вольфрамовий електрод. Як електроліт використовують суміш плавикової кислоти та етанолу [2].

Головна суть електрохімічного травлення полягає у тому, що під дією електричного струму може відбуватись розрив зв'язків кремнію поблизу поверхні і утворення нових зв'язків із компонентами плавикової кислоти.



Внаслідок цієї реакції утворюється сполука біфториду кремнію, що в подальшому окислюється до двоокису кремнію, після чого відбувається його розчинення в HF.

Можна виділити два основних етапи росту пор, що відбуваються у такому випадку:

1. Зародження пор: на поверхні монокристалічного кремнію виникають ділянки більш інтенсивного травлення;
2. Ріст пор: розчинення кремнію, що відбувається переважно вглиб. Варто зазначити, що в кремнії зростання пор відбувається в основному в напрямку (100), навіть якщо орієнтація кристаліту при травленні є іншою. На бічних стінках пор утворюються тонкі відгалуження, і пори набувають дендритоподібної форми.

Ключовою перевагою цього методу є можливість точного контролю морфології: змінюючи густину струму та час травлення, можна варіювати загальну пористість і розмір пор. Окрім цього, саме шляхом періодичної

модуляції струму створюють багатошарові структури з шарами різної пористості [1]. Такий підхід дозволяє створювати ламінарні структури з дуже чітким шаром переходу і доволі точно контролювати параметри шарів. Саме цим методом найчастіше створюють фотонні кристали.

Поширеними методами для створення поруватого кремнію є також метод хімічного травлення (в рідині, паровій фазі), фотохімічного травлення, метал-стимульованого хімічного травлення.

Для досліджень теплопровідності часто потрібні вільновисячі плівки (мембрани) без впливу підкладки [3]; їх отримують шляхом різкого підвищення густини струму на фінальній стадії, що переводить процес у режим електрополірування та відділяє поруватий шар від кристалічної основи [4] (метод lift-off).

Різні методи утворення поруватого кремнію дозволяють отримувати різні конфігурації вихідної структури, а також – варіювати розміри пор, які класифікують як:

1. Мікропори (діаметр пори < 5 нм)
2. Мезопори (5-50 нм)
3. Макропори (> 50 нм)

1.2. Експериментальні дослідження теплопровідності поруватого кремнію

Результати експериментів, отримані за допомогою різних методів, показали, що теплопровідність поруватого кремнію значно знижується порівняно із об'ємним матеріалом. Визначальними факторами, що впливають на теплопровідність поруватого кремнію, є пористість, розмір пор і питома поверхня [5]. Пориста структура спричиняє більше випадків розсіювання носіїв тепла, що вважається одним із основних фізичних механізмів, відповідальних за зниження теплопровідності [6].

Існує декілька основних методів вимірювання теплопровідності поруватого кремнію. Вони включають в себе безконтактні оптичні методи – такі як, наприклад, раманівська спектроскопія; також методи, основані на тимчасовому нагріванні лазерним імпульсом. Найбільш поширеними методами при цьому є 3ω -метод і фотоакустичний метод.

3ω -метод є вкрай розповсюдженим, оскільки це прямий електричний метод. Для вимірювань цим способом на поверхню зразка наноситься тонка металева смужка, яка виконує функцію і нагрівача, і датчика температури одночасно. Струм, що подається на смужку, модулюється за законом косинусу із частотою ω . Такі коливання струму спричиняють відповідний нагрів смужки, що дозволяє розглядати її як джерело тепла, потужність якого буде пропорційною до косинусу із аргументом 2ω . Отже, якщо опір нагрівача лінійно залежить від температури, то стаціонарні гармонічні коливання на нагрівачі зумовлюють гармонічні коливання опору, що відбуватимуться також із частотою 2ω . В такому випадку, згідно закону Ома, падіння напруги на нагрівачі визначатиметься як функція від косинуса із аргументом 3ω . Складові напруги 3ω , що знаходяться в фазі та поза фазою, можна виявити за допомогою фазового підсилювача та використовувати для розрахунку відповідних коливань температури. Залежне від частоти підвищення температури на нагрівачі отримують шляхом зміни частоти модуляції прикладеного струму. Розглядаючи поширення тепла в зразку як радіальний потік і знаючи глибину проникнення теплоти в зразок, можемо визначити теплопровідність зразка як функцію від потужності джерела, частоти зміни струму і геометричних параметрів нагрівача (таких як його товщина, довжина тощо) [7].

3ω -метод є поширеним, адже він нескладний для реалізації і аналізу, нечутливий до похибок, пов'язаних із випромінюванням чорного тіла, і має суттєво менший тривалий час досягнення рівноваги, аніж характерний для інших традиційних методів, – до кількох періодів коливань температури

металевого нагрівача.

Для фотоакустичного метода, часто використовуються стандартні газомікрофонні камери. На поверхню зразка подається модульований тепловий сигнал – найчастіше використовується імпульсне лазерне нагрівання. Нагрівання поверхні зразка спричиняє проникнення теплоти в глибину, що призводить до локального розширення зразка. Відбуваються періодичні коливання кристалічної ґратки, що по своїй суті є акустичними коливаннями. Реєструючи за допомогою мікрофона амплітуду цих коливань і знаючи вихідні параметри лазера, можна визначити багато властивостей досліджуваного зразка і, зокрема, теплопровідність.

Перевагами цього методу є простота реалізації та обробки отриманого сигналу. Також цей метод є безконтактним – а отже, відносно не руйнівним. Немає необхідності наносити щось на поверхню зразка, а потім видаляти – можна безконтактно дослідити конкретний зразок, не пошкодивши його.

Важливими є дослідження, спрямовані не лише на вимірювання теплопровідності безпосередньо поруватого кремнію, а також ті, що визначають параметри різноманітних структур, створених на основі поруватого кремнію.

Наприклад, останні дослідження виявили аномальну анізотропію в мембранах поруватого кремнію. Всупереч очікуванням, теплопровідність у напрямку, перпендикулярному до площини мембрани (cross-plane), є нижчою ($0.63\text{--}1.68 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$), ніж у площині мембрани (in-plane, $0.97\text{--}4.47 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$). Це явище пов'язують із наявністю густої мережі бічних відгалужень (дендритів) на стінках основних пор, які ефективно розсіюють фонони під час їхнього руху впоперек структури [4]. На Рисунку 1.1 представлено результати вимірювання теплопровідності мембран поруватого кремнію різної поруватості у різних напрямках.

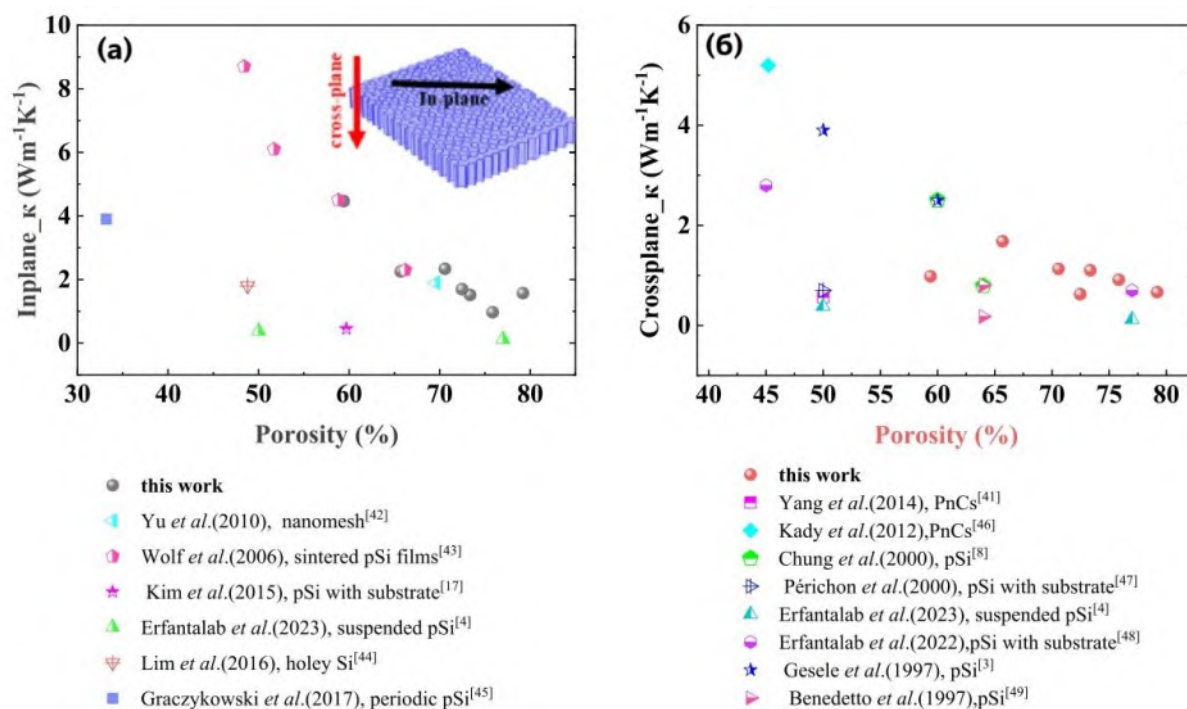


Рис. 1.1. Теплопровідність мембрани поруватого кремнію у поперечному (а) і поздовжньому (б) напрямках. Адаптовано з роботи [4].

Часто розглядають також модифіковану структуру поруватого кремнію. Так, наприклад, термічна обробка (спікання) призводить до реструктуризації пор та збільшення розмірів кристалітів [2], що підвищує теплопровідність порівняно зі свіжовиготовленими зразками, однак вона все ще залишається значно нижчою за значення для об'ємного кремнію [3]. У свою чергу, опромінення важкими іонами призводить до аморфізації скелета початкової структури, що знижує теплопровідність ще в 3 рази порівняно з кристалічним аналогом, досягаючи значень близько $0.3 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ [8].

1.3. Теоретичні підходи до моделювання теплопереносу в пористих матеріалах

Добре відомо, що теплопровідність поруватого кремнію є меншою за теплопровідність об'ємного матеріалу [9,5]. Це зумовлено кількома факторами:

1. Безпосередньо видалення частини матеріалу призводить до зменшення

кількості носіїв енергії на одиницю об'єму.

2. Розсіювання фононів на границі розділу об'ємного матеріалу і середовища всередині пори.

3. Зменшення середньої довжини вільного пробігу фононів за рахунок зменшення лінійних розмірів структурних частин, що складають систему.

Загальна поруватість матеріалу і об'єм пор визначає, який із цих двох механізмів буде домінуючим. Для пор великого радіусу переважаючим є перший механізм, у той час як зменшення розміру пор при збереженні загального об'єму пористості призводить до збільшення питомої поверхні, на якій відбувається розсіювання фононів. У такому випадку, другий механізм буде домінуючим [10].

