

A HŐTRANSPORT DINAMIKÁJÁNAK VÁLTOZÁSA A MÉRET FÜGGVÉNYÉBEN

MÁRKUS FERENC

Összefoglalás

Mind a kísérleti eredmények mind a számítógépen futtatott numerikus modellek azt mutatják, hogy a jólismert, makroszkopikus méreteken disszipatív és ennek következtében irreverzibilis folyamatok – mint pl. a hővezetés, diffúzió, elektromos vezetés – nanoskálán explicit ballisztikus (hullám-)terjedést is mutatnak a diffúziós terjedés mellett. Ennek megfelelően – egyrészt – a hőterjedés Fourier-féle, diffúziós mechanizmust magában foglaló, egyenletét olyan téregyenletre kell módosítani, amely az egyidejű ballisztikus-diffúziós vezetési mechanizmust helyesen tudja kezelni. Másrészt kiderül, hogy figyelembe kell venni a határoló felületek (falak) az energiatranszportban résztvevő részecskékre – fononokra – gyakorolt reflexiós hatást is. A fluktuáció-disszipáció elméletén alapuló időkorrelációs függvényeken keresztül bemutatásra kerül, hogy a méret- és falhatás együttesen miként határozzák meg a termikus energiatranszportot, és milyen dinamikai fázisátalakulások jöhetnek létre ezek változtatása során.

Kulcsszavak: *Termikus energiatranszport, dinamikai fázisátalakulás, nanoskála méret- és falhatás, ballisztikus transzport*

Bevezetés

A néhány 10-100 nm vastagságú rétegen át történő termikus energiatranszport vizsgálata számtalan érdekes eredményt hozott az elmúlt évtizedben. A kísérleti tapasztalatok (Ju *et al.*, 1999; Cahill *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2004; Brown *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2006) és az elméleti kutatások (Mahan *et al.*, 1988; Chen, 2001; Henry *et al.*, 2008) egyaránt azt mutatják, hogy ezen a méretskálán a makroszkopikushoz képest a vezetési mechanizmus lényegesen megváltozik. Ennek az oka az, hogy a transzportban résztvevő energiahordozók (itt a fononok) átlagos szabad úthossza összemérhetővé válik a geometriai méretekkel. Ez a viselkedés más transzport jelenségek, mint pl. elektromos vezetés és a részecsketranszportok, eseteiben hasonlóan ismertek. A termikus terjedés leírására a Fourier-féle hővezetés (konstitutív) anyagegyenlete biztosan nem elégséges, ugyanakkor még ma sem tisztázott, melyik lenne a legalkalmasabb téregyenlet, amely magában hordozza a klasszikus értelemben vett diffúziós és egyúttal a ballisztikus terjedést. Az energiamérleget kifejező egyenlet mellett szükség van a módosított anyagegyenletre, amely a jelen modellben – a statisztikus elmélet megfontolásai alapján megadott kettős fáziskésésű egyenlet (Tzou, 1995; Anderson *et al.*, 2006). Az utóbbi időben egyre nyilvánvalóbbá válik és kezd matematikai alakot ölni a határfelület hatása (Chen, 2001; Alvarez *et al.*, 2010). Ez a fononok felületi reflexiójával kapcsolatos, és a folyamat viselkedésére lényeges hatást gyakorol. A kísérletek tanulságai szerint a réteg vastagságával rendkívül jelentősen változik a hővezetési együttható (összefüggésben a fononok szabad úthosszával), így a hőterjedést vizsgáló modellben ezt is szükséges figyelembe venni. A felállított egyenletekkel leírt transzport a fluktuáció-disszipáció elméletén keresztül tanulmányozható (McKane, 2001; Vázquez, 2009a, 2010). A modellből származtatott korrelációs függvények világosan számot adnak a termikus terjedés dinamikájáról és dinamikai fázisátalakulásáról (Gambár, 2007,

2008; Vázquez, 2009b; Márkus, 2011). Az elemzés azt mutatja, hogy a határfelület hatása a gondoltnál is nagyobb mértékű, így a nanomértű tartományban hatását semmiképp nem lehet elhanyagolni (Márkus *et al.*, 2013).

