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

На правах рукопису

Вплив Ge нанокластерів на теплопровідність SiGe нанониток

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

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента 4 року навчання
Остапа ТИВОНОВИЧА

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

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №9 від «17» червня 2022 р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ – 2022

ВИТЯГ

з протоколу №_____

засідання Екзаменаційної комісії

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

Голова ЕК _____

«____» _____ 2022 р.

АНОТАЦІЯ

Остап ТИВОНОВИЧ. Вплив Ge нанокластерів на теплопровідність SiGe нанониток.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2022.

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

В роботі досліджено вплив кластеризації атомів Германію на теплопровідність нанониток $Si_{1-x}Ge_x$. Методом молекулярної динаміки розраховано температурні залежності коефіцієнта теплопровідності нанониток $Si_{1-x}Ge_x$ з нанокластерами Ge різного розміру. Проаналізовано основні механізми фононного розсіювання в досліджуваних структурах.

Ключові слова: Кремній, Германій, Нанонитка, Нанокластер, Теплопровідність, Метод молекулярної динаміки.

SUMMARY

Ostap TYVONOVYCH. Effect of Ge nanoclusters on thermal conductivity of SiGe nanowires.

Bachelor qualification work on the specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 2022.

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

The effect of clustering of Germanium atoms on the thermal conductivity of $Si_{1-x}Ge_x$ nanowires was investigated. The temperature dependencies of the thermal conductivity coefficient of $Si_{1-x}Ge_x$ nanowires with Ge nanoclusters of different sizes were calculated by the method of molecular dynamics. The main mechanisms of phonon-phonon scattering in the studied structures were analyzed.

Key words: Silicon, Germanium, Nanowire, Nanocluster, Thermal conductivity, Molecular dynamics method.

ЗМІСТ

ВСТУП 3

I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 4

1.1. Особливості фононного транспорту в напівпровідниках 4

1.2. Особливості теплового транспорту в нанонитках як матеріалів для термоелектрики 8

1.3. Фононний транспорт в нанонитках на основі суміші $Si_{1-x}Ge_x$ 10

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ 16

2.1. Методика генерації модельованих структур 16

2.2. Методика розрахунку коефіцієнта теплопровідності 18

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ 24

3.1 Механізми зменшення теплопровідності в нанонитках $Si_{1-x}Ge_x$ 24

3.2 Вплив розмірів нанокластерів германію на теплопровідність нанониток $Si_{1-x}Ge_x$ 28

ВИСНОВКИ 33

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 34

ВСТУП

В умовах постійного технологічного прогресу і все більш наростаючої потреби в забезпеченні людства електроенергією, перед вченими постала задача пошуку нових джерел електроенергії, які будуть чинити якомога менш негативний вплив на екологію під час своєї роботи. Тож ця сфера досліджень досі залишається актуальною. В цій роботі досліджуються так звані термоелектричні генератори (далі — ТЕГ), дія яких базується на ефекті Зеєбека. Підвищення ККД ТЕГ можна досягнути збільшуючи електропровідність і/або зменшуючи теплопровідність робочого тіла ТЕГ. В межах даної роботи було вирішено піти другим шляхом. Дослідження показали, що найбільш перспективним матеріалом для створення ефективних ТЕГ зараз є нановиткові сплави $Si_{x-1}Ge_x$.

Всі відомі дослідження вивчали сплавні нановитки з атомарними вкрапленнями Германію, рівномірно розподілених в об'ємі нановитки. Але під час роботи ТЕГ при високих температурах Германій може дифундувати всередині нановитки, утворюючи скупчення, — або кластери, — та створюючи гетерогенне середовище в нановитці, яке може мати вплив на значення коефіцієнту теплопровідності, і, як наслідок, на ККД ТЕГ. В наявних наукових роботах цей ефект не було досліджено.

Метою цієї роботи було моделювання процесів, що протікають у таких кластеризованих $Si_{x-1}Ge_x$ нановитках, та надання можливого пояснення причин вихідних результатів.

Для цього необхідно було розв'язати наступні задачі: написання скрипту LAMMPS для моделювання процесів теплоперенесення, створення модельованих структур з кластерами, проведення безпосередньо комп'ютерної симуляції та аналіз отриманих даних.

І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Особливості фононного транспорту в напівпровідниках

Коефіцієнт теплопровідності κ визначається як потік тепла, що проходить через тверде тіло при одиничному градієнті температури. Як показано на рис. 1.1, два кінці довгого зразка витримуються при різних температурах $T_1 > T_2$. Для зразка з площею поперечного перерізу S тепловий потік j_Q задається наступним чином:

$$j_Q = \frac{d(Q/A)}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dx}. \#(1.1)$$

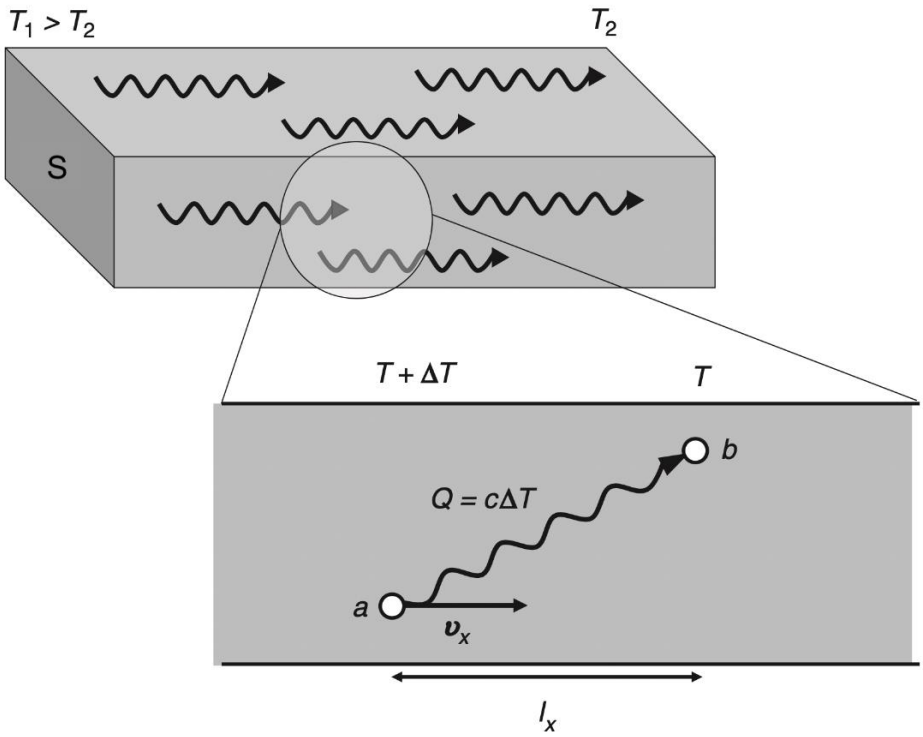

Рис 1.1. До довгого зразка з площею поперечного перерізу S прикладена різниця температур, яка створює потік тепла від гарячого T_1 до холодного кінця T_2.

На мікроскопічному рівні тепловий потік є дифузійним процесом. Тепло в твердому тілі переноситься квантами коливальної енергії (фононами), які зазнають численних зіткнень один з одним та з недосконалостями

кристалічної ґратки. Ці мікроскопічні зіткнення зменшують потік тепла і розглядаються як термічний опір κ^{-1}. Ключовою мірою зменшення теплового потоку є усереднений *час зіткнення* τ_{coll}, або *довжина вільного пробігу*: $l_{mfp}=\upsilon\tau_{coll}$, де υ – середня швидкість фонона.

Для оцінки коефіцієнту теплопровідності можна використати результати кінетичної теорії. Розглянемо, мікроскопічний шлях окремого фонона, який проходить відстань l_x, від області високої температури до низької перед зіткненням з деякою перешкодою. Під час руху виділяється кількість теплоти $Q = c\Delta T$, де c – питома теплоємність окремого фонона. Тоді швидкість теплового потоку дорівнює

$$j_Q = \frac{-c\Delta \mathrm{T}}{A\tau} = \frac{-c\Delta \mathrm{T} v_x}{Al_x} = Cv_x\Delta T, \#(1.2)$$

де C – об'ємна питома теплоємність. Оскільки ΔT задається градієнтом температури, то,

$$j_Q = Cv_x l_x \frac{dT}{dx} = -Cv_x^2\tau_{coll}\frac{dT}{dx} = -C\frac{v^2}{3}\tau_{coll}\frac{dT}{dx} = -\frac{C}{3}vl_{mfp}\frac{dT}{dx}, \#(1.3)$$

тому теплопровідність визначається як

$$k = \frac{1}{3}Cvl_{mfp}. \#(1.4)$$

Теплопровідність визначається значенням довжини вільного пробігу, яка, у свою чергу, чутлива до декількох механізмів фононного розсіювання. Максимальна довжина вільного пробігу обмежена безпосередньо фізичним розміром всього кристалу. Однак, зазвичай недосконалості кристалічної ґратки розміщені на значно менших відстанях. Окрім природи самого кристалу та його недосконалостей ґратки, важливим джерелом теплового

опору є зіткнення між фононами, серед яких виділяють два головних процеси: нормальний (або *N*-процес) та процес Умклаппа (або *U*-процес), що схематично проілюстровані на рис. 1.2.