З точки зору моделювання, три основних методи використовуються для вивчення теплового транспорту поруватих систем. Одним із них є метод нерівноважної молекулярної динаміки. У таких симуляціях теплопровідність системи пов'язують із величиною теплового потоку, що проходить через неї. Взаємозв'язок між ними описують за допомогою закону Фур'є [11]:

$$j_r = \sum \lambda_r \frac{\partial T}{\partial r}$$

де j_r і $\frac{\partial T}{\partial r}$ – тепловий потім і градієнт температури в напрямку r відповідно, λ_r – коефіцієнт теплопровідності в напрямку r .

Для проведення моделювання методом нерівноважної молекулярної динаміки, систему спочатку приводять до рівноваги в ансамблі з фіксованою кількістю атомів, постійним об'ємом і постійною температурою (NVT), щоб забезпечити досягнення системою стану теплової рівноваги. Потім до системи застосовують ансамбль з постійним об'ємом і енергією (NVE) [11].

Для проведення розрахунків, після цього в системі порушується рівновага шляхом теплового обміну між різними шарами. У процесі моніторингу релаксації системи реєструються числові значення величини теплового потоку

і температурного градієнту, що дозволяють в подальшому визначити коефіцієнт теплопровідності в заданому напрямку.

Другим методом, що дозволяє розрахунковим чином досліджувати процеси теплопереносу в системах поруватого кремнію, є моделювання методом скінченних елементів. За своєю суттю, він є подібним до експериментального 3ω -метода. У цьому методі ми розглядаємо залежне від часу тривимірне рівняння теплопровідності, а потужність випромінювання нагрівачем обчислюється для кожної температури за рівнянням:

$$P(t) = \frac{1}{2} I_{ho}^2 R_{ho} (1 + \cos(2\omega t))$$

При цьому, для кожної температури моделювання може проводитись для двох частот, після чого обчислюватись середні значення. Завдяки такому підходу можуть бути враховані як товщина нагрівача, так і його скінченна товщина [7].

Окрім методу нерівноважної молекулярної динаміки, для розрахункового опису залежності теплопровідності поруватих систем широко застосовується також модель Мінніча і Чена [12-14]. Згідно неї, ефективна теплопровідність системи представляється у вигляді добутку:

$$\lambda = \lambda_{mn} F,$$

де λ_{mn} – теплопровідність нанопористої матриці, яка зменшується порівняно з об'ємною через розсіяння фононів на межах розділу фаз, що призводить до скорочення їхньої середньої довжини вільного пробігу; F – коефіцієнт, що описує зменшення теплопровідності внаслідок зменшення частки об'ємного матеріалу, і для системи зі сферичними порами визначається як [15]:

$$F = \frac{2 - 2P}{2 + P}$$

Де P – пористість системи.

Мінніч і Чен запропонували підхід до оцінки теплопровідності матриці

λ_{mn} на основі кінетичної теорії:

$$\lambda_{mn} = \frac{1}{3} C_h v_h \frac{1}{\frac{1}{\Lambda_h} + \frac{\Phi}{4}}$$

де C_h — об'ємна теплоємність, v_h — середня швидкість фононів, Λ_h — середня довжина вільного пробігу в матеріалі матриці, а Φ — питома поверхня пори ($\Phi = \frac{A_{por}}{V_{box}}$, де A_{por} — площа поверхні пор, V_{box} — об'єм області моделювання).

Варто зазначити, що остання формула спирається на спрощене припущення про те, що поперечний переріз розсіювання фононів еквівалентний розсіюванню на краю твердої сфери. Ця ідеалізація стає обмеженням моделі — особливо, коли йдеться про наносистеми з високою густиною міжфазних меж і малими радіусами пор, де явище багаторазового розсіювання є суттєвим.

Нарешті, важливим методом для моделювання систем поруватого кремнію, є метод рівноважної молекулярної динаміки. На відміну від методу нерівноважної молекулярної динаміки, він не передбачає штучного створення будь-яких градієнтів і потоків в системі. Розглядаються флуктуації (зокрема — теплового потоку), що локально виникають в рівноважних системах. Це дозволяє уникнути помилкових розрахунків, пов'язаних із крайовими ефектами, що виникають у нерівноважних системах, а також вимірювати необхідні величини в декількох напрямках одночасно. В якості ж недоліків цього методу необхідно зазначити, по-перше, невідомий час обрізання автокореляційної функції (занадто великий значно збільшує час симуляції, а занадто малий може призвести до втрати довгохвильових фононів). А по-друге, чутливість до потенціалу і детальні локальні розрахунки, що суттєво збільшує час симуляції порівняно із методом нерівноважної молекулярної динаміки.

1.4. Особливості теплопереносу в мультишарових поруватих структурах

Багатошарові структури поруватого кремнію, що складаються з періодичних шарів різної пористості, представляють особливий клас наноматеріалів. На відміну від тонких плівок, тепловий транспорт у таких системах залежить не лише від розмірів та морфології пор, а й від взаємодії фононів із численними внутрішніми границями поділу.

Визначною особливістю багатошарових структур є те, що їхня експериментальна теплопровідність виявляється значно нижчою за ефективну теплопровідність, розраховану за класичною моделлю електротеплової аналогії (послідовне з'єднання термічних опорів). Таке зниження теплопровідності обумовлене наявністю термічного опору на межі розподілу між шарами з різною поруватістю. Причиною його появи є акустична неузгодженість між шарами, що спричиняє відбивання фононів на інтерфейсах [16]. У такому випадку, величина внутрішнього теплового опору, що виникає між шарами різної поруватості, може бути оцінена для двошарової системи як [17]:

$$R = \frac{1}{2} \left(\frac{l_1}{k_1} + \frac{l_2}{k_2} - \frac{l_1 + l_2}{k_{eff}} \right)$$

де l_1 і l_2 – товщини першого і другого шарів відповідно, k_1 і k_2 – їх теплопровідності, а k_{eff} – ефективна теплопровідність системи. Значення цієї величини, яких вона може набувати для реальних зразків, наведено в Таблиці 1.1.

Таблиця 1.1. Значення міжфазного теплового опору, розраховані для різних зразків двошарового поруватого кремнію. Вимірювання проводились фотоакустичним методом. Адаптовано з роботи [17].

№	Теплопровідність, W/(m·K)	R, 10 ⁻⁷ m ² K/W
1	0.8±0.1	0.73±0.08

2	0.65 ± 0.08	1.0 ± 0.1
3	0.40 ± 0.05	2.66 ± 0.12

При моделюванні та розрахунках теплопровідності через температуропровідність часто припускають, що питома теплоємність поруватого кремнію є сталою, рівною значенню для об'ємного кремнію. Однак, дослідження показують, що це припущення є помилковим для матеріалів з високим ступенем поруватості. Встановлено, що при збільшенні пористості питома теплоємність наноструктурованих плівок суттєво зростає. Це пов'язано з ефектами, що виникають на поверхні пор, та зміною фононного спектру в нанокристалітах, розмір яких сумірний з довжиною вільного пробігу фононів [18].

У контексті фононних кристалів, якими фактично є періодична структура з кремнію різної поруватості, тепловий транспорт за кімнатної температури переважно залишається некогерентним. При цьому основним механізмом зниження теплопровідності є дифузне розсіювання фононів на численних інтерфейсах та межах пор, що суттєво зменшує середню довжину вільного пробігу фононів [19,20].

У режимі когерентного теплового транспорту тепловий транспорт розглядається на основі хвильової природи теплових фононів. Втім, хвильові ефекти (наприклад, фононні заборонені зони) можуть проявлятися лише при дуже малих періодах структури (порядку нанометрів) та низьких температурах, коли довжина когерентності фононів перевищує період надгратки та шорсткість інтерфейсів [20].

Результати вимірювань теплопровідності багат шарових структур поруватого кремнію фотоакустичним методом, підтверджують, що теплопровідність таких структур є меншою, ніж для моношарів поруватого силікону, що відповідає такому самому ступеню поруватості [1]. Відповідні результати наведено у Таблиці 1.2.

Таблиця 1.2. Значення теплопровідності, виміряної поперек шарів, для зразків мультишарового поруватого кремнію, і її порівняння із значенням теплопровідності моношару кремнію усередненої поруватості. Адаптовано з роботи [1].

Зразок	p1, %	p2, %	Поруватість системи, %	Кількість періодів	Тепло- провідність, W/(m·K)	Теплопровідність моношару кремнію такої ж пористості, W/(m·K)
1	~60	~40	~50	83	0.75±0.1	4±0.2 [21]
2	~70	~50	~60	83	0.5±0.05	1±0.2 [4]
3	~60	~40	~50	166	1±0.2	4±0.2 [21]
4	~70	~50	~60	166	0.55±0.05	1±0.2 [4]

Такі результати свідчать про наявність теплового опору на межі розділу між шарами поруватого кремнію з різною пористістю в багатошаровій структурі [1].

Отже, бачимо, що теплопровідність багатошарових структур поруватого кремнію є складною функцією морфології, пористості пор, якості інтерфейсів. Вона не може бути описана як проста сума властивостей окремих шарів через значний вплив міжфазного теплового опору. Тому вкрай важливими є дослідження, спрямовані на більш ретельне вивчення особливостей теплового транспорту багатошарових структур і характеристик отриманого матеріалу в залежності від його поруватості, морфології і розміру пор тощо. Подальші розрахунки спрямовані на визначення основних властивостей структур на основі багатьох шарів поруватого кремнію, зокрема – їх теплопровідності у різних напрямках.

II. МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

2.1. Метод молекулярної динаміки

У цій роботі для дослідження властивостей теплового транспорту у поруватому кремнії використовували метод молекулярної динаміки. Цей метод дозволяє безпосередньо спостерігати за еволюцією системи в часі та розраховувати кінетичні коефіцієнти, враховуючи складну морфологію пор та ефекти на межах поділу. Використовуючи цей метод, вдається отримати дані, які є складними або неможливими для прямого експериментального дослідження, особливо – для матеріалів із сильною структурною неоднорідністю.

Проводили моделювання за допомогою відкритого програмного пакету LAMMPS. У ньому можна створювати складні геометричні конфігурації – такі, як, наприклад, пори різного об'єму і морфології. Також, LAMMPS забезпечує витримку системи в NPT- і NVT-ансамблях, що є критично важливим для релаксації при дослідженні даних структур [22].

Для розрахунку коефіцієнта теплопровідності використовували формалізм Гріна-Кубо [10]. Суть методу полягає в тому, що навіть у стані теплової рівноваги (без накладання зовнішнього градієнта температури) у системі виникають миттєві локальні флуктуації теплового потоку. Коефіцієнт теплопровідності визначається як інтеграл від автокореляційної функції теплового потоку:

$$\lambda = \frac{1}{3Vk_B T} \int_0^{t_c} dt \langle J(0)J(t) \rangle_{t_s},$$

де $J(t)$ – вектор теплового потоку (обраховується програмно на основі параметрів певної частинки в заданий момент часу – таких як радіус-вектор, швидкість, сила, що діє з боку інших частинок тощо), t_c – скінченний час кореляції, для якого виконуємо інтегрування, t_s – час, за який «набирається»

автокореляційна функція для усереднення.