Mérleg - és konstitutív egyenletek, mérethatások valamint a határoló felületek

A forrásmentes hővezetés belső energia mérlege

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{\rho c_v} \frac{\partial q}{\partial x} = 0, \tag{1}$$

ahol T a hőmérséklet, ρ tömegsűrűség és c_v a fajhő. Az hőáram-sűrűséget és a hőmérséklet hellyel való változását a

$$q = -K \frac{\partial T}{\partial x} \tag{2}$$

Fourier-törvény kapcsolja össze, amely matematikailag ebben a lineáris alakban a legegyszerűbb. A K paraméter a hővezetési együttható, amely általában nemcsak a helynek és időnek a függvénye, hanem magának a hőmérsékletnek is. Jelen vizsgálatban a K -t konstansnak rögzítjük, illetve később a minta vastagságától való függését engedjük meg. A hőáram-sűrűség (2) kifejezését az energiamérleg (1) egyenletébe helyettesítve jutunk a hővezetés

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{K}{\rho c_v} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \tag{3}$$

Fourier-féle egyenletéhez. Ez az egyenlet a makroszkopikus léptékű hővezetési folyamatoknak leírására teljes mértékben alkalmas. Ugyanakkor az elmélet nyilvánvaló hiányossága, hogy a fizikai hatás sebessége vég-telennek adódik – azaz, hogy a hőmérséklet-változások a végtelen távoli térpontokban is egyidejűleg kifejtik hatásukat – , amely tény ellentmond mind realitásérzéknek mind a speciális relativitás elvárásainak. Éppen ezért már Maxwell majd később Cattaneo és Vernotte javaslatot tett a Fourier-törvény (Maxwell, 1867; Cattaneo, 1948; Vernotte, 1958)

$$q + \tau \frac{\partial q}{\partial t} = -K \frac{\partial T}{\partial x} \tag{4}$$

alakú általánosítására. A baloldalon álló második tag a hőterjedés egyfajta tehetetlenségét fogalmazza meg a τ relaxációs idővel. Ezt az valamint az (1) energiamérleg egyenletet felhasználva egy olyan

$$\tau \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{K}{\rho c_v} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \tag{5}$$

egyenlethez jutunk, amely a véges terjedésről valamilyen értelemben számot tud adni. Ugyanakkor olyan megoldásokat is szolgáltat, amelyek ellentmondanak a

termodinamika II. főtételének (Lebon *et al.*, 2008). E komoly probléma feloldásának egyik lehetősége a statisztikus megfontolásokkal is alátámasztott ún. kettős fáziskésésű

$$q + \tau \frac{\partial q}{\partial t} = K \left[\frac{\partial T}{\partial x} + \tau \frac{K_F}{K} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \right] \quad (6)$$

egyenlet alkalmazása (Chen, 2001; Anderson *et al.*, 2006). Itt a K_F együttható egy K - hoz hasonló hővezetési együttható. A konstitutív egyenlet ezen általánosítását fogjuk vizsgálatunkban alkalmazni.

A tapasztalat azt mutatja, hogy a K vezetési együttható a minta L vastagságával és a fononok l átlagos szabad úthosszával egyaránt kapcsolatos (Alvarez *et al.*, 2007, 2008)

$$K(\{Kn\}) = \frac{K}{2\pi^2 \{Kn\}^2} \left[\sqrt{1 + 4\pi^2 \{Kn\}^2} - 1 \right], \quad (7a)$$

és fizikai okokból hasonlóképpen a másik együtthatóra is érvényes

$$K_F(\{Kn\}) = \frac{K_F}{2\pi^2 \{Kn\}^2} \left[\sqrt{1 + 4\pi^2 \{Kn\}^2} - 1 \right]. \quad (7b)$$

A $\{Kn\}$ paraméter az ún. Knudsen-szám, amely: $\{Kn\} = \frac{l}{L}$

Annak ellenére, hogy a Knudsen-szám tartalmazza a vastagságot, még nem beszélhetünk véges méretű rétegről. Ehhez szükség van a határon a környezet T_h hőmérsékletnek és a q hőáramnak a figyelembe vételére (Chen, 2001; Alvarez, 2010)

$$\tau_b \frac{\partial T}{\partial t} + T = T_h - qR, \quad (8)$$

ahol a baloldal első tagja a relaxációval (τ_b a relaxációs idő), a jobboldal második tagja falkölcsönhatással (R „hőellenállási” együttható) kapcsolatos.

