

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ
КВАЗИОДНОМЕРНЫХ КРЕМНИЕВЫХ ПОЛИПРИЗМАНОВ**

К.А. Цыденов

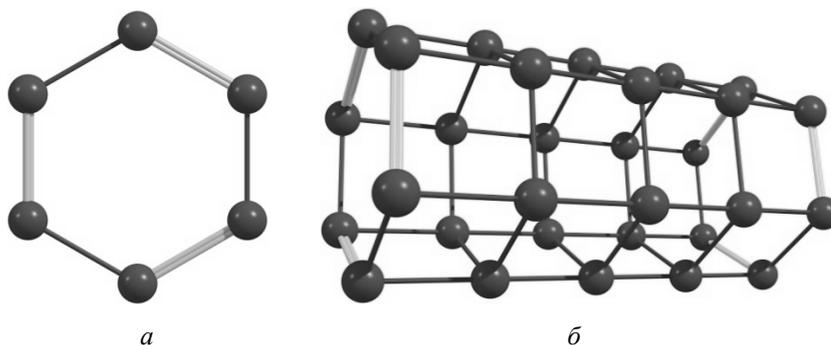
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

Методом неравновесной молекулярной динамики исследована теплопроводность кремниевых полипризматов с сечениями в виде правильного пяти- и шестиугольника. Для моделирования межатомных взаимодействий использовался потенциал Терсоффа. Рассчитана теплопроводность полипризматов в зависимости от их длины и температуры, а также разности температур на концах полипризмата. Установлено, что кремниевые полипризматы стабильны вплоть до температуры 550 К, после чего происходит их плавление. Переданное через полипризмат количество теплоты пропорционально времени и разности температур, но не зависит от длины системы, если эта длина находится в диапазоне 10–25 нм.

Ключевые слова: полипризматы, кремниевые наноструктуры, потенциал Терсоффа, молекулярная динамика, теплопроводность наноструктур.

Введение

Призмы – это молекулы с замкнутым каркасом в форме правильной призмы, образованным атомами кремния или углерода (рис. 1, *а*). Полипризмами называют протяженные квазиодномерные системы, состоящие из трех и более параллельно уложенных колец, скрепленных ковалентными связями [1] (рис. 1, *б*).

Рис. 1. Структура призмы (*а*) и полипризмы (*б*)

Геометрию полипризмата характеризует число атомов в одном кольце (m) и количество колец (n). В стандартной номенклатуре эти числа принято указывать в квадратных скобках, так что полипризмат обозначается как $[n, m]$ призмат [2]. В полипризматах имеются два типа ковалентных связей: параллельные главной оси полипризмата, соединяющие кольца друг с другом, и перпендикулярные этой оси, соединяющие атомы одного кольца. Межслоевые связи длиннее внутрислоевых как в углеродных, так и в кремниевых системах [3, 4].

Подобно нанотрубкам, полипризматы относятся к классу стержневых молекул [5], однако строения этих квазиодномерных систем существенно различаются. В отличие от нанотрубок, атомы в полипризматах имеют sp^3 -гибридизацию. Благодаря псевдоэффекту Яна – Теллера кремниевые наноструктуры склонны к образованию более сильной sp^3 -гибридизации в сравнении с углеродом [6]. Несмотря на такой тип гибридизации, углеродные полипризматы достаточного диаметра ($m > 7$), а также кремниевые полипризматы любого диаметра проявляют металлический тип проводимости [3]. Таким образом, они могут служить проводниками с экстремально малым поперечным сечением [7]. Кроме того, необычные электронные свойства полипризматов позволяют рассматривать их в качестве основы для активных одномерных элементов нанoeлектроники [3, 8].

Нетрадиционная геометрия каркаса полипризматов, предусматривающая напряженные прямые углы между ковалентными связями, затрудняет синтез таких структур [2]. На сегодняшний

день удалось синтезировать лишь несколько представителей семейства полипризматов – [2,3], [4], [2,4], [5] и [2,5] призматы [3]. Тем не менее эти системы активно исследуются в рамках теоретических и квантово-химических методик, таких как теория функционала электронной плотности (DFT). Было установлено, что энергия связи на атом в кремниевых полипризматах увеличивается с ростом их длины [4]. Кроме того, были рассчитаны электронные свойства и структурные характеристики полипризматов разного размера [9–11]. А. Poater провел ряд исследований, в которых посредством DFT были выявлены физико-химические свойства полипризматов в контексте их применения в биомедицине [12–14].