Для оцінки моделі Мінніча і Чена [10] щодо теплового переносу в композитних середовищах ми використовували підхід кінетичної теорії [23]. У рамках цієї моделі, теплоперенос розглядається як потік «фононного газу». У такому випадку теплопровідність залежить від швидкості фононів, густини фононних станів, а також частоти і характеру розсіювання фононів (зокрема, на межах пор – це дає нам змогу враховувати наявність пор різної морфології). Тоді теплопровідність нанопористої матриці буде результатом суми внесків усіх мод коливань фононів по об'єму кристала, і її можна представити наступним чином:

$$\lambda_{nm} = 6 \frac{k_B}{3 \frac{a^3}{4}} \int_0^\infty d\omega C_V(\omega) D(\omega) \sum_p \xi(\omega, p) v^2(\omega, p) \tau(\omega, p) ,$$

де ω і p – частота і поляризація фонона, відповідно, $C_V(\omega)$ – теплоємність, що припадає на одну коливальну моду на одиницю об'єму, $v(\omega, p)$ – групова швидкість фононів, $D(\omega)$ – фононна густина станів, $\tau(\omega, p)$ – час релаксації фононів відповідно до розсіювання, $\xi(\omega, p)$ – коефіцієнт, що враховує вплив різних поляризацій на фононну густину станів.

Для того, щоб за допомогою методу молекулярної динаміки отримати коректний результат, надзвичайно важливо правильно обрати міжатомний потенціал взаємодії, що підходить до даної симуляції. Для систем на основі кремнію найчастіше використовуються потенціали Терзоффа, Стілінджера-Вебера та CLAYFF. Терзофф є поширеним вибором при розгляді систем, що містять карбоновмісні включення, такі як графен, карбонові нанотрубки тощо. CLAYFF застосовується, коли поверхня досліджуваного матеріалу пасивована гідроксильними групами, і особливо поширеним є для розрахунків, що виконуються для діоксиду кремнію [6]. У даній роботі вибір було зроблено на користь потенціалу Стілінджера-Вебера. Це зумовлено його здатністю точніше

відображати дисперсійний фононний спектр та пружні властивості кристалічного кремнію, що є визначальним для коректного розрахунку коефіцієнта теплопровідності в рамках формалізму Гріна-Кубо.

2.2. Методика розрахунку коефіцієнта участі фононів та часу життя коливальних мод

Для аналізу характеру поширення коливальних мод у досліджуваній системі було введено такий безрозмірний параметр, як коефіцієнт участі фононів PR_l . Він дозволяє кількісно оцінити ступінь просторової локалізації кожного окремого коливання l , і визначається за формулою:

$$PR_l = \frac{1}{N \sum_{i=1}^N (\sum_{\alpha} \varepsilon_{i\alpha,l}^* \varepsilon_{i\alpha,l})^2}$$

де N – повна кількість атомів у розрахунковій комірці, $\varepsilon_{i\alpha,l}$ – складова власного вектора, що відповідає коливальній моді з індексом l [24].

Фізичний зміст коефіцієнта участі фононів полягає у визначенні відносної частки атомів, залучених у конкретне коливання: граничне значення $PR_l = 1$ відповідає випадку повної делокалізації, коли абсолютно всі атоми системи беруть участь у коливанні з однаковою амплітудою. Такі коливання мають характер біжучих хвиль, і саме завдяки ним відбувається перенесення тепла вздовж структури як таке. При цьому, значення $PR_l = 1/N$ відповідає режиму повної просторової локалізації, за якого вся кінетична енергія моди коливання зосереджена на одному єдиному атомі структури. Теплоту такі коливання, відповідно, не переносять.

Відповідно загальноприйнятому критерію, моди, для яких $PR_l > 0.5$, ідентифікуються як делокалізовані – такі, що поширюються через об'єм структури. Натомість, коливальні стани з показником $PR_l < 0.5$ розглядаються як локалізовані – мають обмежений радіус дії та практично відсутній транспортний потенціал.

Безпосередньому обчисленню динамічних та кінетичних характеристик фононів передуює етап знаходження нормальних мод системи. У низькотемпературній області, де коливання атомів мають малу амплітуду, поведінка ґратки аналізується за допомогою оператора лінійного відгуку — динамічної матриці D . Вона формується на основі матриці Гессіану потенціальної енергії системи шляхом чисельного диференціювання міжатомних сил [25].

Позначимо просторове зміщення i -го атома відносно положення рівноваги вздовж деякого кристалографічного напрямку α як $u_{i\alpha}$. Тоді компоненти динамічної матриці можна представити у вигляді:

$$D_{i\alpha,j\beta} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}}$$

Діагоналізація цієї матриці дозволяє знайти її власні значення, які безпосередньо визначають частотний спектр нормальних мод ω_k :

$$\sum_{j\beta} D_{i\alpha,j\beta} Y_{j\beta,k} = \omega_k^2 Y_{i\alpha,k}$$

Тут матриця перетворення Y , побудована на основі ортогональних власних векторів, забезпечує перехід від абстрактного представлення нормальних координат (сукупності амплітуд незалежних осциляторів A_k) до реальних просторових зміщень атомів:

$$u_{i\alpha} = \sum_k Y_{i\alpha,k} A_k$$

де підсумовування обмежене реальною кількістю фізичних осциляторів за виключенням вільних трансляційних мод. Диференціюючи цей вираз за часом, через аналогічне матричне перетворення можна зв'язати миттєві прискорення окремих атомів із діючими в системі динамічними силами.

Чисельна реалізація розрахунку тривалості життя коливальних мод ґрунтується на методиці усереднення за випадковими даними, інтегрований у

програмний комплекс Jazz, що працює у зв'язці з пакетом класичної молекулярної динаміки LAMMPS [26].

Усереднення атомної підсистеми виконується відповідно до канонічної функції розподілу Гіббса при заданій температурі. Задля коректного математичного опису, на систему накладається додаткове обмеження – фіксація центра мас. Це дозволяє усунути вплив вільних (трансляційних) мод, що не несуть інформації про внутрішні коливання, і уникнути ризику переміщення системи як цілого в ході моделювання.

Далі, відповідно до перелічених кроків, здійснюється розрахунковий цикл:

1. У підпросторі амплітуд нормальних мод (без урахування вільних трансляцій, адже накладено обмеження на центр мас системи) здійснюється випадкова генерація конфігурацій за стохастичним методом Монте-Карло.
2. Згенеровані матриці зміщень додаються до базових координат рівноважної структури та направляються до пакета LAMMPS.
3. Програма LAMMPS виконує швидкий розрахунок енергетичного профілю та сил відгуку для кожної модифікованої геометрії.
4. На основі отриманих силових полів для кожної коливальної моди розраховуються усереднені статистичні моменти S_n та безрозмірний параметр форми розсіювання γ :

$$\gamma = \frac{S_4}{S_2^2}$$

Для оптимізації обчислювального процесу та прискорення збіжності статистичних сум застосовується теорема віріала, яка пов'язує середнє значення квадрата амплітуди S_2 із кінетичною (тепловою) енергією системи. Математична особливість цього алгоритму – використання ідентичної послідовності псевдовипадкових чисел для генерації всіх складових сум при визначенні моментів S . Такий підхід дозволяє стабілізувати поведінку

коефіцієнта γ , що радикально скорочує необхідний час розрахунків та дає змогу отримати точні значення часу життя фононних мод із кінцевого співвідношення:

$$\tau_k = \frac{1.41}{\sqrt{\mu_{2,k}}(\gamma_{4,k} - 1)}$$

де μ – момент коливальної моди.

2.3. Створення структури

Важливим кроком роботи було створення поруватих структур з різними типами пор, що дозволило краще розглянути досліджуваний матеріал, а також визначити, яка морфологія дає найбільш наближені до реальних експериментів результати.

Для першого типу морфології – рівномірно розподілених пор сферичної форми й однакового розміру – структура була створена простим видаленням атомів в заданому регіоні за допомогою вбудованих команд LAMMPS. Детальніше це буде розглянуто у наступному підпункті.

Другий тип морфології – структура із випадково видаленими атомами. Але, як відомо, у реальних структурах, що створюються шляхом травлення, утворюється розгалужена, денритоподібна структура пор. Атоми в таких структурах видалені не абсолютно випадково, а утворюють видовжені, трубчасті пори, що перетинають весь матеріал. Для отримання такого результату в нашому моделюванні, було створено скрипт у Python, що містить наступний алгоритм:

1. Видалення одного випадкового атома;
2. Пошук його найближчих сусідів, і видалення одного з цих сусідів;
3. Для видаленого атома – повторюється крок 2.

Алгоритм виконується до тих пір, доки не буде досягнута задана поруватість. На Рисунку 2.1 представлено комірки із порами, створені

вищеописаними методами, для структури поруватістю 40%.

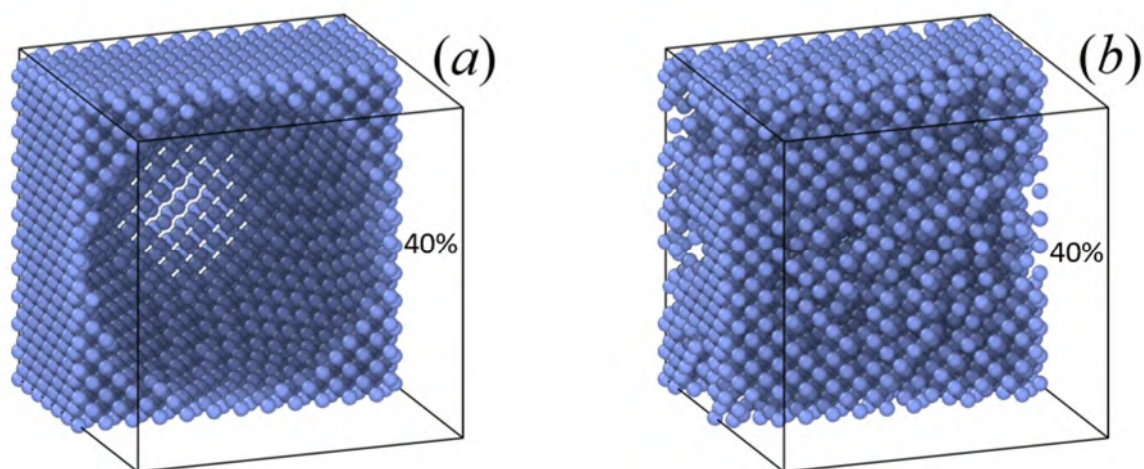


Рис. 2.1. Розріз комірок однакової поруватості (40%), але з різною морфологією пор: а) сферичні пори; б) випадково видалені атоми.

Втім, при проведенні обчислень на основі створених таким чином систем, було з'ясовано, що стандартна релаксація в умовах спочатку NPT, а потім NVT ансамблів, не є дієвою для них. Згідно з записами даних у файл, при вимірюванні теплопровідності в таких системах, навіть за умови підтримання їх в рівноважному стані, структура нагрівалась з часом. Ймовірно, це пов'язано із збереженням пружних релаксацій в порах – для того, щоб їх позбутись, витримки в NPT і NVT ансамблях виявилось недостатньо.