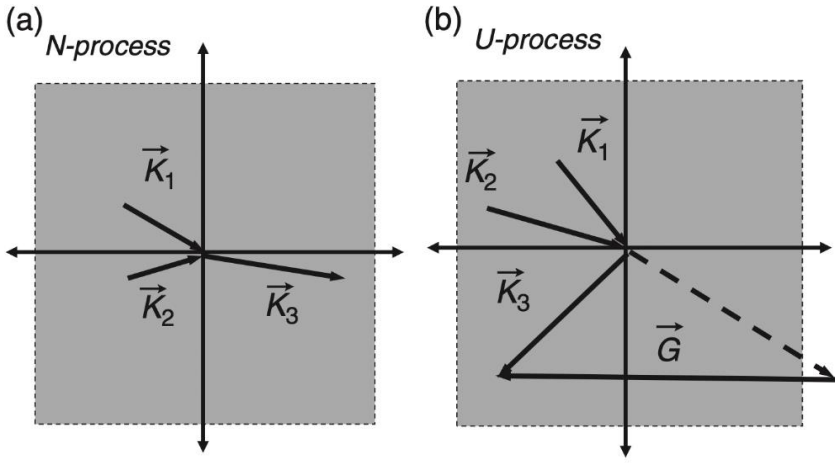

Рис. 1.2. Процеси фонон-фононного розсіювання: (a) нормальний процес, (b) процес Умклаппа

При *N*-процесі два фонони розсіюються, утворюючи третій фонон, хвильовий вектор якого знаходиться в межах зони Бріллюена. При цьому, загальний імпульс системи фононів до і після взаємодії зберігається:

$$\overrightarrow{K_1} + \overrightarrow{K_2} = \overrightarrow{K_3} \quad (N\text{-процес}).\#(1.5)$$

N-процес, однак, не призводить до зменшення теплового потоку, оскільки імпульс фононів до моменту зіткнення та його значення після розсіювання залишиться незмінним.

При *U*-процесах два фонони зіштовхуються, утворюючи третій фонон з хвильовим вектором, що лежить за межами зони Бріллюена. Фонони з хвильовими векторами поза зоною Бріллюена не є фізично реальними пружними хвилями, оскільки в протилежному випадку вони мали би довжину хвилі меншу, аніж подвоєна відстань між вузлами кристалічної ґратки. Натомість, такі фонони можуть бути представлені еквівалентним

хвильовим вектором всередині зони Бріллюена, який можна отримати додаванням відповідного вектору оберненої решітки до хвильових векторів початкових фононів:

$$\overrightarrow{K_1} + \overrightarrow{K_2} + \vec{G} = \overrightarrow{K_3} \quad (U\text{-процес}). \#(1.6)$$

Результат такого зіткнення можна представити як суму двох векторів: першого, що закінчується на межі зони, та другого, який продовжується за цією межею. Перший вектор – це бреггівське відбиття в протилежну сторону зони Бріллюена, і при додаванні другого вектору результуючий хвильовий вектор знаходиться всередині зони, як це і показано у формулі (1.6). Під час такого процесу закон збереження імпульсу не порушується, оскільки деяка частина імпульсу системи розсіюється по всій кристалічний гратці завдяки ефекту відбиття Брегга. Важливість цього процесу цілком очевидна, оскільки *U*-процес призводить до ефекту зворотнього переносу тепла і, таким чином, до значного вкладу в термічний опір кристалу.

Виходячи з цього, розглянемо поведінку κ при різних температурах в кристалах напівпровідників і діелектриків (рис. 1.3). При високих температурах κ змінюється обернено пропорційно до температури. При такому високотемпературному режимі середні енергії фононів великі, тому більшість зіткнень призводять до *U*-процесів. Довжина вільного пробігу в такому випадку обмежується високою густиною фононів і пропорційна розподілу Планка:

$$l_{mfp} \propto \langle n \rangle^{-1} = \lim_{T \to \infty} exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1\right) \approx \frac{\hbar\omega}{k_B T} \propto T^{-1}. \#(1.7)$$

Оскільки при високих температурах питома теплоємність наближається до постійного значення Дюлонга-Пті, теплопровідність, задана рівнянням (1.4), спадає як T^{-1}. При низьких температурах середні енергії фононів малі, і *U*-

процеси вносять досить незначний вклад у значення κ, оскільки дуже мало фононів мають достатній імпульс для утворення фононів, що будуть "знаходитись" поза зоною Бріллюена. В таких умовах, довжину вільного пробігу можна вважати температурно-незалежною константою, яка залежить лише від відстані між недосконалостями кристалу, тому температурна залежність κ в рівнянні (1.4) випливає із залежності від питомої теплоємності, яка змінюється як T^3 при низьких температурах [1].

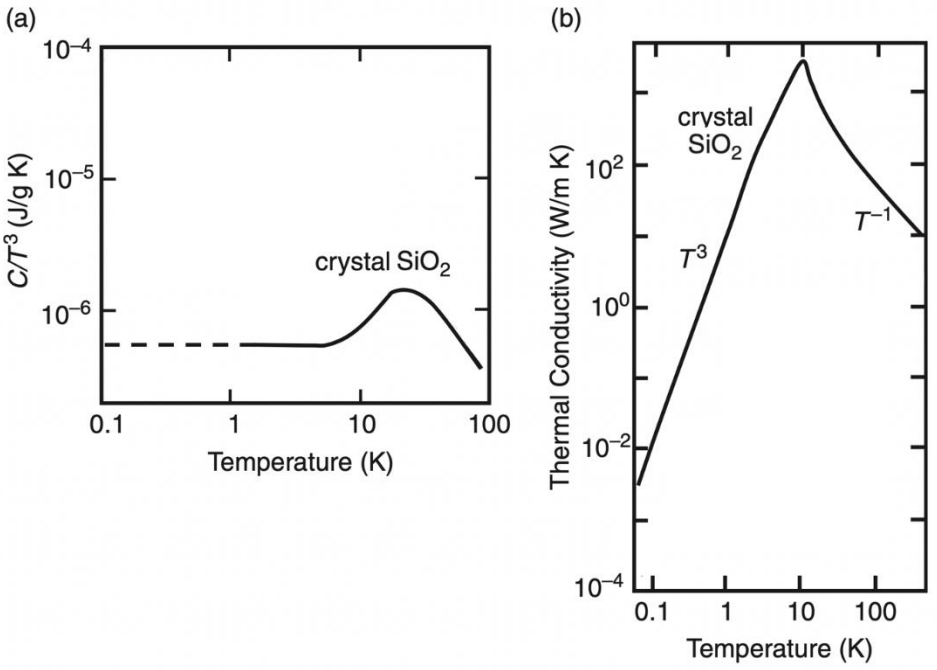

Рис. 1.3. (a) Графік питомої теплоємності (поділеної на T^3) для кристалічного SiO_2. Кристал наближається до межі Дебая T^3 за низьких температур. (b) Графік теплопровідності кристалічного SiO_2. Для кристалу κ збільшується як T^3 за низьких температур, але зменшується як T^{-1} за високих температур

1.2. Особливості теплового транспорту в нанонитках як матеріалів для термоелектрики

З удосконаленням нановиробничих та інженерних технологій протягом останніх десятиліть були розроблені та синтезовані одновимірні (1D)

матеріали, такі як нанонитки, нанотрубки та квантові нитки [2]. Унікальні властивості 1D-матеріалів привертають до себе зростаючий дослідницький інтерес [2][2] і знаходять широке застосування в області електронних, оптоелектронних пристроїв і пристроїв перетворення енергії. Серед них, кристалічні напівпровідникові нанонитки є дуже перспективними матеріалами для створення нанорозмірних пристроїв. Вони охоплюють широкий спектр матеріалів. Зокрема, Si, Ge та їх композиціям були присвячені численні дослідження щодо перспективних прикладних застосувань та потенціалу інтеграції з сучасною промисловістю напівпровідникової електроніки [3].

Теплопровідність нанорозмірних матеріалів значно відрізняється від теплопровідності об'ємних матеріалів. Розуміння та прогнозування теплопровідності нанониток відіграють важливу роль у знаходженні нових термоелектричних матеріалів, де ефективність перетворення визначається безрозмірним показником добротності: $\mathrm{ZT} = \frac{\mathrm{S}^2\sigma\mathrm{T}}{\kappa}$, де S – коефіцієнт Зеєбека, T – температура, σ – електропровідність, κ – теплопровідність. Таким чином, низька теплопровідність разом із високим коефіцієнтом термо-ЕРС є вельми бажаною для покращення термоелектричних характеристик. Термоелектрики у вигляді ниток привернули широку увагу через значно кращі термоелектричні показники в порівнянні з об'ємними аналогами, що здебільшого було досягнуто значним зниженням теплопровідності [4][5]. Наприклад, ранній експеримент Хохбаума [4] виявив, що ZT в кремнієвих нанонитках може наблизитися до одиниці при кімнатній температурі завдяки 100-кратному зниженню теплопровідності порівняно зі значеннями в об'ємних кремнієвих нанонитках з шорсткою поверхнею, зберігаючи при цьому чудові електричні властивості. Наразі було запропоновано багато підходів для подальшого зниження теплопровідності нанониток, таких як розсіювання на недосконалостях решітки, збільшення шорсткості поверхонь та ін. [6][7].