Настоящая работа посвящена исследованию теплопроводности кремниевых полипризматов. Они более стабильны, чем углеродные аналоги [15–17], и способны выдерживать температуры значительно выше комнатной [17]. Кроме того, в отличие от углеродных систем, кремниевые полипризматы могут служить контейнерами для других элементов, что позволяет использовать их для транспортировки атомов [18, 19] и в качестве ионных носителей в биомедицине [20]. Межатомное взаимодействие описывалось в рамках потенциала Терсоффа, который хорошо описывает теплопроводность кремниевых и углеродных нанотрубок в интересующем нас температурном интервале до 600 К [21–23].

1. Методика расчета

Объектами исследования являлись кремниевые $[n,5]$ и $[n,6]$ полипризматы, которые являются самыми термодинамически стабильными среди всех кремниевых [4] и углеродных [11] полипризматов. Взаимодействие атомов описывалось с использованием многочастичного потенциала Терсоффа с набором параметров Si-II из работы [24]. Отметим, что этот потенциал часто используется при расчете теплопроводности [25, 26] и других характеристик кремниевых наноструктур [27, 28].

Для реализации неравновесной молекулярной динамики использовалась схема, представленная на рис. 2. Призма разбивалась на три области: нагреваемая область, состоящая из N_1 пяти- или шестиугольных колец, охлаждаемая область, также содержащая N_1 колец, и центральная область, через которую происходил перенос тепла, содержащая N_2 колец.

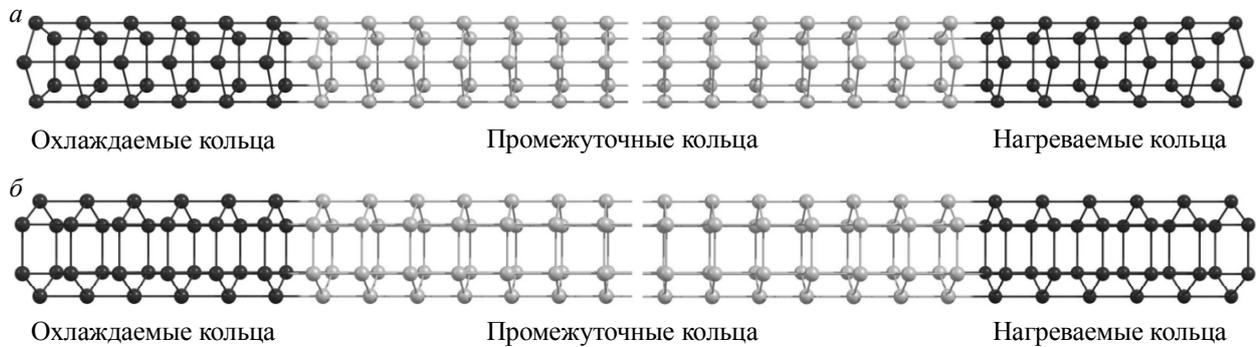


Рис. 2. Неравновесная молекулярная динамика для призматов с сечениями в виде правильного пяти- (а) и шестиугольника (б)

Начальные скорости задавались исходя из распределения Максвелла при температуре T , после чего система термализовалась в течение времени t_{th} . Затем скорости атомов в нагреваемой и охлаждаемой областях масштабировались таким образом, чтобы их микроканоническая температура составляла $T+\Delta T/2$ и $T-\Delta T/2$ соответственно. Это позволяло поддерживать желаемую разность температур ΔT между краями призмы. Микроканоническая температура каждой области определялась как мера энергии относительного движения атомов и рассчитывалась по формуле [29]

$$\frac{kT}{2} = \frac{\langle E_{kin} \rangle}{3N}.$$

Здесь $\langle E_{kin} \rangle$ – усредненная по времени кинетическая энергия атомов соответствующей области; $N = 5N_1$ или $6N_1$ – количество атомов кремния, относящихся к этой области; k – постоянная

Больцмана. В ходе моделирования рассчитывалась дополнительная кинетическая энергия E_1 , передаваемая нагреваемой области, а также кинетическая энергия E_2 , забираемая у охлаждаемой области. Количество энергии, прошедшее через центральную область призма, определялось как $E = (E_1 + E_2)/2$.