Тому, додатково створену структуру відпалювали за високих температур (1000K) в умовах NPT-ансамблю. Це дозволило позбутись пружних релаксацій, що зберігались в порах, і при подальших симуляціях структура вже не нагрівалась.

Для мультишарових структур створювалися окремі регіони (шари), у кожному з яких задавався певний ступінь поруватості. Загальний вигляд таких структур для випадку, коли пори створювалися шляхом видалення випадкових атомів, представлено на Рисунку 2.2.

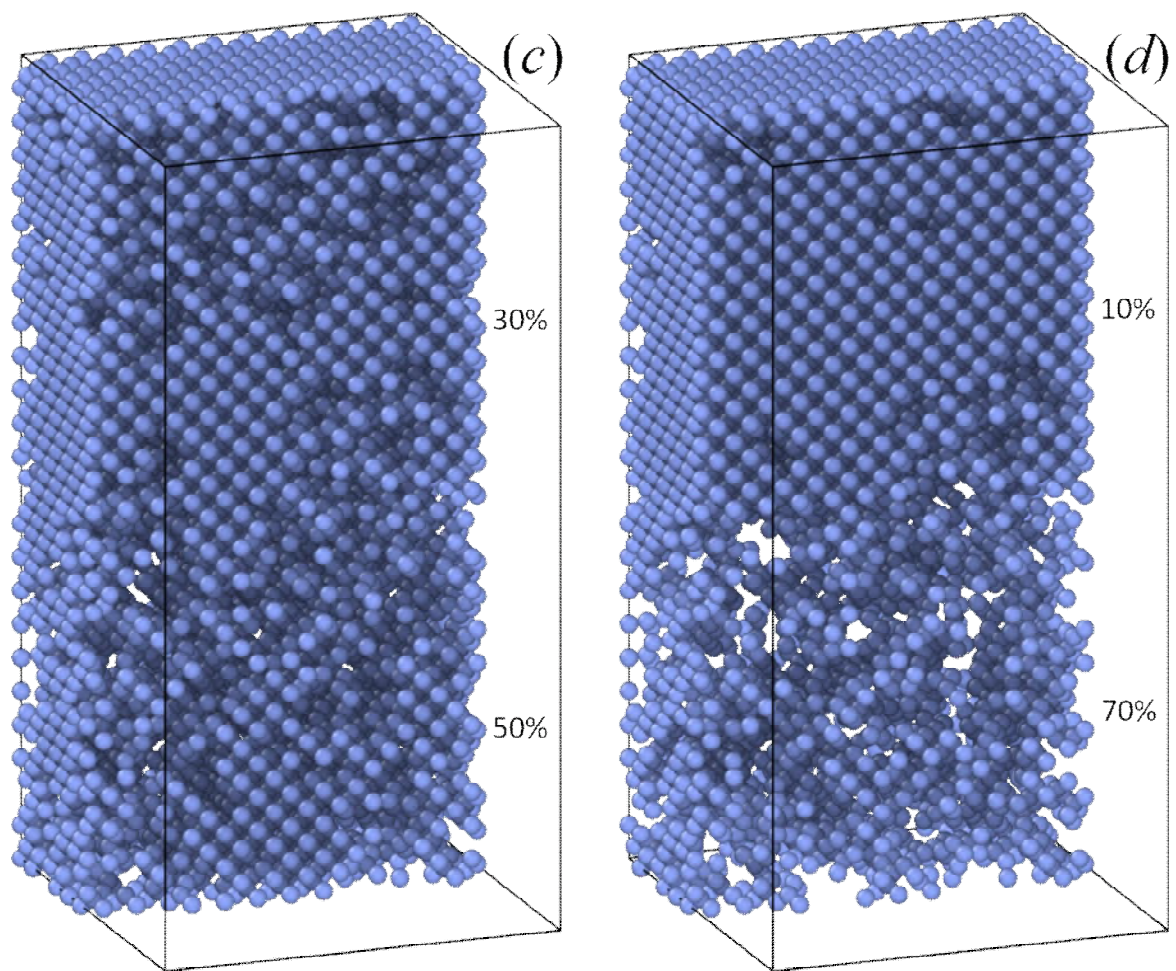


Рис. 2.2. Багатошарові структури поруватого кремнію: а) пористість верхнього шару – 30%, нижнього – 50%; б) пористість верхнього шару – 10%, нижнього – 70%.

2.4. Опис скрипта

Нижче наведено основні положення скрипта, що було використано при розрахунку теплопровідності мультишарових структур поруватого кремнію.

Створення області моделювання із відповідною кількістю комірок у трьох напрямках, з періодичними граничними умовами:

variable	nx equal 12
variable	ny equal 12
variable	nz equal 24
units	metal

dimension	3
boundary	p p p

Для створення структури з рандомно видаленими атомами:

read_data	<code>\${common_path}/InputData/Si-12x12x24_porous_2-random-0.40+0.40.data</code>
-----------	---

Для створення структури з порами сферичної форми:

lattice	diamond <code>\${latparam}</code>
region	Box block 0 <code>\${nx}</code> 0 <code>\${ny}</code> 0 <code>\${nz}</code>
region	Pore1 sphere <code>\${xc}</code> <code>\${yc}</code> <code>\${zc1}</code> <code>\${rp1}</code>
region	Pore2 sphere <code>\${xc}</code> <code>\${yc}</code> <code>\${zc2}</code> <code>\${rp2}</code>
create_box	1 Box
create_atoms	1 region Box
delete_atoms	region Pore1
delete_atoms	region Pore2

Використання потенціалу Стілінджера-Вебера для моделювання взаємодій між атомами кремнію:

pair_style	sw
pair_coeff	* *

`${potentials_path}/Si-mod.sw Si(GGA)`

Визначення радіуса сусідства для обчислення міжатомних взаємодій:

neighbor	2.0 bin
neigh_modify	check yes

Встановлення кроку часу для симуляції і інтервалу виводу
термодинамічних даних відповідно:

timestep	$\{\text{dt}\}$
thermo	$\{\text{di}\}$

Мінімізація енергії:

min_style	cg
minimize	1e-18 1e-18 10000 10000
write_data	
$\{\text{results_path}\}/\{\text{Temperature}\}/\text{Minimiz.data}$	
reset_timestep	0
velocity	all create
$\{\text{TemperatureAnnealing}\}$	$\{\text{seedv}\}$ mom yes rot yes
dist gaussian units box	

Процес відпалення-охолодження в ізотропному режимі:

fix	NPT all npt temp
$\{\text{TemperatureAnnealing}\}$	$\{\text{TemperatureAnnealing}\}$
$\{\text{Tdamp}\}$ iso 0.0 0.0 $\{\text{Pdamp}\}$	
run	$\{\text{Nequibr}\}$
unfix	NPT
write_data	
$\{\text{results_path}\}/\{\text{Temperature}\}/\text{Annealing.data}$	
reset_timestep	0
fix	NPT all npt temp

```

${TemperatureAnnealing} ${Temperature} ${Tdamp} iso
0.0 0.0 ${Pdamp}
    run                                ${Ncooling}
    unfix                              NPT
    write_data
${results_path}/${Temperature}/Cooling.data

```

Перша рівноважна релаксація в NPT-ансамблі в ізотропному режимі:

```

    fix                                NPT all npt temp
${Temperature} ${Temperature} ${Tdamp} iso 0.0 0.0
${Pdamp}
    run                                ${Nequibr}
    unfix                              NPT
    write_data
${results_path}/${Temperature}/NPT.data

```

Друга рівноважна релаксація в NVT-ансамблі:

```

    reset_timestep                     0
    fix                                NVT all nvt temp
${Temperature} ${Temperature} ${Tdamp}
    run                                ${Nequibr}
    unfix                              NVT
    write_data
${results_path}/${Temperature}/NVT.data

```

Обчислення автокореляційної функції теплового потоку в трьох напрямках:

```

variable      Jx equal c_flux[1]/vol

```

```

variable      Jy equal c_flux[2]/vol
variable      Jz equal c_flux[3]/vol

fix          JJ all ave/correlate ${si} ${cl}
${di} c_flux[1] c_flux[2] c_flux[3] type auto file
${results_path}/${Temperature}/J0Jt.${SeedIndex}.dat
ave running

```

Інтегрування автокореляційної функції для обчислення теплопровідності:

```

variable      scale equal
${convert}/${kB}/${Temperature}/${Temperature}/${V*${s
i}*${dt}

```

Обчислення коефіцієнтів теплопровідності у трьох напрямках, запис даних у файл:

```

variable      k11 equal trap(f_JJ[3])*${scale}
variable      k22 equal trap(f_JJ[4])*${scale}
variable      k33 equal trap(f_JJ[5])*${scale}
variable      step equal step
fix  print all print ${di} "${step}  ${k11}
${k22} ${k33}" append
${results_path}/${Temperature}/ThermalConductivity.${
SeedIndex}.dat screen no

```

Перехід до наступного набору параметрів, циклічний запуск симуляції (виконуємо одразу десять вимірювань для статистично кращого аналізу, в межах одного запуску):

next	seedv
next	SeedIndex
next	Temperature
jump	
<code>\${common_path}/\${script_filename} SeedLoop</code>	

Усі отримані під час розрахунків дані було записано у текстовий файл.
Подальший аналіз відбувався на основі цих даних.

III. РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ

3.1. Аналіз залежності коефіцієнта теплопровідності поруватого кремнію від ступеня поруватості та морфології пор.

Дослідження механізмів теплопереносу у поруватому кремнії є, важливою та насамперед актуальною задачею у сучасній нанофотоніці та термоелектриці. Це пов'язано із тим, що певна модифікація структури матеріалу відкриває можливості для керування його теплопровідністю в діапазоні кількох порядків. При моделюванні поруватих систем, основним викликом є необхідність врахування стохастичної природи мережі пор – в загальному випадку, вона суттєво відхиляється від ідеалізованих геометричних моделей. У даній частині роботи наведено порівняльний аналіз результатів розрахунку коефіцієнта теплопровідності, отриманих методом рівноважної молекулярної динаміки (МД) для двох типів морфології пор – сферичної та випадкової (іррегулярної). Використаний підхід дозволяє виділити вплив безпосередньо геометричного фактору на ефективну довжину вільного пробігу фононів, і також верифікувати отримані теоретичні залежності шляхом порівняння з наявним масивом експериментальних даних для зразків, отриманих при різних технологічних підходах.