Spektrumok és korrelációs függvények

A vékony filmekben keresztüli termikus energiatranszportot az (1), (6) és (8) egyenletek írják le. Jelen vizsgálatban arra szeretnénk választ kapni, hogy milyen hullámszámú módusok esetén disszipatív illetve ballisztikus (oszilláló) a terjedés. Ennek eldöntése az időkorrelációs függvények kiszámolása segítségével történhet. Első lépésként – a bonyolult részlet-számolásokat mellőzve – a fluktuáció-disszipáció elmélet (McKane, 2001; Vázquez, 2009, 2010) módszereit alkalmazva a határfelületi és mérethatásokat is figyelembe vevő terjedő módusok

$$S(k, \omega) = \left[\left(1 + \sigma \tau_b - q c_v R \frac{\omega}{k} \right)^2 + \left(\tau_b \omega + \frac{q c_v R \sigma}{k} \right)^2 \right]^{-1} \times$$

$$\frac{K(\{Kn\})k^2}{\left(\frac{K(\{Kn\})}{\rho c_v}k^2 - \tau\omega^2\right)^2 + \left(1 + \frac{\tau K_F(\{Kn\})}{\rho c_v}k^2\right)^2 \omega^2} \quad (9)$$

spektrumát számoljuk ki. Itt ω a módus körfrekvenciája, k a hullámszáma, míg σ a számolás során megjelenő csillapítási tényező. Az időkor-relációs függvény, amelyből az adott módus terjedési tulajdonságait közvetlenül le tudjuk olvasni, a spektrum Fourier-transzformáltjaként áll elő

$$C(k, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} S(k, \omega) e^{i\omega t} d\omega. \quad (10)$$

A határfeltételek által kontrollált dinamikai fázisátalakulások a termikus energiaterjedés folyamatában

A fal- és mérethatás okozta hőterjedésbeli dinamikaváltozást a szilícium esetére

mutatjuk meg (Márkus *et al.*, 2013). A fizikai adatok rendre: sűrűség $\rho = 2330 \frac{kg}{m^3}$,

fajhő $c_v = 710 \frac{J}{kgK}$, hővezetés együttható $K = 149 \frac{W}{Km}$. A hővezetés késésével

kapcsolatos hővezetés értékét $K_F = 10 \frac{W}{Km}$ -nek választjuk. A fononok átlagos szabad

úthosszát $l = 200 \text{ nm}$ -nek, a referencia hőmérsékletet $T_0=1K$ -nek vesszük. A számolásokat két Knudsen-számra végezzük el: $\{Kn\}_1 = 2$ és $\{Kn\}_2 = 3.33$.

Az 1. a-b ábrákon a kiszámolt spektrumokat láthatjuk mindkét Knudsen-számra a

$k = 3000 \frac{1}{m}$ hullámszám értéknél. A széles omega tartomány miatt érdemes a

spektrumot két különböző skálára bontani. A keskeny vonal a $\{Kn\}_1 = 2$, míg a vastag

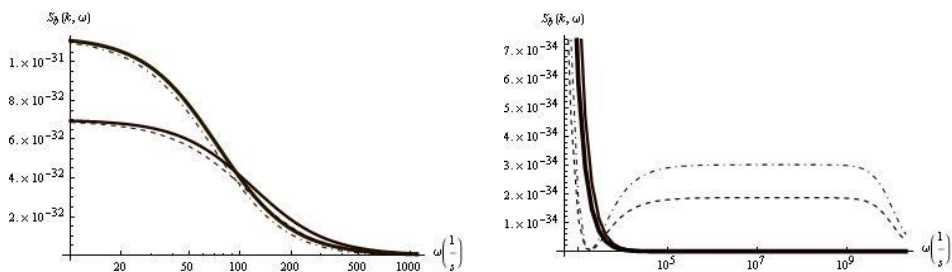
vonala a $\{Kn\}_2 = 3.33$ értékre vonatkozik. Ekkor $R = 0 \frac{m^2K}{W}$; $\tau_b = 0 \text{ s}$ és

$\sigma = 1 \frac{1}{s}$. A vonalak mellett futó egy-egy szaggatott vonal az adott Knudsen-szám

értéknél történő falhatás bekapcsolását jelentő $R = 1 \times 10^{-6} \frac{m^2K}{W}$ hőellenállás

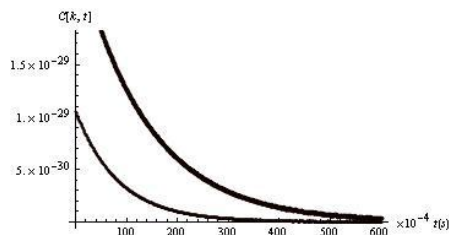
értékhez, valamint $\tau_b = 5 \times 10^{-10} \text{ s}$ és $\sigma = 1 \frac{1}{s}$ tartozik. Jól látható, hogy a

hőellenállás megjelenése milyen látványosan megváltoztatja a nagyfrekvenciás viselkedést.