Уравнения движения интегрировались с использованием метода скоростей Верле (velocity Verlet) [30] с временным шагом в 1 фс. Диапазон изменения указанных выше параметров приведен в таблице. Каждый расчет повторялся 50 раз с разными наборами случайных чисел, определяющими начальные скорости атомов; далее результаты таких расчетов усреднялись. Для проведения моделирования использовалась наша собственная программа Tersoff [31].

Диапазон изменения параметров молекулярно-динамического расчета: температуры T , времени моделирования t , времени термализации t_{th} , количества колец в нагреваемой/охлаждаемой N_1 и центральной N_2 областях, разности температур между концами полипризма ΔT

| Параметры | T , К | t , пс | t_{th} , пс | N_1 | N_2 | ΔT , К |
|--------------------|---------|----------|---------------|-------|--------|----------------|
| Диапазон изменения | 200–800 | 25–275 | 25–275 | 4–28 | 20–120 | 10–110 |

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 3 показан график зависимости переданной энергии E от времени. Из рисунка видна хорошая корреляция между величинами E_1 и E_2 , свидетельствующая о корректности расчета. Зависимость является линейной (коэффициент корреляции $R^2 = 0.999$). На основании этого был сделан вывод, что времени нагрева $t = 50$ пс достаточно для исследования теплопроводности призма, поэтому это значение t использовалось во всех последующих расчетах.

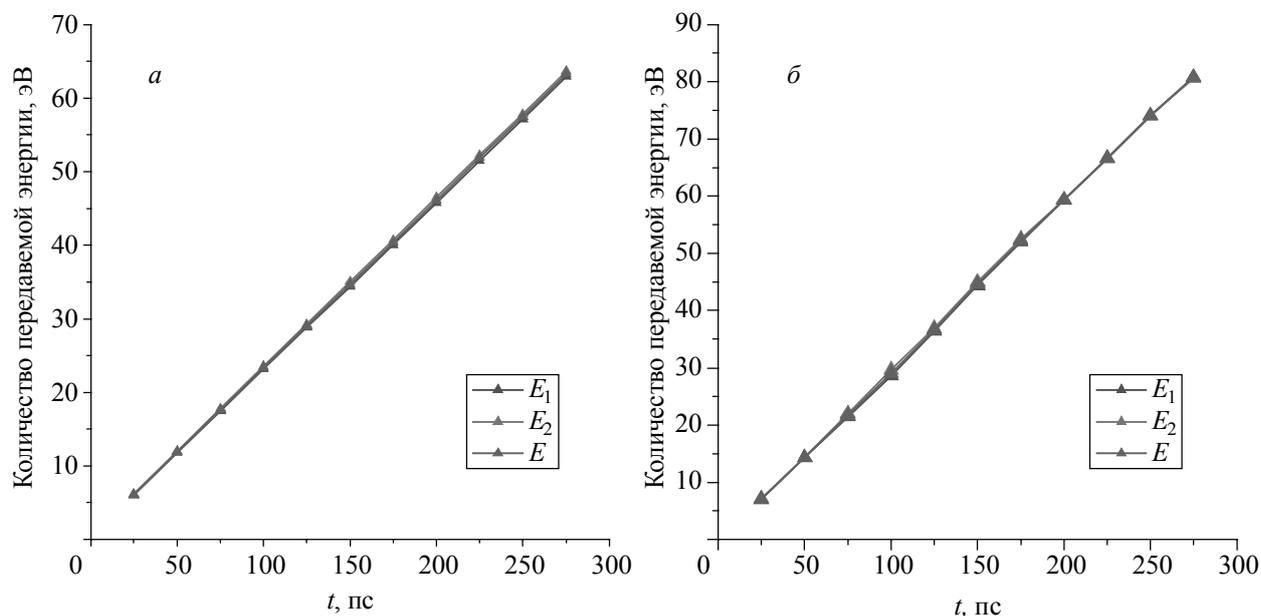


Рис. 3. Зависимость переданной энергии от времени моделирования для призма в форме правильного пяти- (а) и шестиугольника (б). Параметры расчета, остававшиеся неизменными: $T = 300$ К; $t_{th} = 150$ пс; $N_1 = 12$; $N_2 = 50$; $\Delta T = 100$ К