З іншого боку, останні досягнення в техніках нановиробництва роблять можливим контролювати геометрію та розміри нанониток з атомарною точністю. Як наслідок, пропонуються різні шляхи наноструктурування для конструювання різноманітних нанониток, таких як нанонитки-сплави [8], надрешітчасті нанонитки [9], нанонитки типу “ядро-оболонка” [10], пористі нанонитки [11] та ін. У цих нанонитках виявлено різні види теплового транспорту та зниження теплопровідності. Наприклад, когерентний фонон, знайдений як у надрешітчастих нанонитках, так і в нанонитках типу “ядро-оболонка”, можна використовувати для зниження теплопровідності [9][10]. Більше того, різні методи наноструктурування в комбінації можуть призвести до значного зниження теплопровідності, при цьому досягатиметься це зниження різними механізмами розсіювання, які властиві тим чи іншим згаданим методам наноструктурування.

1.3. Фононний транспорт в нанонитках на основі суміші $Si_{1-x}Ge_x$

Термоелектричні характеристики нанониток все ще далекі від вимог промислового використання. Тому подальше зниження їх теплопровідності в наш час залишається актуальним. Попередні дослідження показали, що одним з ефективних способів досягнення цього є створення різних сумішей або надграток [12][13]. Наприклад, Si_xGe_{1-x} нанонитки є перспективним кандидатами, оскільки і Si, і Ge належать до однієї хімічної групи, мають однакову кристалічну структуру та володіють взаємною повною розчинністю.

Використовуючи метод симуляції молекулярної динаміки (МД), Чен та ін. продемонстрували [14], що теплопровідність Si_xGe_{1-x} нанониток в значній мірі залежить від їх пропорційного складу (рис. 1.4, а). При частці Ge у кремнієвій нанонитці рівній 50% теплопровідність досягає мінімуму, що становить лише близько 18% від теплопровідності чистої кремнієвої нанонитки. Зменшення теплопровідності в основному відбувається за рахунок локалізації фононних мод у наслідок розсіювання фононів на

допінгових атомах, що впливає на зміну відношення участі фононів у теплопереносі. Цей ефект зниження теплопровідності Si_xGe_{1-x} нанониток також експериментально спостерігали Кім та ін. [15]. Більше того, застосовуючи підхід з рівняння переносу Больцмана, Лі та Мінго виявили [8], що сплав може підвищити анізотропну теплопровідність Si_xGe_{1-x} нанониток (рис. 1.4, b). Теплопровідність при кімнатній температурі $Si_{0.6}Ge_{0.4}$ нанонитки товщиною 100 нм у напрямку ⟨001⟩ на 16% вище, ніж у напрямку ⟨111⟩. На низькотемпературній межі анізотропія теплопровідності може досягати 87% при будь-яких концентраціях Si та Ge у сплаві. Ця анізотропія зумовлена ефектом фокусування фононів для фононів з довгим шляхом вільного пробігу, в яких низькочастотні фонони фокусуються в напрямку ⟨001⟩, а середньочастотні фонони фокусуються в напрямку ⟨111⟩ [8].

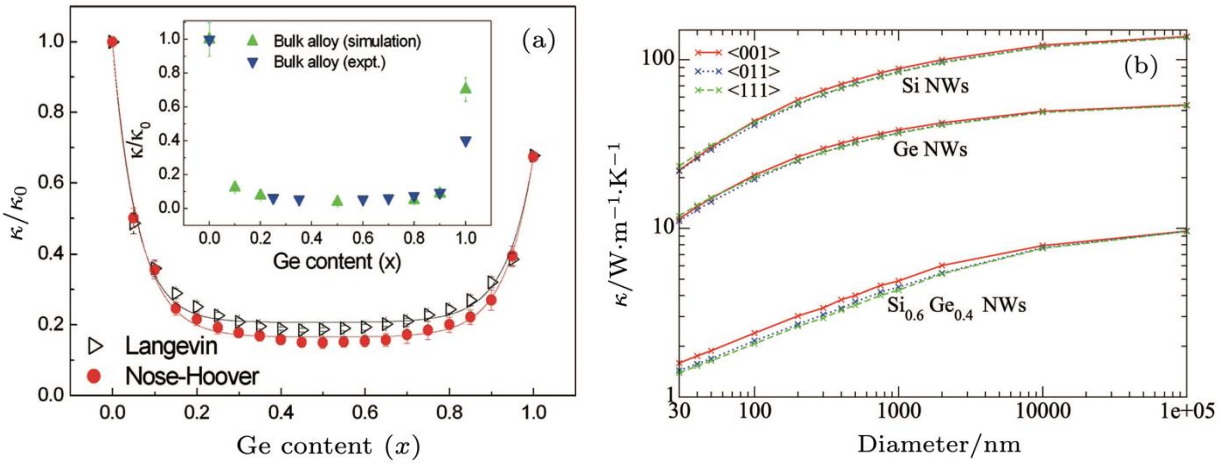

Рис. 1.4. Теплопровідність сплавних і надграткових нанониток: (a) Залежність теплопровідності при кімнатній температурі від концентрації Ge в $Si_{1-x}Ge_x$ нанонитці; (b) Теплопровідність при кімнатній температурі нанониток (НН): Si НН, Ge НН та $Si_{0,6}Ge_{0,4}$ НН, – як функція діаметру для напрямків росту ⟨001⟩, ⟨011⟩ та ⟨111⟩

Було проведено дослідження на предмет залежності κ від діаметра, температури та частки Ge **Ошибка! Источник ссылки не найден.**. В цій роботі було показано менший вплив діаметру на теплопровідність $Si_{1-x}Ge_x$ (x

< 0.1) нанонитки у порівнянні з впливом на чисті Si нанонитки. Також в цій роботі на базі експериментальних даних були представлені теоретичні розрахунки залежності коефіцієнту теплопровідності κ від концентрації домішок ($0 \leq x \leq 1$) Германію у сплаві (Рис. 1.5, a); від температури (Рис. 1.5, b); від діаметру нанонитки (Рис. 1.5, c).