1. a-b ábra: A két Knudsen-számhoz tartozó spektrumok a falhatás nélkül illetve annak figyelembe vételével.

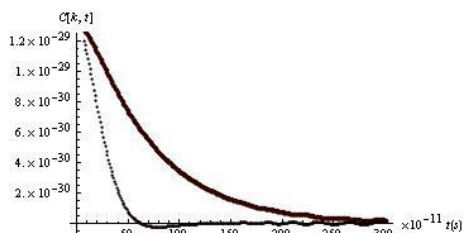
Ha a $k = 3000 \frac{1}{m}$ hullámszáma az időkorrelációs függvényeket az $R = 0$ és $\tau_b = 0$ paraméterekkel ábrázoljuk, akkor a tisztán disszipatív (bomló) viselkedés a 2. ábrán azonosítható.



2. ábra: Korrelációs függvények: a két Knudsen-számhoz tartozó bomló állapotok azonos hullámszám mellett.

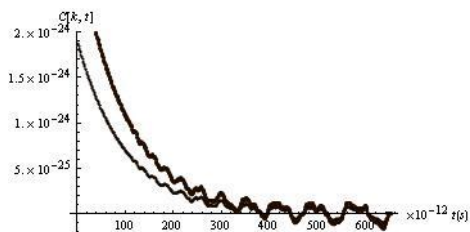
A $\{Kn\}_1 = 2$ Knudsen-szám értéke mellett hullámszám értékét $k = 1 \times 10^7 \frac{1}{m}$ -nek

(vastag vonal) valamint $k = 1,8 \times 10^7 \frac{1}{m}$ -nek (vékony vonal) véve ábrázoljuk az időkorrelációs függvényeket (3. ábra). Látható, hogy a nagyobb hullámszám esetében a bomló állapot helyett megjelenik egy oszcilláló – a hullámszerű terjedésnek megfelelő – állapot. Ez a terjedési mechanizmusban történő dinamikai fázisátalakulás jellemzője. (A változás az időskálán is leolvasható.)



3. ábra: A korrelációs függvényekből leolvasható dinamikai változás azonos Knudsen-szám mellett két különböző hullámszám esetén.

A 4. ábrán a hullámszám $k = 3000 \frac{1}{m}$ értékűnek véve továbbá a falhatást „bekapcsolva” ($R = 1 \times 10^{-6} \frac{m^2 K}{W}$, $\tau_b = 5 \times 10^{-10} s$ és $\sigma = 1 \frac{1}{s}$) a 2. ábrán látható bomló állapot a 3. ábrán is látható oszcilláló állapotba megy át. (A változás az időskálán is leolvasható.)



4. ábra: A falhatás miatt megjelenő oszcilláló állapot.

Összefoglalás

A folyamatokon belüli változások tanulmányozásának egy jól bevált módszerét, a rendszerbeli fluktuációk korrelációs függvényeinek vizsgálatán alapuló fluktuáció-disszipáció elméletét alkalmaztuk a vékony rétegekben (10-100 nm) végbemenő dinamikai fázisátalakulások leírására. Megmutattuk, hogy a nanoskálán végbemenő termikus energiaterjedés leírásában mindenképp figyelembe kell venni mind a mérethatás miatt fennálló vezetőképesség változást mind a falhatásnak tulajdonítható hő-ellenállást. Ez utóbbi a fononok falakon történő visszaverődésével kapcsolatos. E jelenség nanoskálára vonatkozó pontos megértése azért fontos, mert minden transzportfolyamat a termikus energiaterjedéssel termodinamikai kapcsolatban van, így azok lefolyását lényegesen megváltoztathatja.