На рис. 4 показана зависимость переданной энергии от времени термализации. Из рисунка видно, что слишком малое время термализации ведет к значительному расхождению E_1 и E_2 , поскольку при этом часть переданной энергии идет на разогрев центральной части призма. Рис. 4 показывает, что время термализации 150 пс является достаточным. Дальнейшее увеличение этого времени не влияет на результаты моделирования. В дальнейших расчетах время термализации было выбрано равным 150 пс.

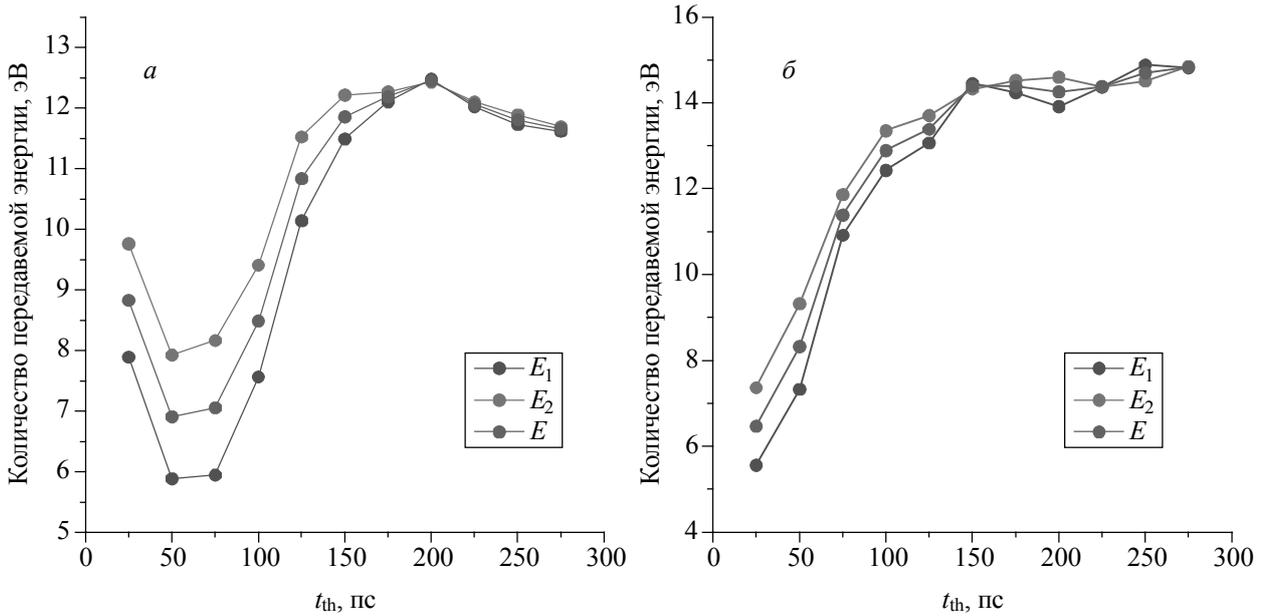


Рис. 4. Зависимость переданной энергии от времени моделирования для призма в форме правильного пяти- (а) и шестиугольника (б). Параметры расчета, оставшиеся неизменными: $T = 300$ К; $t = 50$ пс; $N_1 = 12$; $N_2 = 50$; $\Delta T = 100$ К

На рис. 5 приведена зависимость переданной энергии от числа подогреваемых/охлаждаемых колец N_1 . Малое значение N_1 не соответствует постановке решаемой задачи и приводит к неверным результатам. По мере увеличения N_1 количество переданной энергии выходит на насыщение и перестает зависеть от N_1 . Опираясь на приведенные графики, мы выбрали $N_1 = 12$ в качестве достаточного значения, которое использовалось для дальнейших расчетов. Таким образом, области «нагревателя» и «холодильника» моделировались фрагментами полипризмы, содержащего 60 или 72 атома кремния каждая.