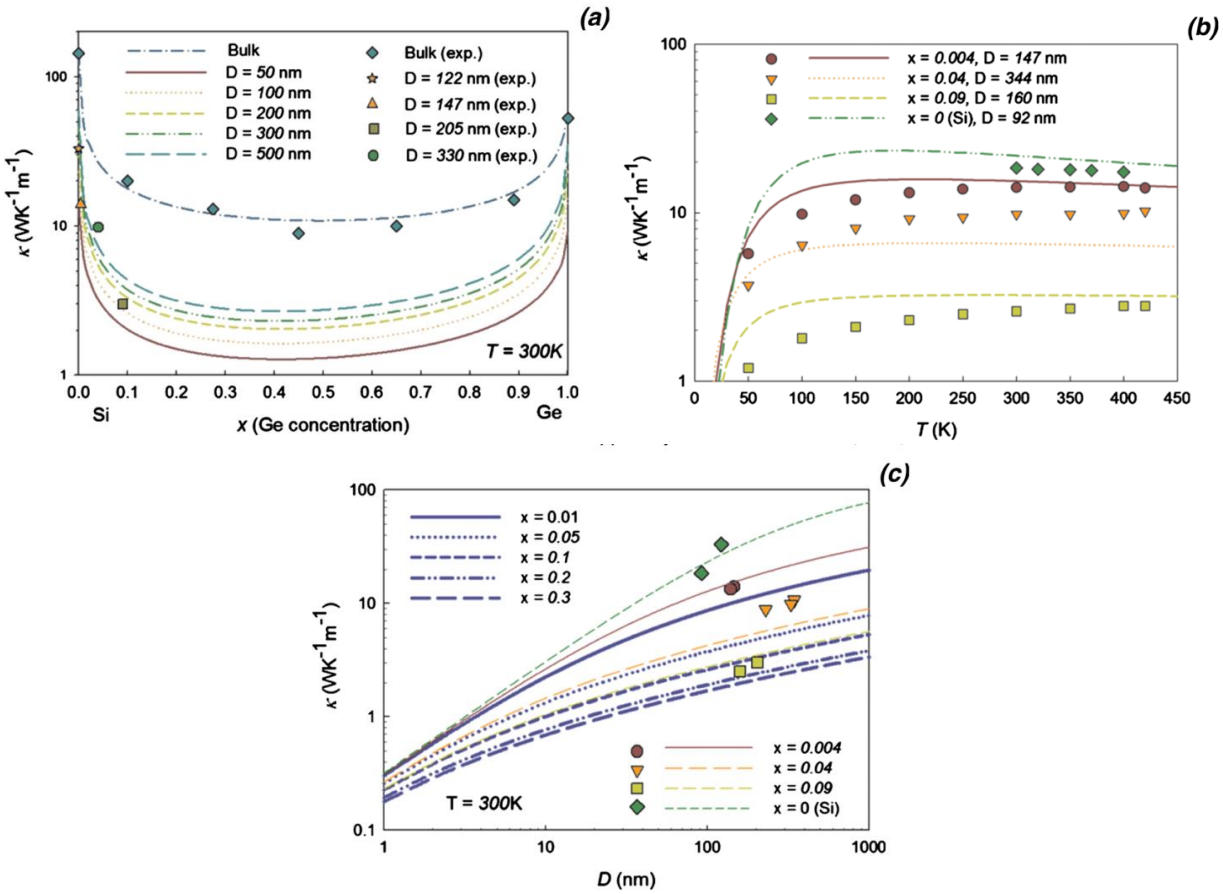

Рис. 1.5. Залежності κ від: (a) концентрації Германію у об'ємному зразку $Si_{1-x}Ge_x$ та нанонитках різних діаметрів; (b) температури нанонитки для різних концентрацій Ge та діаметрів; (c) діаметру нанонитки (у логарифмічному збільшенні) для різних концентрацій Ge. На цих рисунках лініями позначені теоретично отримані залежності, символами – дані експериментів.

Також було досліджено залежність κ від довжини нанонитки L **Ошибка! Источник ссылки не найден.**. Виявлено, що характер теплового транспорту ні дифузійний, ні балістичний, а радше дифузійно-балістичний. Як наслідок,

к пропорційний до L як $\kappa \propto \sqrt[3]{L}$ в межах 10 nm < L < 10 μm (в незалежності від значень діаметру або шорсткості), що значно більше за середню довжину вільного пробігу фонона. Результати стверджують, що к залежний від довжини нанонитки лише до 10 μm. Як продовження цієї серії досліджень, Окамото та ін. **Ошибка! Источник ссылки не найден.** виявили, що хоч при кімнатних температурах балістична компонента теплопровідності нехтовно мала, при рості долі домішок Ge у нанонитці вклад балістичного механізму в загальну картину теплопровідності збільшується. Також в цій роботі було показано, що балістичний характер теплопровідності проявляється навіть сильніше при зниженні температури зразка в наслідок збільшення довжин хвиль та довжини вільного пробігу фононів. Ця робота підтвердила теоретичні передбачення залежності к від діаметру нанонитки, представлені у роботі Упадхайа та Аксаміджа **Ошибка! Источник ссылки не найден.**.

Їн та ін. [15] виміряли коефіцієнти теплопровідності SiGe нанониток при 60–450 K, концентраціями Германію в межах 37-63% та діаметрами нанониток в межах 44-60 нм. Нанонитки були попередньо перевірені засобами електронної мікроскопії для точного визначення концентрацій домішок, товщини оксидних плівок та розміру нанониток в досліджуваних зразках. Було виявлено, що найнижче значення к спостерігається при наближенні співвідношення Si:Ge як 1:1, тобто коли концентрація Германію лежить в межах 40-60%. Також було визначено, що для зменшення к ефективніше не зменшувати діаметр нанонитки до 10 нм (що наразі технічно досить складно зробити та використати), а синтезувати нанонитки з діаметром в межах ~60 нм, але з більшими концентраціями Германію в сплаві.

Також ведуться роботи у напрямку оптимізації безпосередньо засобів моделювання та проведення симуляцій. У роботі Чана та ін. [20] був застосований метод кластерного розширення (cluster expansion method), який був адаптований під специфіку моделювання теплопровідності. Застосовуючи цей метод, було розроблено алгоритми для пошуку варіацій

нанониток з найменшим κ. Результати показали, що конфігурацією з найменшим можливим значенням κ є надрешітко-подібна нанонитка, з шарами Германію товщиною в один атом, та більш товстими шарами Силіцію між ними (Рис. 1.6).

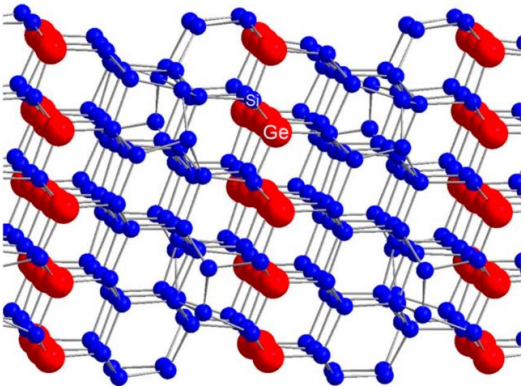

Рис. 1.6. Надрешітко-подібна конфігурація нанонитки з найменшим κ, змодельована генетичним алгоритмом та підтверджена методом грубозернистого кластерного розширення.

Окрім різних типів варіантів композицій нанониток, згаданих в підрозділі 1.2, розробляються також так звані “нанонитки зі взаємною проникністю” або “взаємно-проникні нанонитки” (composition graded nanowires) [21]. По суті, це комбінація надрешіткової та сплавної нанониток – в окремих місцях нанонитка має однорідні фази, але переходи між ними “розмиті” (Рис. 1.7). Було виявлено зниження значення κ на 57% у порівнянні з надрешітками, а також було досягнуто значно кращий результат у відбиванні хвильових пакетів. Таких результатів вдалось досягти завдяки зменшенню довжини вільного пробігу фонона за рахунок негомогенного розподілу частин композиційних інтерфейсів.

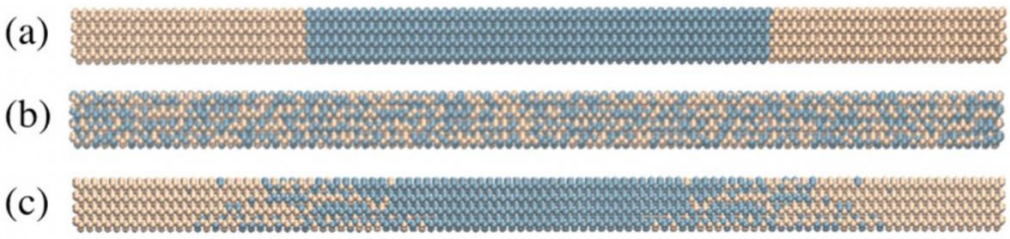

Рис. 1.7. Взаємно-проникна нанонитка (c) у порівнянні з надрешітковою (a) та сплавною (b) нанонитками.

ІІ. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Методика генерації модельованих структур

Перший етап виконання роботи передбачав розробку та реалізацію алгоритму для генерації нанониток з кластерами Германію різного розміру (різною кількістю атомів в кластері). В межах даної роботи було реалізовано такий алгоритм на програмній мові Swift. *Постановка задачі* передбачала розробку алгоритму, в який передається файл з масивом частинок та ціле число частинок N, яке має міститись у кластері. Під кластером з кількістю частинок N розуміється вибрана центральна частинка та $N-1$ частинок, які оточують центральну частину. Кожна з цих $N-1$ частинок має бути розташована якомога ближче до центральної частинки. Результатом має бути нанонитка зі згенерованими в ній кластерами. Важливо, що алгоритм приймає на вхід масив частинок, серед яких вже наявні атомарні включення Германію. Це зроблено для спрощення роботи алгоритму, оскільки згенерувати нанонитки з германієвими включеннями можна з використанням пакету LAMMPS, який теж використовується в цій роботі.

Основні проблеми цієї задачі – це оптимізація комп'ютерної складності та знаходження універсального алгоритму для випадку малих та великих кластерів. Оскільки частинки в кластері мають бути розташовані якомога ближче до центрального атома, то звідси випливає, що область, в якій такі частинки перебувають, описується рівнянням кулі:

$$(\mathrm{x}-\mathrm{x}_0)^2+(\mathrm{y}-\mathrm{y}_0)^2+(\mathrm{z}-\mathrm{z}_0)^2 \leq \mathrm{R}^2, \#(2.1)$$

де $(\mathrm{x}_0, \mathrm{y}_0, \mathrm{z}_0)$ – координати центру кулі. Ця умова вирішує проблему універсальності алгоритму, але породжує дві додаткові проблеми реалізації алгоритму – (1) необхідність згенерувати точну кількість частинок у кластері, використовуючи рівняння кулі, та (2) проблема пошуку оптимального радіусу для такої кулі. Під оптимальним радіусом розуміється найменший

можливий радіус, для якого виконується умова $N_{ball} \geq N$, де N_{ball} – к-ть частинок, які заключені в об'ємі кулі, N – бажана к-ть частинок.

Проблему (1) було вирішено шляхом ідеї застосування рівнянні кулі не до всіх атомів в нанонитці, а лише до кубічних околів навколо центральних частинок. Оскільки кластери повинні містити кількість частинок, строго рівній N, в алгоритмі є додатковий етап, на якому він відсікає зайві атоми з поверхні кластеру. Проблему (2) вдалось вирішити завдяки застосуванню техніки бінарного пошуку, який ми адаптували під особливості цієї задачі. Візуалізація основних етапів роботи алгоритму наведена на рис. 2.3.