На Рисунку 3.1 представлено отримані в ході моделювання результати вимірювання теплопровідності для структур поруватого кремнію при $T = 300\text{K}$. Бачимо, що отримані дані демонструють нелінійну залежність коефіцієнта теплопровідності k поруватого кремнію від об'ємної частки пор η , а також вказують на важливу роль їх морфології у процесах теплопереносу. Для всіх представлених кривих та експериментальних точок, загальною тенденцією є різке монотонне зниження теплопровідності при збільшенні поруватості. Зокрема, при зміні поруватості від 10% до 80% спостерігається падіння величини k приблизно на два порядки, що виходить за межі передбачень

класичних макроскопічних моделей змішування (наприклад, моделі Максвелла-Ейкена), що вказує на домінування розмірних ефектів у наноструктурованому середовищі.

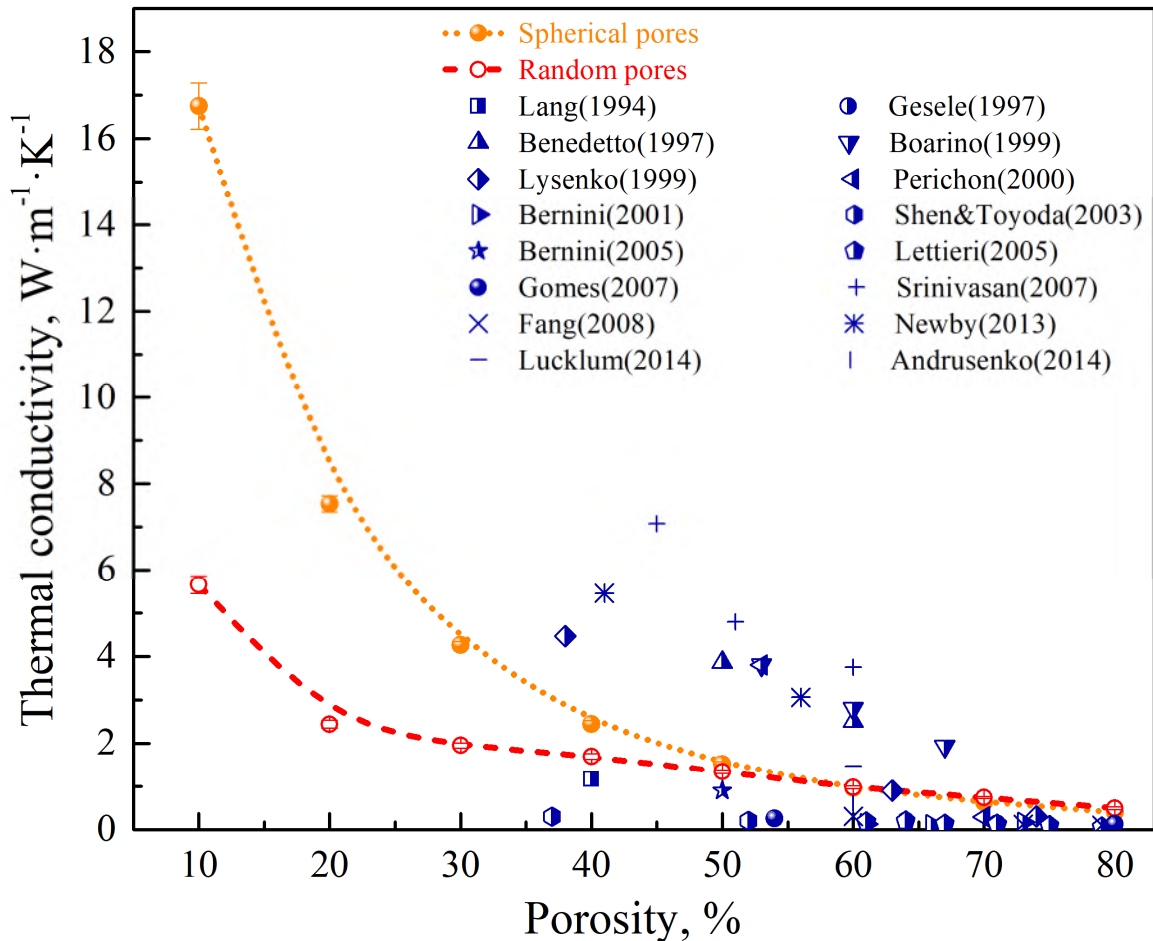


Рис. 3.1. Залежність коефіцієнта теплопровідності поруватого кремнію від ступеня поруватості для різних морфологій пор при $T = 300$ К: пунктирна лінія з помаранчевими маркерами – результати МД моделювання для ідеалізованих сферичних пор; штрихова лінія з червоними маркерами – розрахунок для іррегулярних пор. Символами наведено експериментальні дані з літературних джерел, що демонструють варіативність теплопровідності залежно від умов отримання зразків.

Порівняльний аналіз результатів МД моделювання дозволив виділити два принципово різних впливи морфології пор на теплофізичні властивості. Тут перша модель – помаранчева пунктирна лінія – описує систему з порами ідеальної сферичної форми. Друга модель – червона штрихова лінія – представляє систему з іррегулярно розподіленими порами неправильної форми, сформованими шляхом послідовного видалення випадкових сусідніх атомів. Останній випадок репрезентує більш реалістичну дендритоподібну будову, характерну для мезопоруватого кремнію.

Найбільш яскраво виражена розбіжність між двома заявленими теоретичними моделями спостерігається в області низької поруватості ($10\% < \eta < 30\%$). Для сферичних пор значення k починаються з позначки близько $17 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, тоді як для іррегулярних пор воно є майже втричі нижчим ($\sim 6 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$). Така різниця пояснюється відмінностями у ефективному перерізі провідних каналів та площі поверхні розділу фаз. Для сферичних пор характерне мінімальне відношення площі поверхні до об'єму, завдяки чому у кристалічній решітці залишаються відносно широкі безперервні канали для проходження фононів. Натомість, іррегулярні структури, що мають розгалужену мережу пор, створюють набагато більшу кількість центрів розсіювання на одиницю об'єму. Наслідком цього є значно більш сильне обмеження середньої довжини вільного пробігу носіїв вже при малих значеннях η .

Експериментальні дані, зібрані на основі численних джерел (Lang, 1994; Gesele, 1997; Lysenko, 1999 та ін.), демонструють значний статистичний розкид, проте більшість результатів все ж розміщені в області поблизу теоретичних кривих, або безпосередньо наближені до моделі випадкових пор. Це підтверджує уявлення про те, що реальні технологічні процеси (наприклад, електрохімічне анодне травлення) призводять до утворення складної мережі

пор, яка за своїми розсіювальними властивостями набагато ближча до випадкової геометрії, аніж до ідеалізованої сферичної.

При досягненні високої поруватості ($\eta > 60\%$) спостерігається зближення обох теоретичних кривих. У цій області вплив форми кожної окремої пори нівелюється, а значення теплопровідності асимптотично наближаються до мінімальних значень (нижче $1 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$). Такий результат свідчить про перехід системи до режиму, в якому провідний каркас кремнію перетворюється на сукупність нанорозмірних каналів, товщина яких стає меншою за характеристичні довжини вільного пробігу фононів. Це робить структуру фактично ізотропною щодо термічного опору незалежно від початкової конфігурації пустот.

Для фізичного пояснення отриманих залежностей доцільно застосувати модель фононного обмеження (phonon confinement) та граничного розсіювання. У напівпровідниках – таких, як кремній, – основний внесок у теплопровідність дають акустичні фонони. Згідно з молекулярно-кінетичною теорією, коефіцієнт теплопровідності можна визначити як:

$$k = \frac{1}{3} C v \lambda_{eff},$$

де C – питома теплоємність, v – середня швидкість звуку, а λ_{eff} – ефективна середня довжина вільного пробігу фононів. У поруватому матеріалі λ_{eff} обмежується не лише фонон-фононними зіткненнями, а й інтенсивним розсіюванням на межах розділу кремній-пора. Застосовуючи правило Маттіссена, можемо записати:

$$\frac{1}{\lambda_{eff}} = \frac{1}{\lambda_{bulk}} + \frac{1}{\lambda_{boundary}},$$

У рамках цієї моделі, більш висока теплопровідність сферичних пор при низькій поруватості пояснюється «відкритістю» структури. Сферичні порожнини у такому випадку діють як ізольовані, ідеалізовані та періодично розміщені центри розсіювання, між якими існують відносно великі фрагменти кристалічної ґратки, у якій фонони можуть поширюватися на відстані, близькі до відповідних значень в об'ємному кристалі (λ_{bulk}). Випадкові ж пори, внаслідок своєї фрактальної структури, створюють ефект «лабіринту»: вони перетинають траєкторії руху фононів, чим примусово скорочують $\lambda_{boundary}$ до відстані між сусідніми дефектами структури.

При збільшенні поруватості структури, зближення залежностей пояснюється зміною морфології: матеріал перестає бути «кристалом з дефектами» і перетворюється на суцільну мережу нанониток. У такому випадку, коли характерний розмір кремнієвого каналу між порами стає порівнюваним із довжиною хвилі фонона, домінуючим фактором стає розсіювання на поверхні розділу. У такому стані структура стає настільки сильно неупорядкованою, що геометричні особливості будови пор перестають мати значення. Середня довжина вільного пробігу фононів у обох випадках за таких умов стає мінімальною, обмежуючись лише поперечним розміром наноструктурних елементів каркасу. Таким чином, при високих η теплопровідність визначається виключно об'ємом залишкового кремнію, що й пояснює ідентичність результатів для різних моделей.

3.2. Час життя коливальних мод у структурах пористого кремнію.

Для більш глибокого аналізу отриманих залежностей теплопровідності від поруватості, було розраховано час життя фононів у досліджуваних структурах. Отримані результати представлено на Рисунку 3.2. Вони відображають розподіл часу життя фононів τ у частотному діапазоні від 0 до 16 ТГц.