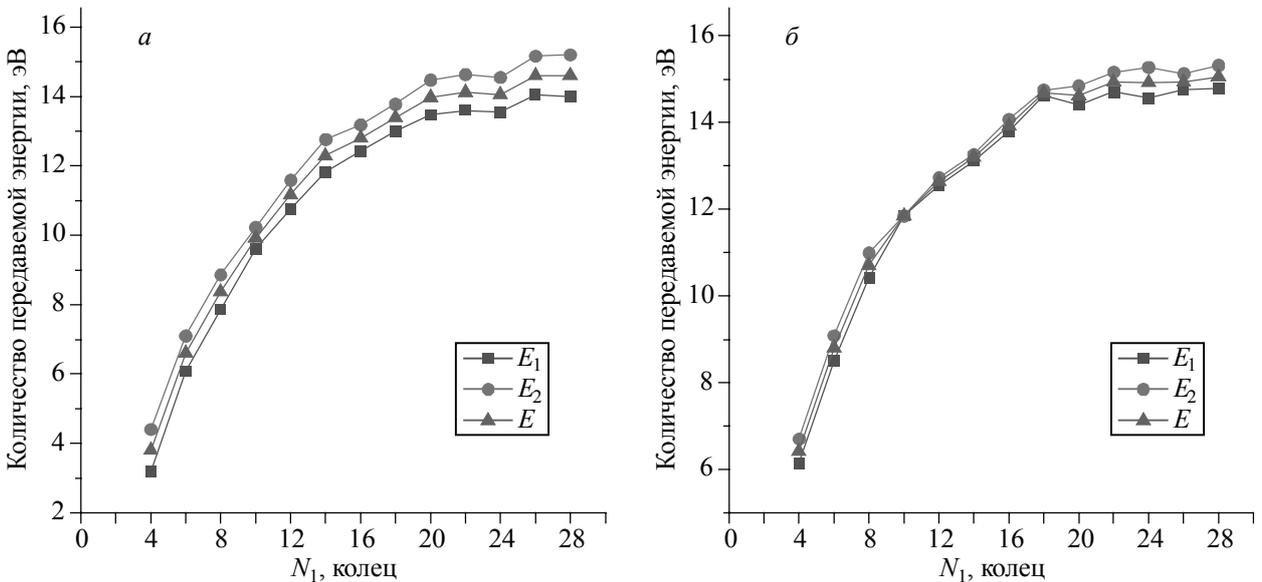


Рис. 5. Зависимость переданной энергии от количества N_1 подогреваемых/охлаждаемых колец призма с сечением в форме правильного пяти- (а) и шестиугольника (б). Параметры расчета, оставшиеся неизменными: $T = 300$ К; $t_{th} = 150$ пс; $t = 50$ пс; $N_2 = 50$; $\Delta T = 100$ К

Рис. 6 иллюстрирует зависимость переданной энергии от разности температур ΔT . В исследуемом интервале величин ΔT видна прямая пропорциональная зависимость, согласующаяся с законом Фурье (коэффициент линейной корреляции $R^2 = 0.997$).

На рис. 7 изображена зависимость переданной энергии от длины полипризмана, из которой видно, что она сначала снижается с увеличением длины центральной области вплоть до 100 колец, а затем практически не меняется.