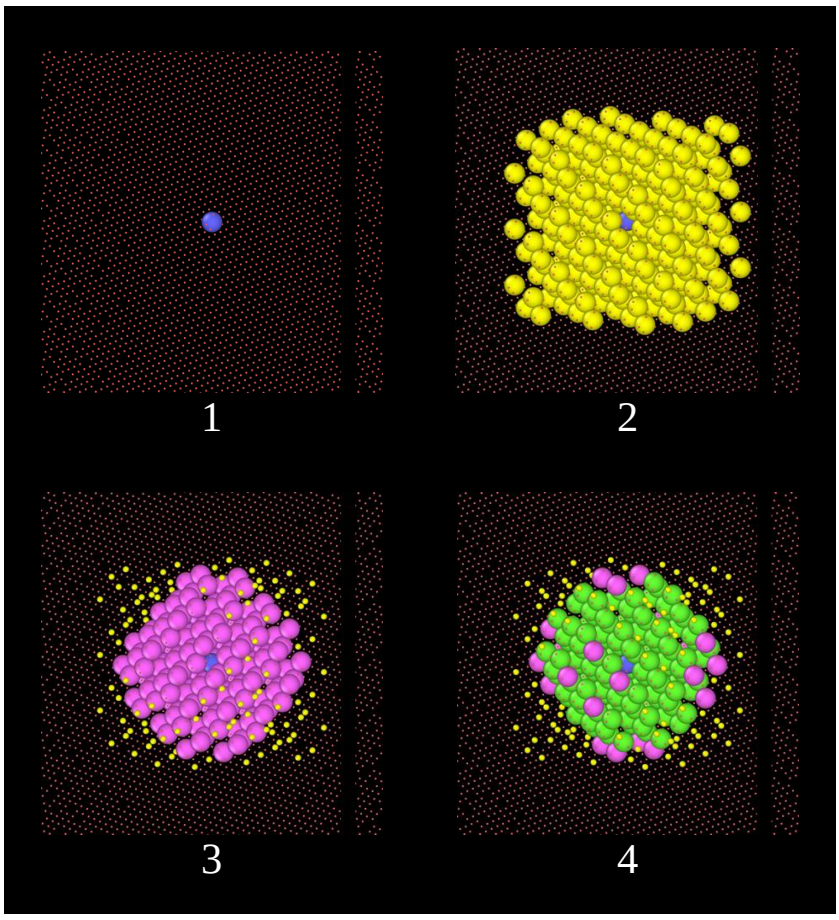

Рис. 2.3. Етапи створення кластеру із заданою кількістю частинок: (1) центральна частинка на початку роботи алгоритму, (2) створення кубічної області, (3) створення кульової області, (4) обрізання зайвих атомів (зеленим позначена фінальна область, яка буде конвертуватись у кластер).

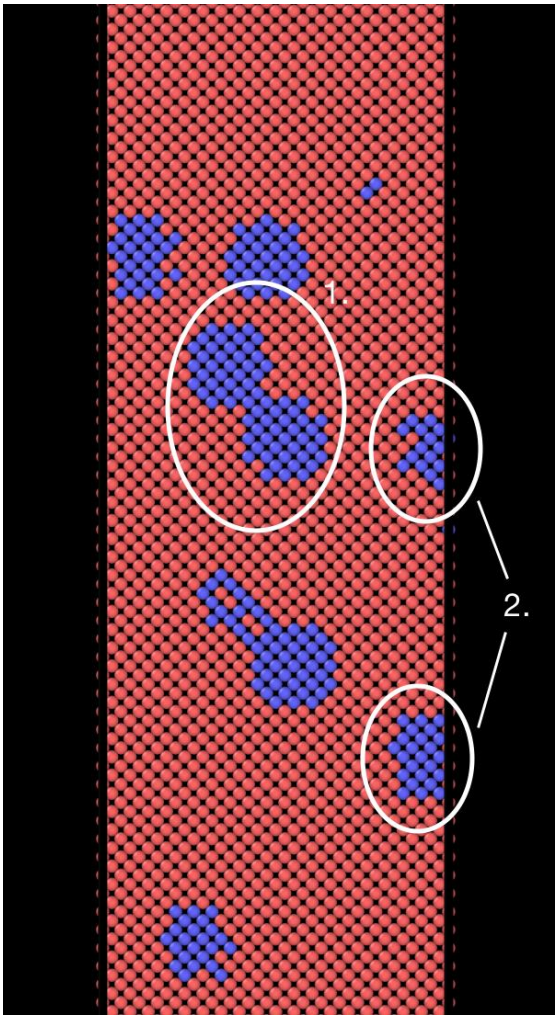

Рис. 2.4. Ефекти злипання (1) та генерації кластерів біля межі нанонитки (2)

Наявна версія алгоритму не враховує два ефекти: злипання кластерів та генерація кластерів біля межі нанонитки (рис. 2.4). Ефект (1) виникає тоді, коли між двома атомами Германію у вхідній нанонитці відстань менша за $2R_{ball}$, де R_{ball} – радіус кульової області кластера. Ефект (2) виникає тоді, коли атом Германію знаходиться ближче, ніж на відстань R_{ball} від краю нанонитки. В цілях оптимізації часу та ресурсів такі ефекти при послідуючому моделюванні було вирішено допустити, оскільки для запобігання двом згаданим ефектам, довелось би витратити більше часу на проектування та написання алгоритму, ніж вже було затрачено. На рис. 2.5. зображені результати роботи даного алгоритму.

2.2. Методика розрахунку коефіцієнта теплопровідності

Під час процесу теплопровідності характерним є наявність потоку тепла крізь досліджуваний зразок, який характеризується його щільністю $\boldsymbol{q}$, та градієнту температур $\vec{\nabla}T$ на кінцях зразка. Ці дві величини пов’язані між собою законом Фур’є, який в загальному випадку має такий вигляд:

$$\boldsymbol{q} = -\boldsymbol{\kappa}\vec{\nabla}T, \#(2.3)$$

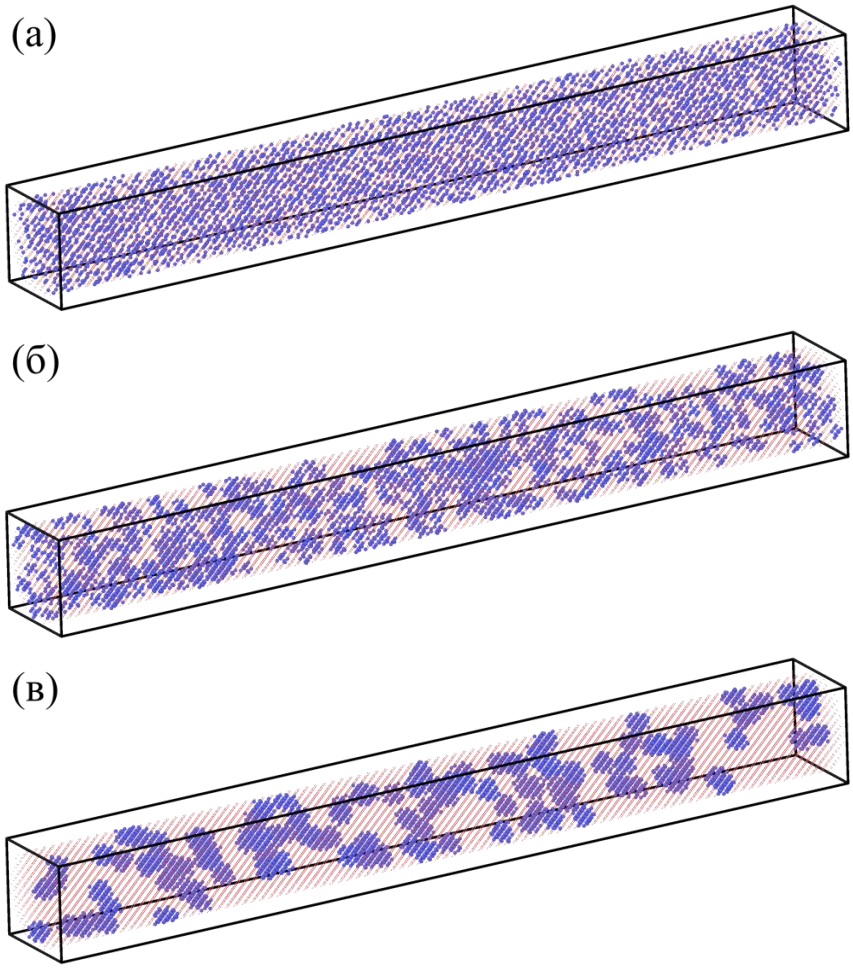

Рис. 2.5. Нанонитки з числом атомів Германію у кластері (атоми Кремнію зменшені для наочності): (а) N = 1 – гомогенний твердий розчин Ge в Si; (б) N = 10; (в) N = 50

де **к** – тензор коефіцієнтів теплопровідності. Для одномірного випадку, коли тепловий потік розповсюджується вздовж якось одного напрямку в кристалі (наприклад, вздовж осі аплікат) закон Фур'є набуває вигляду:

$$q = -\text{к}\frac{dT}{dz}, \#(2.4)$$

де к – коефіцієнт теплопровідності. З (2.4) слідує, що коефіцієнт теплопровідності може бути розрахований за формулою:

$$\text{к} = -\frac{q}{dT/dz}. \#(2.5)$$

В методі молекулярної динаміки, апаратом якого ми користуємось в цій роботі при моделюванні теплопровідності, існує декілька підходів для визначення коефіцієнта теплопровідності. В цій роботі було вирішено скористатися методом нерівноважної молекулярної динаміки, в рамках якого в речовині створюється тепловий потік і визначається стаціонарний температурний градієнт.