Hivatkozott források:

- Alvarez F. X., Jou D.(2007): *Memory and Nonlocal Effects in Heat Transport: From Diffusive to Ballistic Regimes*, Appl. Phys. Lett. **90**, 083109 .
- Alvarez F. X., Jou D.(2008): *Size and frequency dependence of effective thermal conductivity in nanosystems*, J. Appl. Phys. **103**, 094321 .
- Alvarez F. X., Jou D.(2010): *Boundary Conditions and Evolution of Ballistic Heat Transport*, J. Heat Trans. **132**, 012404
- Anderson C. D. R., Tamma K. K.(2006): *Novel Heat Conduction Model for Bridging Different Space and Time Scales*, Phys. Rev. Lett. **96**, 184301
- Brown E., Hao L., Gallop J. C., Macfarlane J. C.(2005): *Ballistic Thermal and Electrical Conductance Measurements on Individual Multiwall Carbon Nanotubes*, Appl. Phys. Lett. **87**, 023107
- Cahill D. G., Ford W. K., Goodson K. E.(2003): Mahan G. D., Majumdar A-, . Maris H. J., Merlin R., Phillpot S. R., *Nanoscal Thermal Transport*, J. Appl. Phys. **93**, 793
- Cattaneo C.(1948): *Sulle conduzione del calore*, Atti Semin. Mat. Fis. Univ. Modena **3**, 3
- Chen G.(2001): *Ballistic-Diffusive Heat-Conduction Equations*, Phys. Rev. Lett. **86**, 2297
- Gambár K., Márkus F.(2008): *A Simple Mechanical Model to Demonstrate a Dynamical Phase Transition*, Rep. Math. Phys. **62**, 219

- Gambár K., Márkus F.(2007): *A possible dynamical phase transition between the dissipative and the non-dissipative solutions of a thermal process*, Phys. Lett. A **361**, 283
- Henry A. S., Chen G.(2008): *Spectral Phonon Transport Properties of Silicon Based on Molecular Dynamics Simulations and Lattice Dynamics*, J. Comput. Theor. Nanosci. 5 1.
- Ju Y. S., Goodson K. E.(1999): *Phonon Scattering in Silicon Films with Thickness of Order 100 nm*, Appl. Phys. Lett. **74**, 3005
- Lebon G., Jou D., Casas-Vázquez J.(2008): *Understanding non-equilibrium thermodynamics* (Springer, Berlin,).
- Liu W., Asheghi M.(2004): *Phonon–boundary Scattering in Ultrathin Single-crystal Silicon Layers*, Appl. Phys. Lett. **84**, 3819
- Mahan G. D., Claro F.(1988): *Nonlocal theory of thermal conductivity*, Phys. Rev. B **38**, 1963
- Maxwell J. C.(1867): *On the Dynamical Theory of Gases*, Philos. Trans. R. Soc. London **157**, 49
- Márkus F.(2011): *Can a Lorentz invariant equation describe thermal energy propagation problems?* (in *Heat conduction – Basic research*, ed: V. S. Vikhrenko) (InTech, Rijeka,).
- Márkus F., Gambár K.(2013): *Heat propagation dynamics in thin silicon layers*, Int. J. Heat and Mass Transfer. **56**, 495
- McKane A. J., Vázquez F.(2001): *Fluctuation Dissipation Theorems and Irreversible Thermodynamics*, Phys. Rev. E **64**, 046116
- Tzou D. Y.(1995): *The Generalized Lagging Response in Small-scale and High-Rate Heating*, Int. J. Heat Mass Transfer **38**, 3231
- Vázquez F., Márkus F.(2009a): *Size Scaling Effects on the Particle Density Fluctuations in Confined Plasmas*, Phys. Plasmas **16**, 112303
- Vázquez F., Márkus F.(2009b): *Size Effects on Heat Transport in Small Systems: Dynamical Phase Transition from Diffusive to Ballistic Regime*, J. Appl. Phys. **105**, 084915
- Vázquez F., Márkus F.(2010): *Non-Fickian Particle Diffusion in Confined Plasmas and the Transition from Diffusive Transport to Density Waves Propagation*, Phys. Plasmas **17**, 042111
- Vernotte P.(1958): *Les paradoxes de la théorie continue de l'équation de la chaleur*, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris **246**, 3154
- Wang J. -Wang J. S.(2006): *Carbon nanotube thermal transport: Ballistic to diffusive*, Appl. Phys. Lett. **88**, 111909

Szerző:

Márkus Ferenc, PhD

egyetemi adjunktus

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Fizika Tanszék

H-1521 Budapest Budafoki út 8.

markus@phy.bme.hu, markusferi@tvn.hu