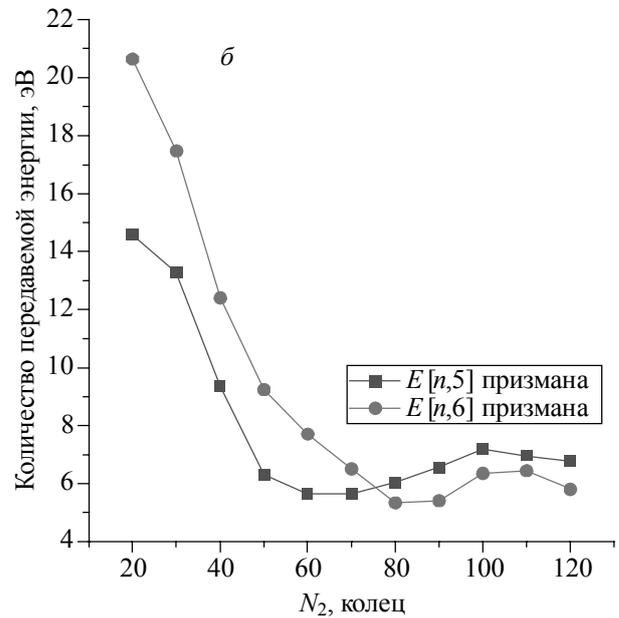
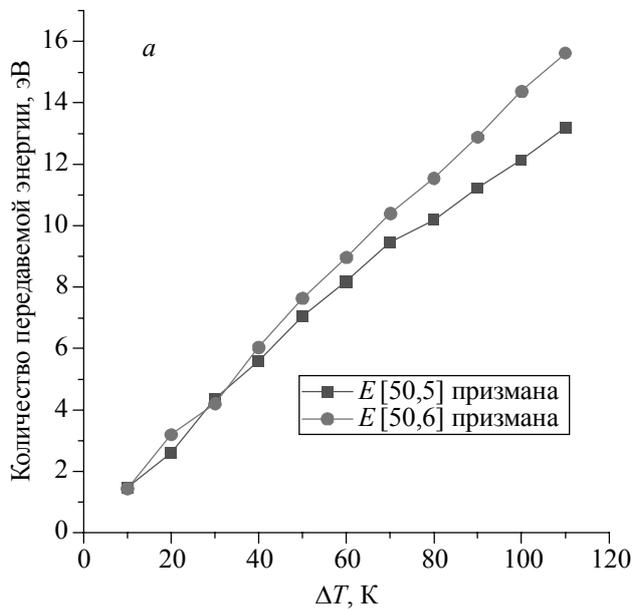


Рис. 6. Зависимость теплопроводности от разности температур [50,5] призмана, [50,6] призмана. $T = 300$ К; $t_{th} = 150$ пс; $t = 50$ пс; $N_1 = 12$; $N_2 = 50$

Рис. 7. Зависимость теплопроводности от длины [n,5] призмана, [n,6] призмана. $T = 300$ К; $t_{th} = 150$ пс; $t = 50$ пс; $N_1 = 12$; $\Delta T = 100$ К

На рис. 8 показана зависимость проводимой энергии от температуры. Оба призмана демонстрируют монотонную зависимость теплопроводности от температуры в диапазоне от 200 до 550 К.

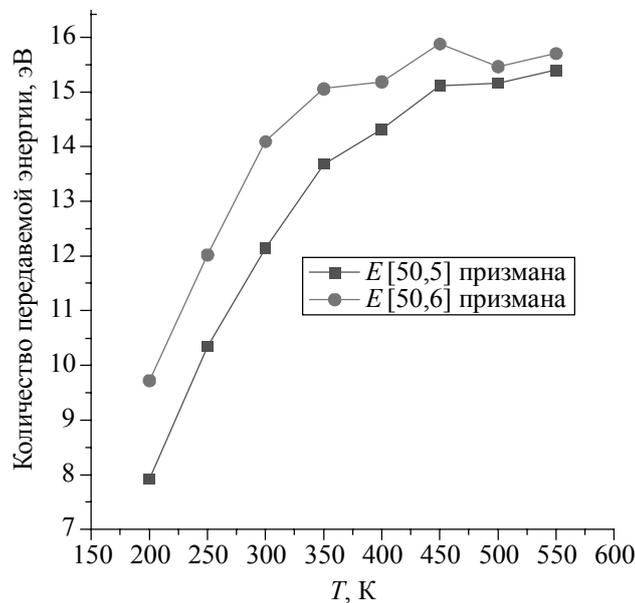


Рис. 8. Зависимость теплопроводности от температуры [50,5] призмана, [50,6] призмана. $dT = 100$ К; $t_{th} = 150$ пс; $t = 50$ пс; $N_1 = 12$; $N_2 = 50$

Прямое сравнение теплопроводности квазиодномерной наносистемы, такой как кремниевый полипризман, и объемного материала невозможно. Это связано с тем, что проводимость наноструктур сложно зависит от их размеров, а площадь их поперечного сечения не всегда возможно определить. Тем не менее мы решили проиллюстрировать теплопроводность разных материалов на

примере беспереходного нанотранзистора, описанного в работе [32]. Транзисторы такого типа считаются перспективными для использования в наноустройствах. Одной из проблем беспереходных нанотранзисторов является эффект самонагрева, поэтому для данного устройства необходим эффективный способ охлаждения.