Комп'ютерною реалізацією цього методу є алгоритм Мюллера-Плате. Суть його полягає в тому, що в структурі створюється тепловий потік за рахунок обміну швидкостями окремих атомів в гарячому та холодному шарах, після чого градієнт $\frac{dT}{dz}$ обчислюється шляхом усереднення кінетичної енергії атомів в часі. Після досягнення стаціонарного стану за відомими температурним градієнтом та щільністю теплового потоку виходячи з рівняння (2.5) може бути розрахований коефіцієнт теплопровідності к.

Для встановлення щільності теплового потоку q та визначення температурного профілю $\frac{dT}{dz}$ досліджувана структура уявно розділяється вздовж напрямку z на N шарів, де N – парне число. Середній шар із номером $\frac{N}{2}+1$ визначається як «гарячий», тоді як крайній шар із номером 1 – як «холодний». В межах алгоритму Мюллера-Плате тепловий потік вводиться у систему штучним способом, коли обираються найгарячіший (із найбільшою кінетичною енергією) атом у холодій частині зразка та найхолодніший (із найменшою кінетичною енергією) атом у гарячій частині зразка. Швидкості цих двох атомів міняються місцями (переприсвоюються значення відповідних змінних), якщо найгарячіший атом холодного шару має більшу кінетичну енергію ніж найхолодніший атом гарячого шару. Якщо обидва атоми мають однакову масу $M_c = M_h = M$, де індекси h та c відносяться до

гарячих та холодних атомів, відповідно, нефізичний обмін енергією зберігає як загальну енергію, так і систему лінійних імпульсів в цілому.

Для опису взаємодії частинок між собою було використано потенціал Терсофа-Абеля, оскільки саме він найкраще описує взаємодію вузлів кристалічної гратки, що складаються з Si та Ge.

Обмін швидкостями відбувається періодично через певне фіксоване число кроків, і після кожного обміну розрахунок виконується впродовж іншого фіксованого числа кроків, і це призводить до нагрівання гарячого шару та охолодження холодного. Після тривалого моделювання, описаний процес зумовлює появу стаціонарного градієнту температури в напрямку *z*. Усереднена щільність теплового потоку вздовж цього напрямку може бути розрахована за формулою:

$$q = \frac{\sum \frac{1}{2} M(v_h^2 - v_c^2)}{2tA_c}, \#(2.6)$$

де t – час моделювання, A_c – площа поперечного перерізу структури. Ділення на 2 враховує наявність потоку тепла в двох протилежних напрямках від гарячого шару (оскільки в моделі Мюллера-Плате нагрівання відбувається всередині нанонитки і розходиться до її кінців).

Після встановлення в зразку стаціонарного теплового потоку, температура T_m m-го шару визначається усередненою кінетичною енергією n атомів цього шару і визначається із класичної теореми про рівномірність розподілу (k_B – стала Больцмана):

$$T_m = \frac{1}{t_{av}} \sum_t \left[\frac{1}{3n_m k_B} \sum_{i=1}^{n_m} M_i \, v_i^2(t) \right]. \#(2.7)$$

Коли у структурі встановлюється стаціонарний тепловий потік, за відомою щільністю цього потоку і температурним градієнтом, з рівняння Фур'є (2.5) можна отримати коефіцієнт теплопровідності речовини. Градієнт температури $\frac{dT}{dz}$ визначається з лінійної ділянки графіку температурного розподілу вздовж осі *Oz* (рис. 2.6).

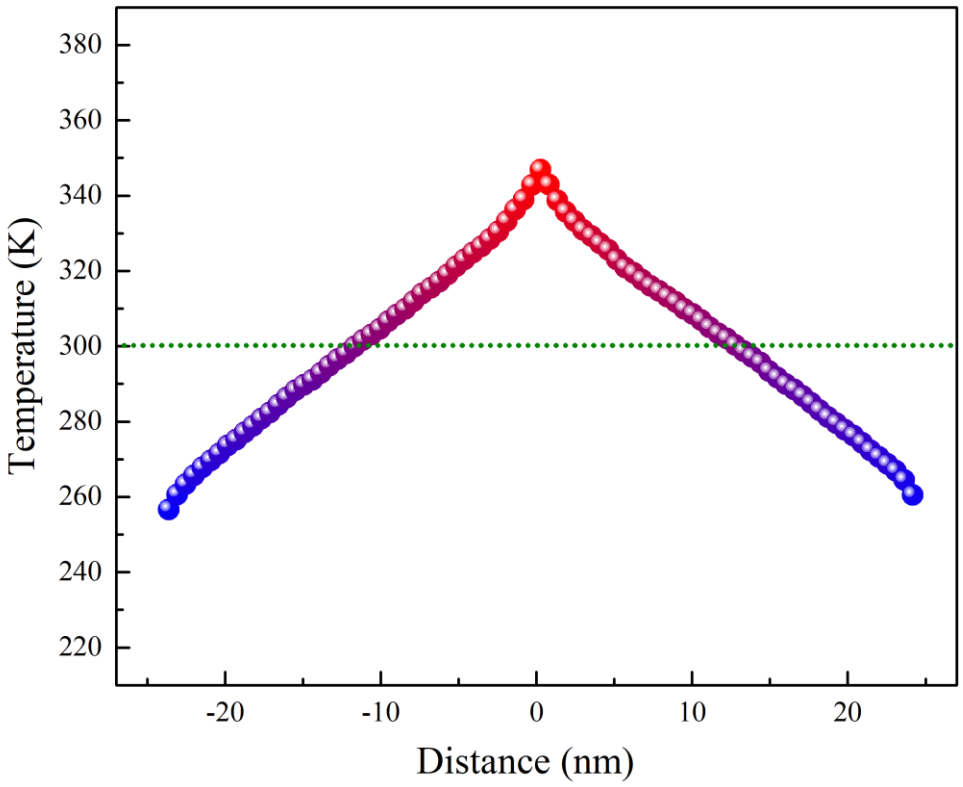

Рис. 2.6. Графік температурного розподілу в SiGe нанонитці при температурі ансамблю T = 300 K

Результуюча щільність теплового потоку може бути знайдена як:

$$q = \frac{\Delta E}{2tA_c}, \#(2.8)$$

де ΔE – це енергія, передана атомам гарячого шару в процесі обміну швидкостями (рис. 2.7) [21].

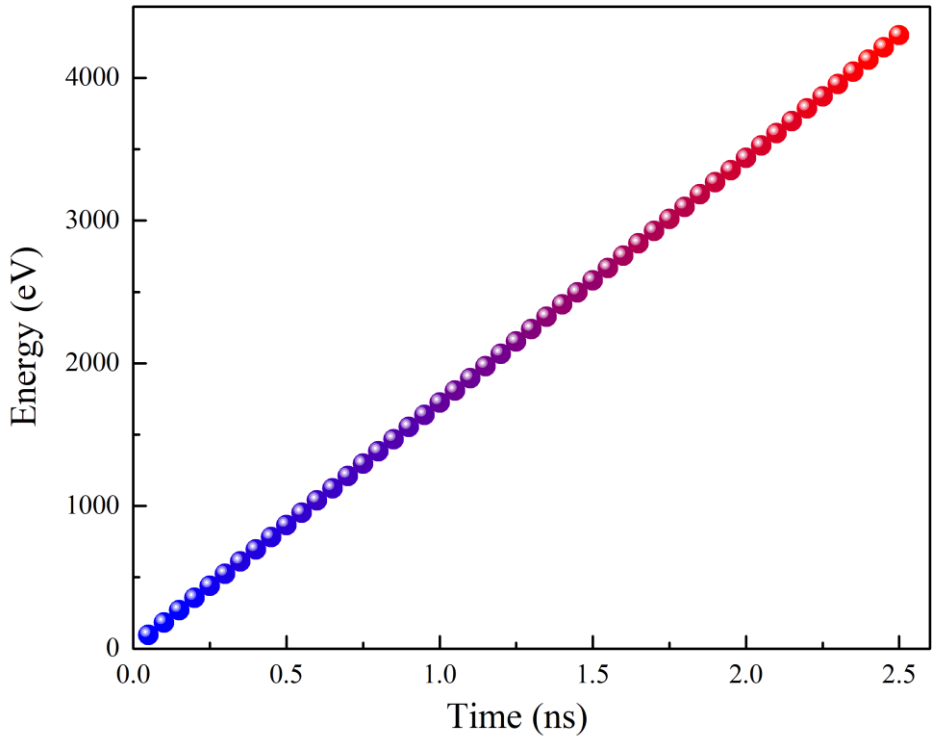

Рис. 2.7. Графік енергії, яка була передана між атомами в процесі обміну швидкостями

ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Механізми зменшення теплопровідності в нанонитках $Si_{1-x}Ge_x$

Структура досліджень даної роботи на першому етапі передбачала порівняльний аналіз механізмів теплопровідності в нанонитках кремнію та нанонитках на основі твердого розчину германію в кремнії $Si_{1-x}Ge_x$, де x – вміст германію. За методикою, описаною в розділі 2, було розраховано температурні залежності коефіцієнта теплопровідності к для вказаних нанониток. Відповідні результати показано на рис. 3.1.