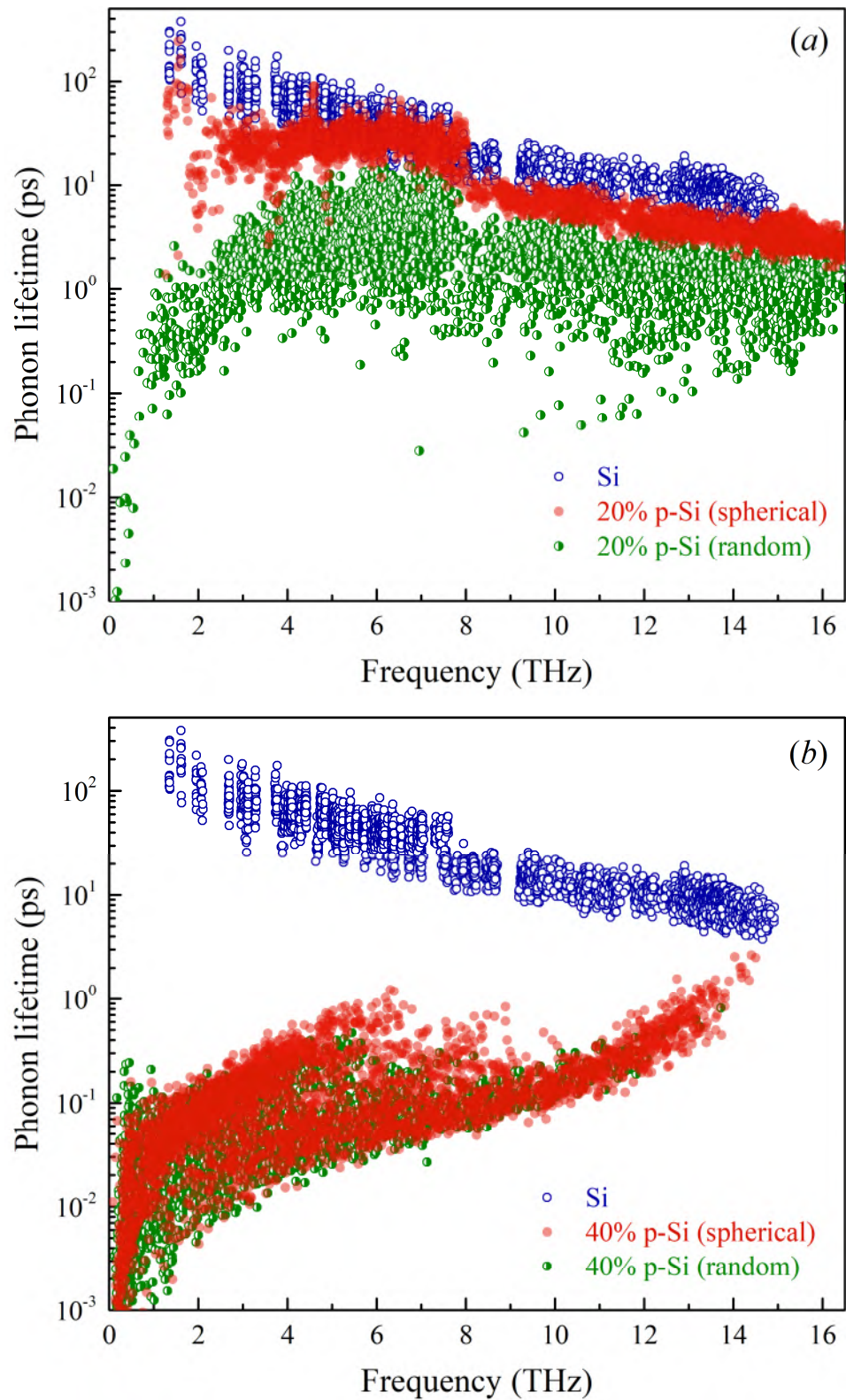


Рис. 3.2. Спектральна залежність часу життя фононів від частоти для монокристалічного кремнію (Si) та поруватого кремнію з поруватістю 20% (a) та 40% (b) при різних морфологіях пор (сферичній та випадковій).

Порівняння результатів для об'ємного кристалічного кремнію та для пористого кремнію з різною морфологією пор (сферичною та іррегулярною) дозволяє простежити еволюцію характеру розсіювання при зміні поруватості від 20% до 40%. Для монокристалічного кремнію (сині точки) бачимо класичну залежність: час життя фононів є найвищим у низькочастотній області (до 10^2 пс) і поступово знижується зі збільшенням частоти. Це зумовлено домінуванням процесів фонон-фононної взаємодії (ангармонічних), де інтенсивність розсіювання є пропорційною до квадрату частоти ω^2 . Такі фонони мають найбільшу довжину вільного пробігу і є основними носіями теплової енергії в кристалі.

Створення 20% поруватості призводить до помітного зниження часу життя фононів у всьому спектрі. Для структур зі сферичними порами (червоні точки) спостерігається зниження часу життя на 1–1.5 порядки порівняно з кристалічним кремнієм. Спектральний профіль залишається схожим на профіль монокристалу, що вказує на те, що структура все ще зберігає певну когерентність.

Для структур з випадковими порами (зелені точки) бачимо суттєве падіння τ (до 0.1–1 пс). Визначним також є те, що низькочастотні фонони (до 2 ТГц) розсіюються набагато сильніше, ніж у моделі зі сферичними порами. Це пояснює, чому на залежності, представлених на Рисунку 3.1, червона лінія, що відповідає випадковим порам, лежить суттєво нижче помаранчевої при $\eta = 20\%$.

Тенденція помітно змінюється при збільшенні поруватості до 40%. Час життя фононів для обох конфігурацій пор стає практично однаковим майже в усьому спектрі. Значення τ при цьому падають до критично низьких (0.01–0.1 пс), що є характерним для аморфних систем. Спостерігається висхідна тенденція у високочастотній області (вище 10 ТГц), що може бути пов'язано з локалізацією фононів або особливостями густини станів у тонких кремнієвих каналах.

Ці дані дозволяють детальніше розшифрувати фізичну модель, запропоновану раніше. Теплопровідність пропорційна інтегралу $\int C v^2(\omega) \tau(\omega) d\omega$. На Рисунку 3.2, *a* видно, що випадкові пори «зрізають» низькочастотну частину спектру (довгохвильові фонони) значно ефективніше за сферичні. Оскільки саме ці фонони мають найбільший внесок у перенос тепла, їхнє пригнічення призводить до того самого трикратного падіння k , яке відображене на Рисунку 3.1. Сферичні пори через свою компактність «пропускають» частину довгих хвиль, чим дозволяють їм зберігати вищий час життя.

На Рисунку 3.2, *b* бачимо підтвердження гіпотези про нівелювання форми пор. Вже при такій поруватості середня відстань між межами розділу стає настільки малою, що саме вона стає головним обмежувачем для фононів усіх частот. Час життя τ починає визначатися не ангармонізмом ґратки, а чисто геометричними зіткненнями з поверхнею пор.

За низької поруватості велика різниця в τ між сферичними та іррегулярними порами на частотах 1–5 ТГц є прямою причиною великої розбіжності кривих теплопровідності. При високій поруватості ідентичність спектрів τ на Рисунку 3.2, *b* пояснює, чому на загальному графіку помаранчева та червона лінії зближуються. Коли час життя фононів у обох моделях падає до однакового фізичного мінімуму, макроскопічна теплопровідність також стає однаковою.

Отже, розрахунок часу життя фононів підтверджує, що випадкова морфологія пор є набагато потужнішим джерелом термічного опору, ніж сферична, за рахунок більш ефективного розсіювання низькочастотної частини акустичного спектру. Втім, цей вплив домінує лише доти, доки розмір структурних елементів не досягає наномасштабу, де домінує загальне геометричне обмеження для будь-якої морфології.

3.3. Коефіцієнт участі фононів для структур пористого кремнію з порами різної морфології.

Іншим важливим параметром, що дозволяє проаналізувати результати теплопровідності на атомарному рівні є коефіцієнт участі фононів (Participation Ratio PR). Аналіз параметрів локалізації фононів через коефіцієнт участі дозволяє детальніше з'ясувати природу теплопереносу та пояснити, чому теплопровідність поруватого кремнію наближається до межі аморфних матеріалів. Коефіцієнт участі є кількісною мірою локалізації коливальних мод: значення $PR \approx 1$ відповідає повністю делокалізованим модам (плоскі хвилі в ідеальному кристалі), тоді як низькі значення вказують на просторову локалізацію коливань на окремих групах атомів або структурних неоднорідностях – такі коливання практично не спричиняють перенос енергії.

На Рисунку 3.3, *a* представлено спектральне відображення коефіцієнта участі для об'ємного кремнію, та для структур із поруватістю 20%. Бачимо: для монокристалу (сині маркери) значення PR зосереджені в діапазоні 0.5–0.8, що свідчить про високу ступінь делокалізації коливань у всьому частотному діапазоні. У той же час, введення 20% поруватості призводить до помітного зниження PR у низько- та високочастотній областях.

Видно, що структура з випадковими порами (зелені маркери) демонструє значно більш помітну тенденцію до локалізації мод на низьких частотах (до 4 ТГц) порівняно зі сферичними порами (червоні маркери). Це вказує на те, що фрактальна, розгалужена межа випадкових пор більш ефективно перешкоджає поширенню довгохвильових когерентних коливань. Проте в області середніх частот (6–12 ТГц) для обох моделей спостерігаються відносно високі значення коефіцієнта участі. Це корелює з описаним раніше режимом теплопровідності, що наближений до кристала з дефектами, який спостерігається за низької поруватості.

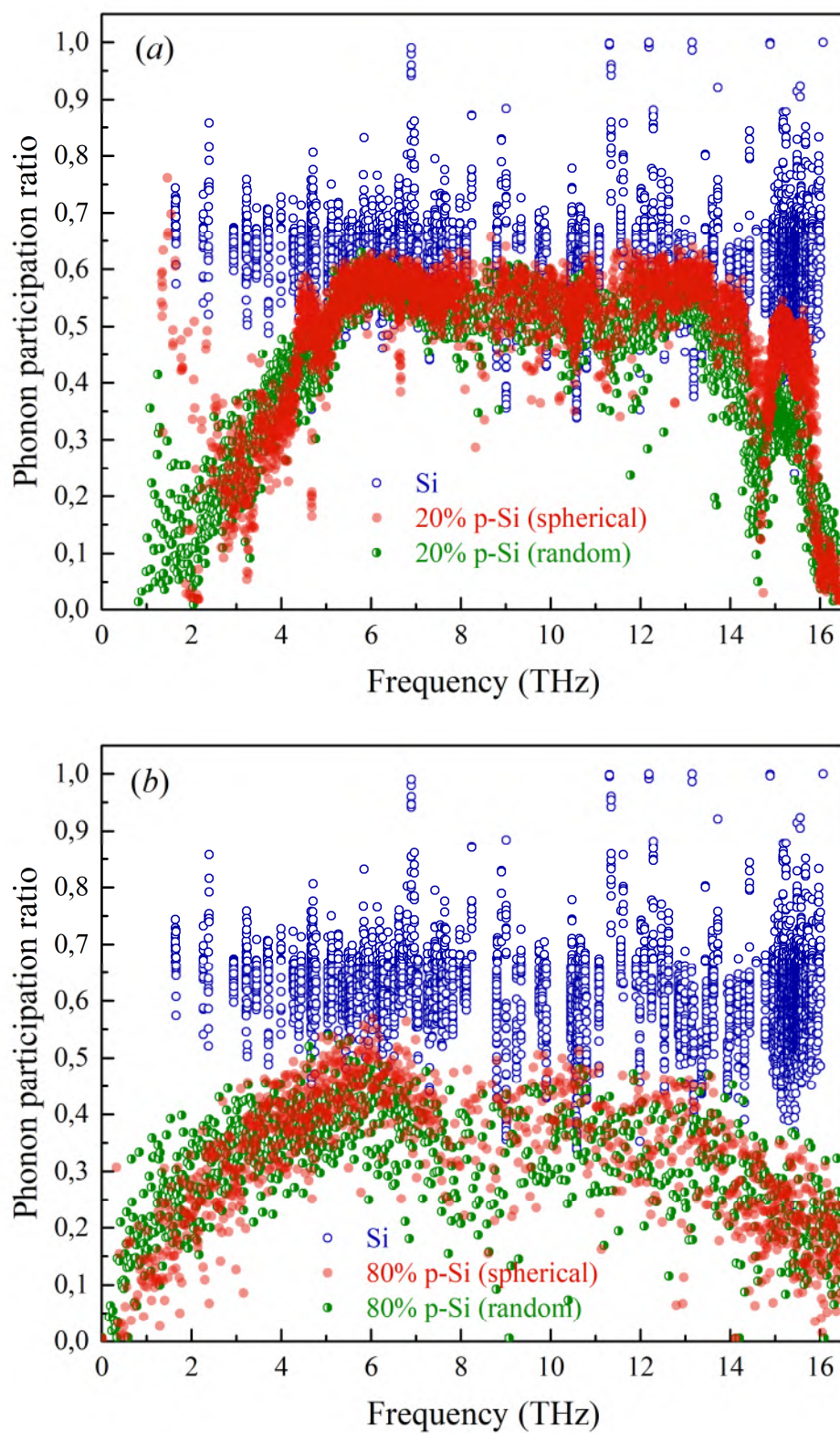


Рис. 3.3. Спектральна залежність часу життя фононів від частоти для монокристалічного кремнію (Si) та поруватого кремнію з поруватістю 20% (a) та 40% (b) при різних морфологіях пор (сферичній та випадковій).