Теплопроводность рассчитана для системы с прямоугольным сечением $82 \times 10 = 820 \text{ нм}^2$ и длиной 1 мкм, состоящей из различных материалов: листа меди толщиной 1 мкм, «леса» вертикальных углеродных одностенных нанотрубок (10,10) [33] и кремниевых полипризматов с сечением в виде правильного шестиугольника, рассматриваемых в данной статье. Расчеты проведены при постоянных условиях: $T = 300 \text{ К}$, $\Delta T = 100 \text{ К}$, $L = 1 \text{ мкм}$.

Коэффициент теплопроводности меди при комнатной температуре равен 394 Вт/(м·К) . Поскольку лист меди занимает всю охлаждаемую площадь 820 нм^2 , то тепловая мощность, отводимая от транзистора медным листом, равна 0.032 мВт .

Коэффициент теплопроводности углеродной одностенной нанотрубки (УОСНТ) при температуре 300 К и длине 1 мкм равен 200 Вт/(м·К) [33], среднее радиальное расстояние – 0.67 нм и толщина стенки – 0.34 нм , таким образом, площадь УОСНТ равна 6.41 нм^2 . Тепловая мощность, отводимая одной нанотрубкой, составит 0.00013 мВт . На площадке размером $82 \times 10 \text{ нм}$ с интервалом в 0.34 нм можно расположить 136 нанотрубок, значит общее количество тепловой мощности, отводимое нанотрубками от транзистора, составит 0.017 мВт . Аналогичным образом легко вычислить, что расположенные на той же площади 850 полипризматов могут отводить тепловую мощность 0.019 мВт . Таким образом, для рассматриваемых геометрических параметров полипризмы и нанотрубки обеспечивают примерно одинаковую теплопроводность, сопоставимую с теплопроводностью меди. Отметим, однако, что при других геометрических параметрах это соотношение может меняться.

Заключение

В данной работе было проведено моделирование теплопроводности кремневых $[n,5]$, $[n,6]$ призматов методом молекулярной динамики с использованием потенциала Терсоффа. Были получены данные об изменении теплопроводности в зависимости от различных параметров, таких как длина полипризмата, температура, разность температур на концах полипризмата, размер подогреваемых/охлаждаемых участков на концах призмата, время нагрева, время термализации. Количество переданной через полипризмат энергии пропорционально времени нагрева и разности температур, что хорошо согласуется с законом Фурье. После достижения длины в 100 колец количество переданной энергии перестает зависеть от длины полипризмата, что согласуется с данными для нанотрубок и других наносистем. Теплопроводность полипризматов увеличивается с температурой вплоть до 550 К , затем происходит плавление полипризмата. Проведенное моделирование показывает, что экстремально тонкие кремниевые полипризмы могут служить не только проводниками тока, как было показано ранее, но и тепла. Кроме того, полученные результаты могут быть интересны для дальнейшего исследования термофореза атомов лития и других элементов внутри полипризматов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Minyaev R.M., Minkin V.I., Gribova T.N., et al. // *J. Organic Chem.* – 2003. – V. 68. – No. 22. – P. 8588.
2. Lewars E.G. *Modeling Marvels: Computational Anticipation of Novel Molecules.* – Springer Science & Business Media, 2008. – 287 p.
3. Maslov M.M., Grishakov K.S., Gimaldinova M.A., et al. // *Fuller., Nanotubes Carbon Nanostruct.* – 2020. – V. 28. – No. 2. – P. 97–103.
4. Gimaldinova M.A., Katin K.P., Salem M.A., et al. // *Lett. Mater.* – 2018. – V. 8. – No. 4. – P. 454–457.
5. Hirsch A. // *Angewandte Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41. – No. 11. – P. 1853–1859.
6. Perim E., Paupitz R., Botari T., et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – No. 44. – P. 24570–24574.
7. Katin K.P., Grishakov K.S., Gimaldinova M.A., et al. // *Comput. Mater. Sci.* – 2020. – V. 174. – P. 109480.
8. Sergeev D. // *Adv. Nano Res.* – 2021. – V. 10. – No. 5. – P. 471.
9. Kuzmin S., Duley W.W. // *Phys. Lett. A.* – 2010. – V. 374. – No. 11–12. – P. 1374–1378.
10. Kuzmin S., Duley W.W. // *Fuller., Nanotubes Carbon Nanostruct.* – 2012. – V. 20. – No. 8. – P. 730.
11. Katin K.P., Shostachenko S.A., Avkhadiyeva A.I., et al. // *Adv. Phys. Chem.* – 2015. – V. 2015. – P. 506894.