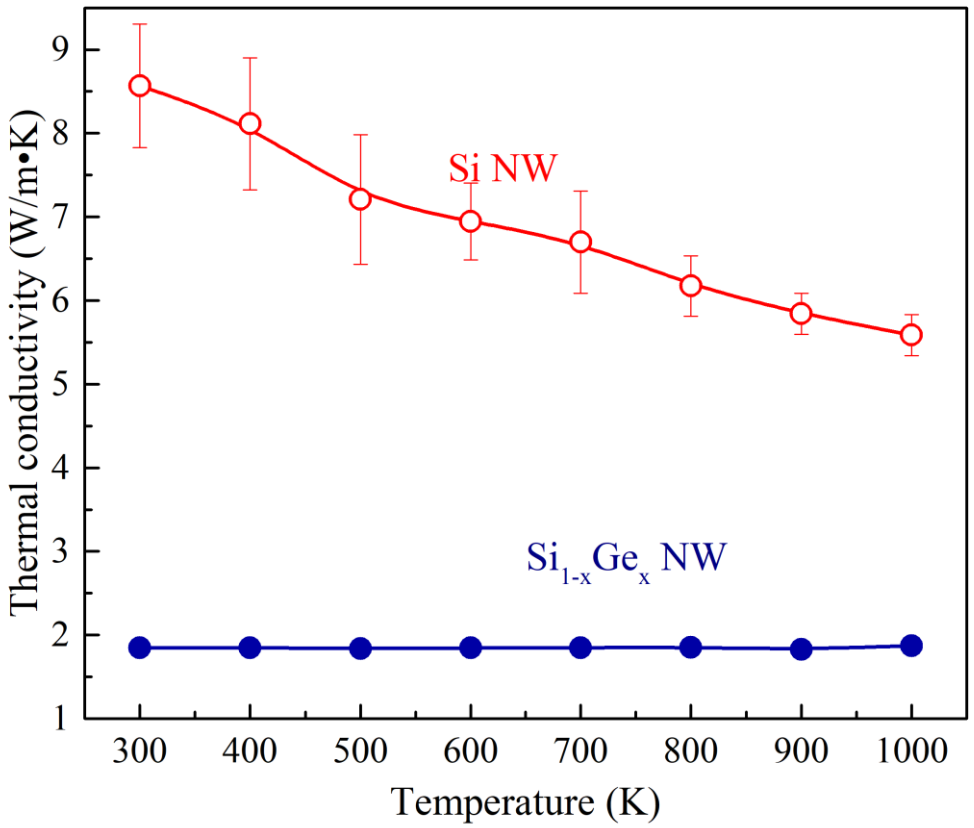

Рис. 3.1. Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності нанониток Si та $Si_{1-x}Ge_x$

Для чистої кремнієвої нанонитки залежність теплопровідності від температури доволі типова: зі збільшенням температури коефіцієнт теплопровідності монотонно зменшується. При зростанні температури від 300К до 900К коефіцієнт теплопровідності з урахуванням похибок

зменшується від ~8.5 Вт/м·К до майже ~5.5 Вт/м·К. В той час як для $Si_{1-x}Ge_x$ нанонитки з вмістом германію x = 0.1 спостерігається суттєве зменшення величини к (~1.8 Вт/м·К), яке практично не залежить від температури в досліджуваному інтервалі.

Отримані результати можна пояснити з урахуванням механізмів фононного розсіювання в досліджуваних структурах. Домінуючим механізмом зниження теплопровідності у кремнієвій нанонитці в області достатньо високих температур є фонон-фононне розсіювання. Зі збільшенням температури інтенсивність розсіювання збільшується за рахунок росту коливальної (кінетичної) енергії вузлів кристалічної гратки. В свою чергу, для $Si_{1-x}Ge_x$ нанониток превалюючий механізм зниження величини к є розсіювання коливань решітки на неоднорідностях маси. Цей механізм обумовлений тим, що у Кремнію та Германію однакова кристалічна структура, але різна атомна маса. Внаслідок хаотичного розподілу атомів Германію у вузлах кристалічної решітки різко зменшується довжина вільного пробігу фононів, а механізм теплоперенесення стає чисто дифузійним процесом. Звідси випливає умовна температурна незалежність коефіцієнту к. З результатів також можна зробити висновок, що розсіювання на неоднорідностях маси значно сильніше впливає на зниження к, аніж фонон-фононне розсіювання, яке проявляється у кремнієвих нанонитках.

Для детального аналізу механізму, що лежить в основі зниження теплопровідності к, розглянемо вираз для коефіцієнту теплопровідності в межах кінетичної теорії:

$$\kappa = \frac{1}{3}\int_0^{\omega_D} v^2(\omega)\tau(\omega)\left[D(\omega)\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}-1\right)^2}\right]d\omega\,, \#(3.1)$$

де ω_D – циклічна частота Дебая, $v(\omega)$ – швидкість поширення фонону, $\tau(\omega)$ – ефективний час релаксації фонону, $D(\omega)$ – густина коливальних станів. Як випливає з наведеного співвідношення, величина і температурна залежність коефіцієнта теплопровідності визначаються спектром коливальних станів, а також їх часом життя та швидкостями на різних частотах. В межах цієї роботи було досліджено вплив густини коливальних станів та часу життя фононів та неявно проаналізовано вплив швидкості розповсюдження фононів на поведінку коефіцієнта теплопровідності.

На рис. 3.2 показано розраховані густини коливальних станів для нанониток Si та $Si_{1-x}Ge_x$ з вмістом Германію x=0.1. Залежності $D(\omega)$ були отримані шляхом Фур'є-перетворення автокореляційної функції швидкостей за стандартною методикою [23]. Для кремнієвої нанонитки в залежності $D(\omega)$ прослідковуються типові смуги акустичних та оптичних фононів: широка TA-смуга з максимумом поблизу 5 ТГц, пов'язана з поперечними акустичними фононами, LA-смуга з максимумом поблизу 10 ТГц, яка відповідає поздовжнім акустичним фононам, та дві смуги з максимумами поблизу 13 ТГц та 15 ТГц, які ідентифікуються як LO- та TO- смуги поздовжніх та поперечних оптичних фононів, відповідно. У спектрі $D(\omega)$ $Si_{1-x}Ge_x$ нанонитки мають місце дві зміни у порівнянні зі спектром Si нанонитки: а) звуження фононного спектру з приблизно 17 ТГц до майже 15 ТГц; б) зміщення фононних смуг вліво, в бік менших частот, і, як наслідок, зменшення ω_D. Останній ефект в літературі характеризують як пом'якшення фононних мод, що проявляється в тому числі й в зменшенні швидкості поширення акустичних коливань. З графіків можна говорити про середнє зниження значення густини коливальних станів, що прямо пропорційно до зниження значення коефіцієнту теплопровідності.

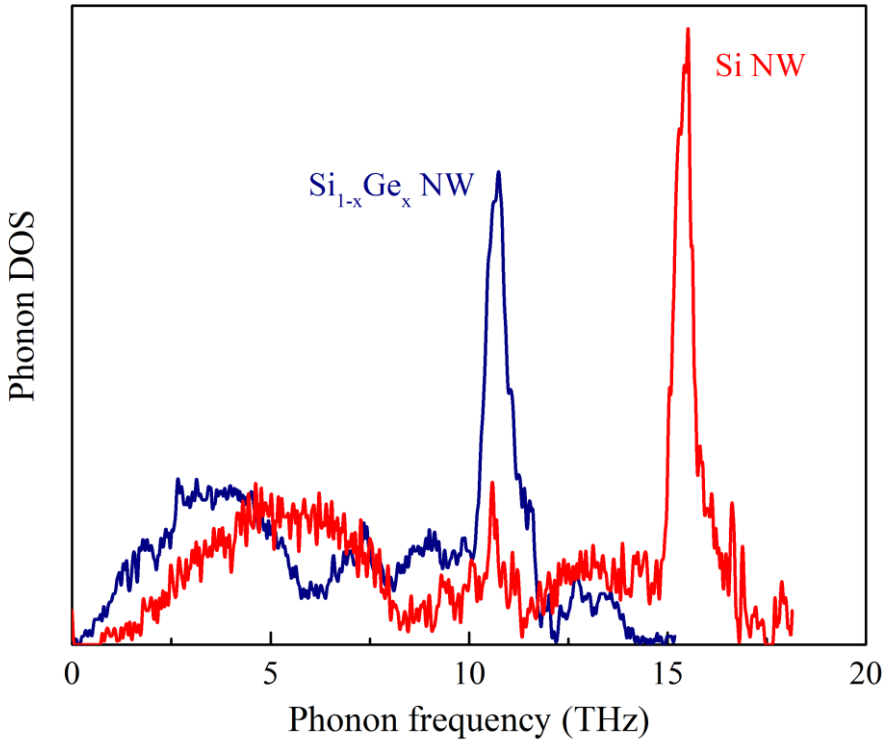

Рис. 3.2. Густина коливальних станів для нанониток Si та $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0.1)