Збільшення поруватості до 80% призводить до кардинальних змін на спектрі (Рисунок 3.3, *b*) – можемо спостерігати перехід до режиму сильного структурного безладу. Значення коефіцієнта участі для обох конфігурацій пор зазнають суттєвого падіння, знижуючись до рівня 0.1-0.4. Це свідчить про те, що переважна більшість фононних мод стають просторово локалізованими всередині тонких кремнієвих перемичок, що утворюють каркас структури.

Помітною особливістю при $\eta = 80\%$ є те, що спектральні профілі для сферичних та випадкових пор практично збігаються. Це підтверджує попереднє припущення про те, що при досягненні нанорозмірного масштабу структурних елементів вплив геометричної форми пор нівелюється. Можемо бачити, що низькочастотні акустичні моди, які є основними поширювачами тепла крізь структуру, демонструють низький коефіцієнт участі. Це вказує на їх ефективне розсіяння – відбувається перехід від хвильового до дифузного характеру поширення енергії.

Дані по коефіцієнту участі фононів дозволяють прослідкувати прямий фізичний зв'язок між атомною динамікою та макроскопічним коефіцієнтом теплопровідності k . Зниження теплопровідності при збільшенні поруватості обумовлюється не лише безпосереднім зменшенням об'єму провідної фази, а й суттєвими змінами в природі коливань. Локалізовані моди, що відповідають низькому коефіцієнту участі фононів, практично не беруть участь у переносі енергії – їхня групова швидкість наближається до нуля. Таким чином, падіння k до значень менше 1 Вт/(м·К) при високих поруватостях є прямим наслідком локалізації фононів, зафіксованої на Рисунку 3.3, *b*.

При низькій поруватості (менше 20%) спостерігаємо, що для іррегулярної структури спостерігається сильніша локалізація на низьких частотах. Ці моді мають найбільшу групову швидкість та довжину вільного пробігу, тож, їхнє придушення через явище локалізації призводить до набагато швидшого падіння

теплопровідності саме такої структури, аніж для випадку зі сферичними порами, де моди є більш делокалізованими.

При 80% поруватості коефіцієнт участі стає настільки низьким, що поведінка системи починає нагадувати аморфний кремній. У цьому режимі теплоперенос здійснюється не через поширення фононних хвиль, а через випадкові стрибки енергії між локалізованими станами (так звані «пропони» – *propagons*). Цим може бути пояснена конвергенція кривих теплопровідності за високої поруватості: незалежно від форми пор, каркас стає настільки тонким, що він фізично не може підтримувати поширення довгих хвиль, перетворюючи матеріал на ефективний тепловий ізолятор.

3.4. Особливості теплового транспорту у мультишарових структурах пористого кремнію.

Перехід від одношарових систем до складних багатошарових структур є важливим етапом розвитку наноструктурованої термоелектрики та фотоніки. Якщо в звичайному однорідному поруватому кремнії теплопровідність визначається переважно об'ємною часткою та морфологією пор, то в мультишарових структурах з'являється додаткова можливість керування тепловими потоками шляхом просторової модуляції градієнту поруватості. Створення таких гетероструктур, де шари з різною густиною чергуються на нанометровому рівні, дозволяє отримати матеріали із конкретною анізотропією теплопровідності.

Детальне розуміння механізмів поширення фононів у таких структурах є критично важливим для якісної розробки високоефективних термоелектричних генераторів, у яких необхідно мінімізувати теплопровідність у певному напрямку, не погіршуючи при цьому електричні характеристики. Крім того, вивчення температурних залежностей компонент тензора теплопровідності для

мультишарових структур дозволяє оцінити внесок міжфазного опору та ефектів «каналізації» енергії в шарах з низьким вмістом пор.

Результати розрахунків температурної залежності коефіцієнта теплопровідності для різних конфігурацій мультишарових структур представлені на Рисунку 3.4.

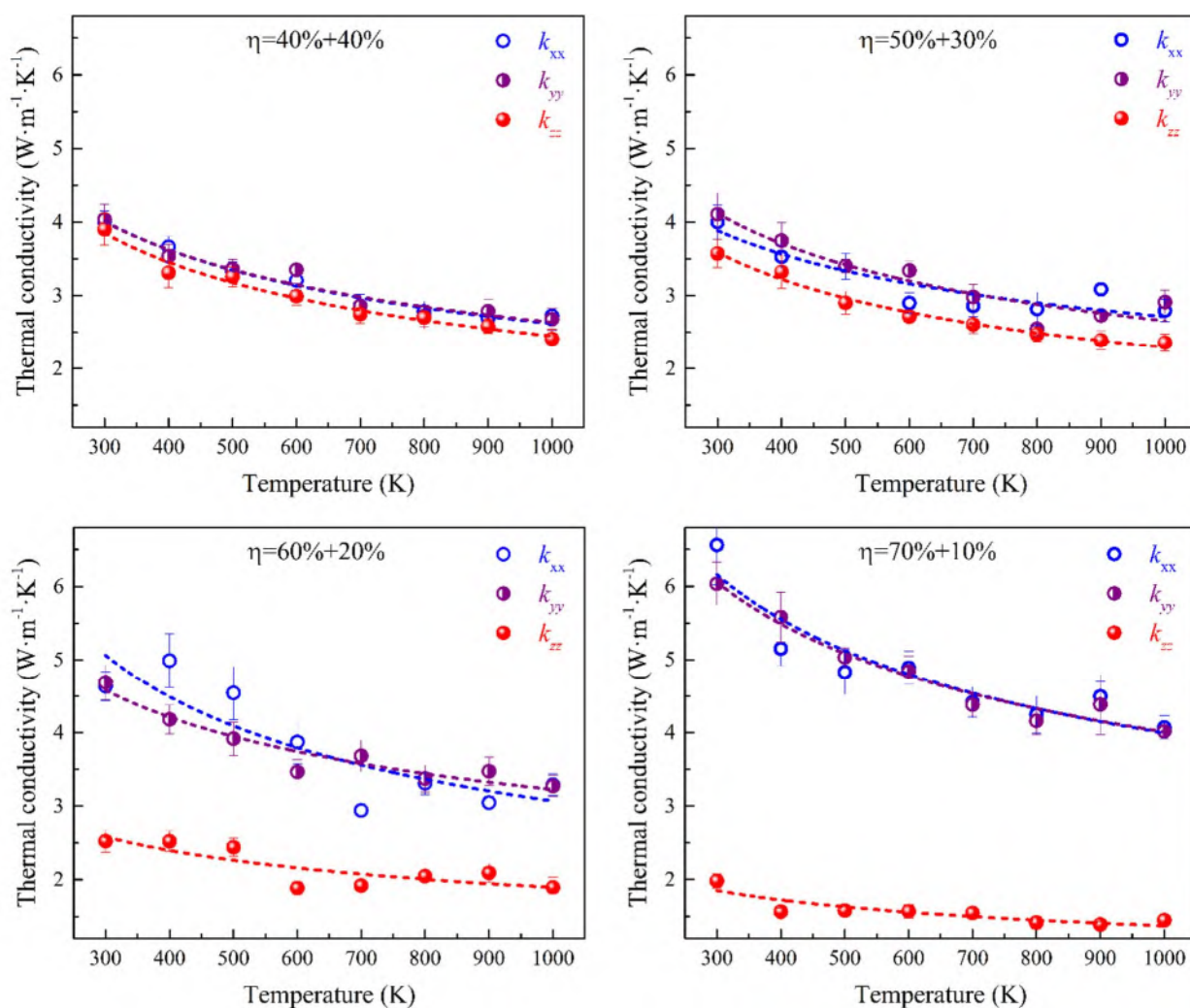


Рис.3.4. Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності мультишарових структур поруватого Si при різних поруватостях шарів та постійній поруватості всієї структури на рівні 40%

На Рисунку 3.4 відображено чотири характерних випадки розподілу поруватості в сусідніх шарах – від ізотропного зразка (40%+40%) до структури з максимальним градієнтом (70%+10%). На кожному графіку представлено три

компоненти теплопровідності: поздовжні (in-plane) k_{xx} , k_{yy} – вздовж площин розділу шарів, та поперечну (cross-plane) k_{zz} – перпендикулярно до границь. За відсутності контрасту поруватостей ($\eta=40\%+40\%$) система демонструє ізотропну поведінку: значення теплопровідності в усіх напрямках збігаються в межах похибки розрахунку, поступово знижуючись від ~ 4 Вт/(м·К) при 300 К до ~ 2.5 Вт/(м·К) при 1000 К. Однак, із посиленням неоднорідності структури спостерігається прогресуюче розщеплення кривих. Вже при контрасті $\eta=60\%+20\%$ значення поздовжніх компонент k_{xx} , k_{yy} стають помітно вищими за значення поперечних k_{zz} . Найбільш яскраво виражена анізотропія досягається у системі $\eta=70\%+10\%$, для якої теплопровідність вздовж шарів за кімнатної температури перевищує 6 Вт/(м·К), тоді як поперечна падає до рівня нижче 2 Вт/(м·К).