12. Poater A., Saliner A.G., Cavallo L., et al. // *Current Med. Chem.* – 2012. – V. 19. – No. 30. – P. 5219–5225.
13. Poater A., Saliner A.G., Solà M., et al. // *Expert Opinion on Drug Delivery.* – 2010. – V. 7. – No. 3. – P. 295–305.
14. Poater A., Saliner A.G., Carbó-Dorca R., et al. // *J. Comput. Chem.* – 2009. – V. 30. – No. 2. – P. 275–284.
15. Equbal A., Srinivasan S., Sathyamurthy N. // *J. Chem. Sci.* – 2017. – V. 129. – No. 7. – P. 911–917.
16. Shostachenko S.A., Maslov M.M., Prudkovskii V.S., et al. // *Phys. Solid State.* – 2015. – V. 57. – No. 5. – P. 1023–1027.
17. Katin K.P., Maslov M.M., et al. // *Mol. Simulat.* – 2018. – V. 44. – No. 9. – P. 703–707.
18. Manzetti S., Lu T., Behzadi H., et al. // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – No. 95. – P. 78192.
19. Katin K.P., Javan M.B., Maslov M.M., et al. // *Chem. Phys.* – 2017. – V. 487. – P. 59–66.
20. Vach H. // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – No. 12. – P. 5477–5481.
21. Motamedi M., Safdari E., Nikzad M. // *Int. Commun. Heat Mass Transfer.* – 2021. – V. 129. – P. 105692.
22. Tang Y.W., Huang Z., Wang X., et al. // *J. Comput. Theor. Nanosci.* – 2006. – V. 3. – No. 5. – P. 824–829.
23. Shen H.J. // *Comput. Mater. Sci.* – 2009. – V. 47. – No. 1. – P. 220–224.
24. Erhart P., Albe K. // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – No. 3. – P. 035211.1–035211.14.
25. Zhang X., Nguyen H., Paci J.T., et al. // *npj Comput. Mater.* – 2021. – V. 7. – P. 113.
26. Liu B., Reddy C.D., Jiang J., et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2014. – V. 47. – No. 16. – P. 165301.
27. Yoo S., Lee B., Kang K. // *Nanotechnology.* – 2021. – V. 32. – No. 29. – P. 295702.
28. Baimova J.A., Dmitriev S.V., Zhou K. // *Superlattices and Microstructures.* – 2013. – V. 54. – P. 39–46.
29. Jellinek J., Goldberg A. // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113. – No. 7. – P. 2570–2582.
30. Young P. The leapfrog method and other symplectic algorithms for integrating Newton's laws of motion: Lecture notes in University of California. – Santa Cruz, 2014.
31. Цыденов К.А. Программное обеспечение для генерирования атомных координат кремниевых наноструктур // Свидетельство о государственной регистрации ПрЭВМ, рег. № 2021669249 от 25.11.2021. – М.: Роспатент, 2021.
32. Anvarifard M.K., Ramezani Z., Amiri I.S., et al. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2020. – V. 107. – P. 104849.
33. Salaway R.N., Zhigilei L.V. // *Int. J. Heat Mass Transfer.* – 2014. – V. 70. – P. 954–964.

Поступила в редакцию 01.02.2022,
принята в печать 24.10.2022.

Цыденов Кирилл Андреевич, бакалавр, инженер научного проекта кафедры обработки металлов давлением НИТУ «МИСиС», e-mail: kirilleydenov@yandex.ru.