Варто зауважити, що за умови незмінної усередненої поруватості всієї системи (40%), збільшення контрасту поруватості між шарами призводить до одночасного зростання поздовжньої компоненти та зменшення поперечної (відносно однорідного аналога). Це може бути пояснено з огляду на, по-перше, наявність теплового опору між сусідніми шарами, і по-друге, вибірккову фільтрацію в них фононних коливальних мод. У межах моделі ефективного середовища багатошарову структуру можна розглядати як систему термічних опорів. При поздовжньому теплопереносі (вздовж шарів) загальна теплопровідність визначається зваженим середнім за об'ємом:

$$k_{\parallel} = \frac{k_1 d_1 + k_2 d_2}{d_1 + d_2}$$

Через різко нелінійну залежність теплопровідності від поруватості, приріст провідності в шарі з низьким вмістом пор (наприклад, 10%) значно перевищує падіння провідності в сильно поруватому шарі (70%). Це створює ефект «теплової магістралі», у якому шар із вищою цілісністю кристалічного каркасу забезпечує ефективний транспорт енергії, наслідком чого є зростання

k_{xx} , k_{yy} . При цьому, при поперечному переносі (перпендикулярно шарам) загальний опір системи визначається сумою опорів кожного з шарів:

$$\frac{1}{k_{\perp}} = \frac{\phi_1}{k_1} + \frac{\phi_2}{k_2} + R_{interface}$$

У цьому режимі шар із максимальною поруватістю (70%) обмежує тепловий потік крізь структуру. Окрім чисто геометричного обмеження, на границях розділу виникає додатковий міжфазний опір (опір Капиці), спричинений різким стрибком акустичного імпедансу. Фонони, що намагаються подолати границю між шарами з різною поруватістю, зазнають суттєвого відбиття та розсіяння через розбіжність у густині станів та спектрах часу життя, які були проаналізовані раніше.

Таким чином, анізотропія в мультишарових наноструктурах є прямим наслідком перерозподілу фононних потоків: у поздовжньому напрямку система використовує переваги високопровідних «магістральних» шарів, тоді як у поперечному напрямку тепловий транспорт блокується послідовною дією ізоляційних шарів та міжшарових границь. Отримані результати підтверджують, що зміна контрасту поруватості є ефективним інструментом точного налаштування теплофізичних властивостей наноматеріалів без зміни їхнього загального об'ємного складу.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що теплопровідність одношарового поруватого кремнію суттєво залежить не лише від об'ємної частки пор, а й від їхньої геометричної форми. Найбільш виражено це проявляється при низьких значеннях поруватості (до $\sim 40\%$). Зокрема, було встановлено, що випадкова (іррегулярна) морфологія пор спричиняє значно сильніше падіння теплопровідності порівняно зі сферичною формою внаслідок ефективнішого розсіяння низькочастотних фононів та скорочення їхнього часу життя. Однак, при збільшенні поруватості (вище 60%) вплив морфології нівелюється, оскільки теплоперенос переходить у дифузний режим, обмежений лише нанорозмірними фрагментами кремнієвого каркасу.
2. Показано, що мікроскопічною причиною деградації теплопровідності в наноструктурованому кремнії є сильна просторова локалізація коливальних мод, зафіксована завдяки різкому зниженню коефіцієнта участі фононів. Доведено, що при високих ступенях поруватості більшість фононних мод втрачають хвильовий характер і локалізуються в елементах кремнієвого каркасу, що спричиняє наближення термічних властивостей кристалічного за своєю природою кремнію до значень, характерних для аморфних матеріалів, і забезпечує досягнення низької теплопровідності (менше $1 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$).
3. Доведено, що формування мультишарових структур із періодичною контрастною модуляцією поруватості дозволяє ефективно керувати анізотропією теплопереносу без зміни загального об'ємного складу матеріалу. Встановлено, що при збільшенні градієнта поруватості між сусідніми шарами спостерігається одночасне зростання поздовжньої теплопровідності (за рахунок ефекту «каналізації» енергії в менш поруватих шарах) та зниження поперечної теплопровідності (внаслідок

послідовної дії високопористих бар'єрних шарів та інтерфейсного опору на границях розподілу). Це підтверджує можливість використання мультишарових наноструктур як основу для створення матеріалів із конкретними напрямками теплових потоків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1] Fabrication and Photoacoustic Characterization of Multilayered Structures Based on Porous Silicon / L. Chepela et al. 2022 *IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, Ukraine, 10–14 October 2022. 2022.

[2] Sahoo M. K., Kale P. Restructured porous silicon for solar photovoltaic: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. Vol. 289. P. 109619.

[3] Wolf A., Brendel R. Thermal conductivity of sintered porous silicon films. *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 513, no. 1-2. P. 385–390.

[4] Abnormal anisotropic thermal conductivity in porous silicon membranes / K. Zhu et al. *International journal of heat and mass transfer*. 2025. Vol. 241. P. 126743.

[5] N. Koshida, “Thermal properties of nanoporous silicon materials,” in *Porous Silicon for Biomedical Applications*, 2014.

[6] Effect of porous structural characteristics on the thermal conductivity of mesoporous silica by combined molecular dynamics and lattice dynamics methods / C. Huang et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2025. Vol. 657. P. 123495.

[7] Valalaki K., Nassiopoulou A. G. Improved approach for determining thin layer thermal conductivity using the 3ω method. Application to porous Si thermal conductivity in the temperature range 77–300 K. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017. T. 50, № 19. C. 195302.

[8] Thermal conductivity of partially amorphous porous silicon by photoacoustic technique / M. Isaiev et al. *Materials letters*. 2014. Vol. 128. P. 71–74.

[9] Thermal analysis of surface micromachined porous silicon membranes using the 3ω method: implications for thermal sensing / S. Erfantalab та

ін. *Applied thermal engineering*. 2023. Т. 222. С. 119965.

[10] Thermal transport properties of nanoporous silicon with significant specific surface area / M. Isaiev et al. *Applied physics letters*. 2023. Vol. 122, no. 17.

[11] Chen J., Zhang X. Pore-size dependence of the heat conduction in porous silicon and phonon spectral energy density analysis. *Physics Letters A*. 2020. Vol. 384, no. 21. P. 126503.

[12] Measuring sub-surface spatially varying thermal conductivity of silicon implanted with krypton / T. W. Pfeifer et al. *Journal of applied physics*. 2022. Vol. 132, no. 7. P. 075112.

[13] Insights into the classification of nanoinclusions of composites for thermoelectric applications / V. C. S. Theja et al. *ACS applied electronic materials*. 2022.

[14] Monte Carlo simulations of phonon transport in nanoporous silicon and germanium / V. Jean et al. *Journal of applied physics*. 2014. Vol. 115, no. 2. P. 024304.

[15] Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance / C.-W. Nan et al. *Journal of Applied Physics*. 1997. Vol. 81, no. 10. P. 6692–6699.

[16] Interfacial thermal resistance between porous layers: impact on thermal conductivity of a multilayered porous structure / P. Lishchuk et al. *International journal of thermal sciences*. 2018. Vol. 134. P. 317–320.

[17] Features of photothermal transformation in porous silicon based multilayered structures / K. Dubyk et al. *Applied Physics Letters*. 2019. Vol. 115, no. 2. P. 021902.

[18] Erfantalab S., Parish G., Keating A. Determination of thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat capacity of porous silicon thin films using the 3ω method. *International Journal of Heat and Mass*

Transfer. 2022. T. 184. C. 122346.

[19] Esfarjani K., Chen G., Stokes H. T. Heat transport in silicon from first-principles calculations. *Physical Review B*. 2011. Vol. 84, no. 8.

[20] Review of thermal transport in phononic crystals / M. Nomura et al. *Materials Today Physics*. 2022. Vol. 22. P. 100613.

[21] Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon / G. Gesele et al. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1997. Vol. 30, no. 21. P. 2911–2916.

[22] Numerical study of changes in the mechanical and thermal property of porous silicon sample with increasing initial temperature: A molecular dynamics approach / S. Liu et al. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2024. Vol. 159.

[23] An analytical model for the thermal conductivity of silicon nanostructures / P. Chantrenne et al. *Journal of Applied Physics*. 2005. Vol. 97, no. 10. P. 104318.

[24] Vibrations and thermal transport in nanocrystalline silicon / A. Bodapati et al. *Physical Review B*. 2006. Vol. 74, no. 24.

[25] Solid State Physics, Supplement 3: Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation / A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, I. P. Ipatova // *Acta Crystallographica Section A*. 1973. V.29. P. 314.

[26] Gao Y., Wang H., Daw M. S. Calculations of lattice vibrational mode lifetimes using Jazz: a Python wrapper for LAMMPS. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2015. Vol. 23, no. 4. P. 045002.

[27] The Thermal Conductivity of Porous Silicon / W. Lang et al. *MRS Proceedings*. 1994. Vol. 358.

[28] Benedetto G., Boarino L., Spagnolo R. Evaluation of thermal conductivity of porous silicon layers by a photoacoustic method. *Applied*

Physics A: Materials Science & Processing. 1997. Vol. 64, no. 2. P. 155–159.

[29] Thermal conductivity of thick meso-porous silicon layers by micro-Raman scattering / V. Lysenko et al. *Journal of Applied Physics*. 1999. Vol. 86, no. 12. P. 6841–6846.

[30] Evaluation of the thermal conductivity of porous silicon layers by an optical pump-probe method / U. Bernini et al. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2001. Vol. 13, no. 5. P. 1141–1150.

[31] Determination of thermal diffusivity of suspended porous silicon films by thermal lens technique / U. Bernini et al. *Applied Physics A*. 2005. Vol. 81, no. 2. P. 399–404.

[32] Application of scanning thermal microscopy for thermal conductivity measurements on meso-porous silicon thin films / S. Gomès et al. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2007. Vol. 40, no. 21. P. 6677–6683.

[33] Fang J., Pilon L. Scaling laws for thermal conductivity of crystalline nanoporous silicon based on molecular dynamics simulations. *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 110, no. 6. P. 064305.

[34] Lucklum F., Schwaiger A., Jakoby B. Highly insulating, fully porous silicon substrates for high temperature micro-hotplates. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2014. Vol. 213. P. 35–42.

[35] Design and fabrication of metal bolometers on high porosity silicon layers / L. Boarino et al. *Microelectronics Journal*. 1999. Vol. 30, no. 11. P. 1149–1154.

[36] Technology and micro-Raman characterization of thick meso-porous silicon layers for thermal effect microsystems / S. Périchon et al. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2000. Vol. 85, no. 1-3. P. 335–339.

[37] Shen Q., Toyoda T. Dependence of thermal conductivity of porous silicon on porosity characterized by photoacoustic technique. *Review of Scientific Instruments*. 2003. Vol. 74, no. 1. P. 601–603.

[38] Optical investigations on thermal conductivity in n- and p-type porous silicon / S. Lettieri et al. *physica status solidi (c)*. 2005. Vol. 2, no. 9. P. 3414–3418.

[39] Srinivasan R., Jayachandran M., Ramachandran K. Photoacoustic studies on optical and thermal properties of p-type and n-type nanostructured porous silicon for (100) and (111) orientations. *Crystal Research and Technology*. 2007. Vol. 42, no. 3. P. 266–274.

[40] Amorphization and reduction of thermal conductivity in porous silicon by irradiation with swift heavy ions / P. J. Newby et al. *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 114, no. 1. P. 014903.

[41] Size evaluation of the fine morphological features of porous nanostructures from the perturbation of heat transfer by a pore filling agent / D. Andrusenko et al. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014. Vol. 194. P. 79–82.