Розглянемо залежність часу життя коливальних станів від частоти (Рис. 3.3). Дані залежності було отримано за допомогою пакету kALDo [24], в основі якого закладено квазігармонічний метод Гріна-Кубо для розрахунку теплових властивостей кристалічних та аморфних твердотільних систем. Для кремнієвої нанонитки максимальний час життя притаманний низькочастотним коливальним модам, що належать до смуги ТО-фононів. Відповідно, внесок цих коливальних мод в загальну теплопровідність буде суттєвим. При переході до $Si_{1-x}Ge_x$ нанонитки неоднорідності маси зумовлюють суттєве розсіювання коливальних мод і час їх життя зменшується на 6-10 порядків у порівнянні з Si нанониткою. При таких суттєвих змінах часу життя втрачає сенс поняття фононного теплового транспорту в класичному розумінні. Тому для структур з суттєвими неоднорідностями, зокрема і нанониток $Si_{1-x}Ge_x$ вводиться поняття особливого типу фононів, що відповідають за тепловий транспорт – дифузони. При цьому перенесення тепла відбувається зі значно меншою швидкістю, результатом чого є суттєве зниження коефіцієнта

теплопровідності. Зміна механізму перенесення тепла на чисто дифузійний проявляється в зміні температурної залежності, при якій коефіцієнт к залишається константою при достатньо високих температурах.

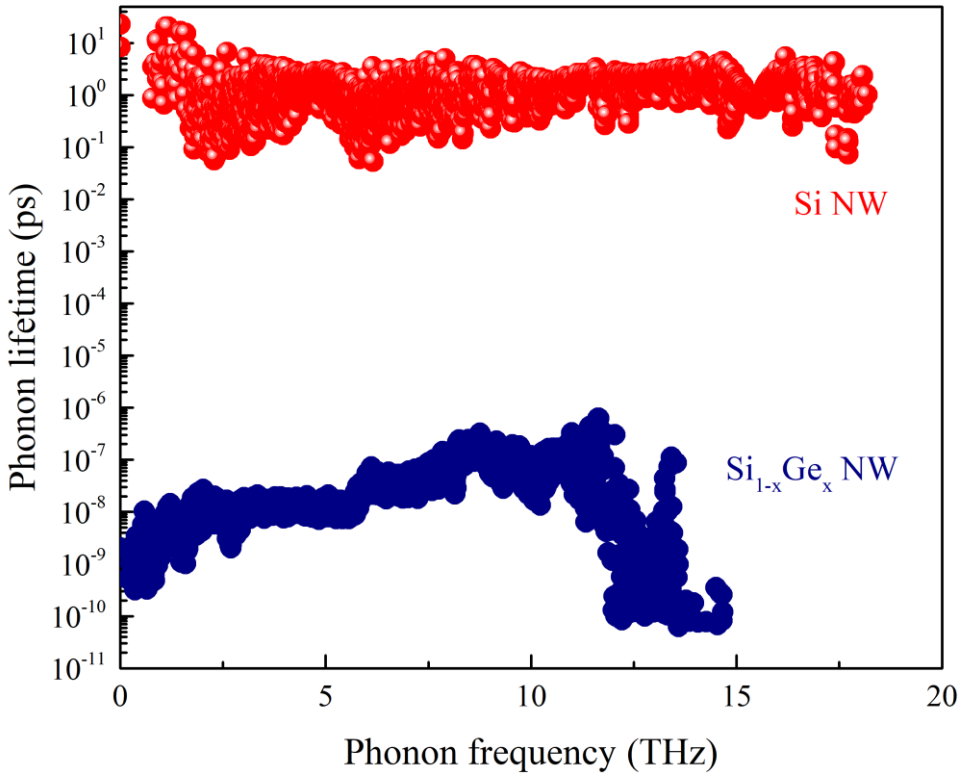

Рис. 3.3. Час життя коливальних станів для нанониток Si та $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0.1)

3.2 Вплив розмірів нанокластерів германію на теплопровідність нанониток $Si_{1-x}Ge_x$

Наступний етап досліджень мав на меті з'ясувати вплив нанокластерів Германію в нанонитках $Si_{1-x}Ge_x$ на особливості теплоперенесення. Для реалізації поставленої задачі було розраховано температурні залежності к(T) для нанониток, в яких атоми Германію не утворюють твердого розчину в кремнії, а локалізуються в нанокластерах Ge_N (N – кількість атомів в кластері). Результати розрахунків представлено на рис.3.4.

У порівняні із нанониткою рівномірного типу $Si_{1-x}Ge_x$ (на рисунку – Ge_1, оскільки атомарні вкраплення Германію можна розглядати як кластери з кількістю атомів в ньому рівному N=1, з ростом розміру відбувається

зростання теплопровідності нанониток в усьому інтервалі температур. Крім того, помітною є тенденція до зміни загального вигляду залежності $\kappa(T)$. Якщо для нанониток з Ge_1 коефіцієнт теплопровідності в межах похибки є постійною величиною, що не залежить від температури, то при зростанні кількості атомів Германію в кластері залежність $\kappa(T)$ трансформується до монотонно спадаючої і наближається до залежності чисто кремнієвої нанонитки.

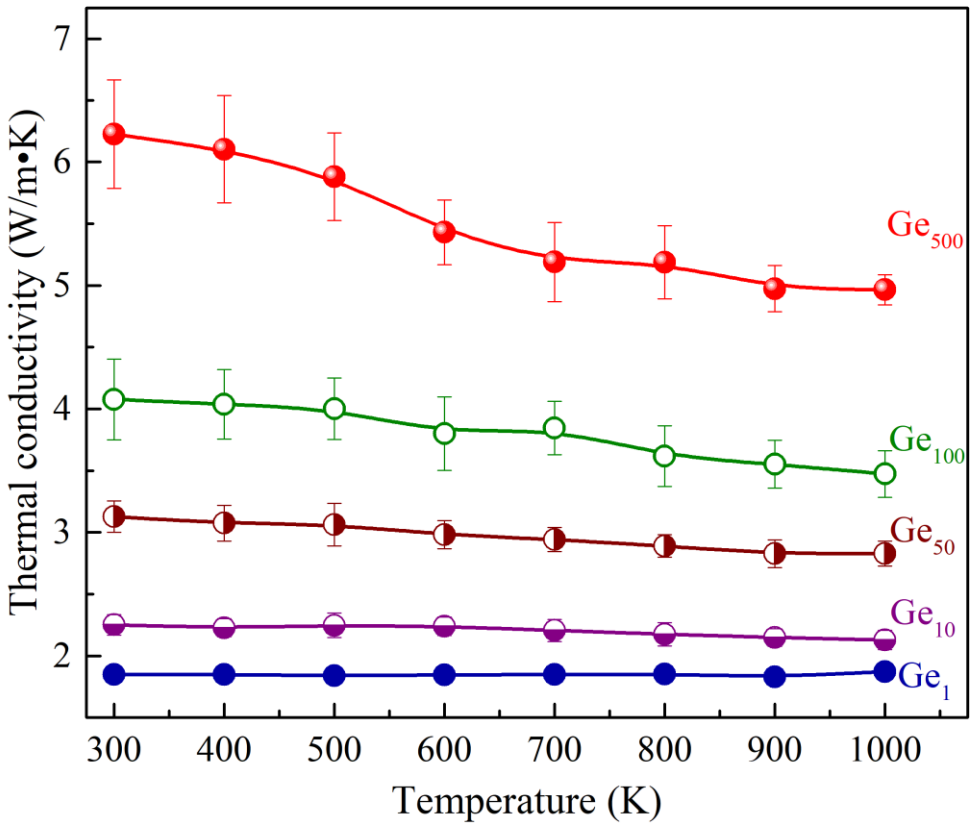

Рис. 3.4. Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності нанониток $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0.1) з різними розмірами нанокластерів Ge_N, де N – кількість атомів Германію в кластері

На рис. 3.5 показано залежність коефіцієнта теплопровідності нанониток $Si_{1-x}Ge_x$ від кількості атомів N в нанокластерах при двох температурах: 300 К та 900К. Видно, що з ростом N теплопровідність нанониток збільшується, прямуючи до значення теплопровідності кремнієвої нанонитки.

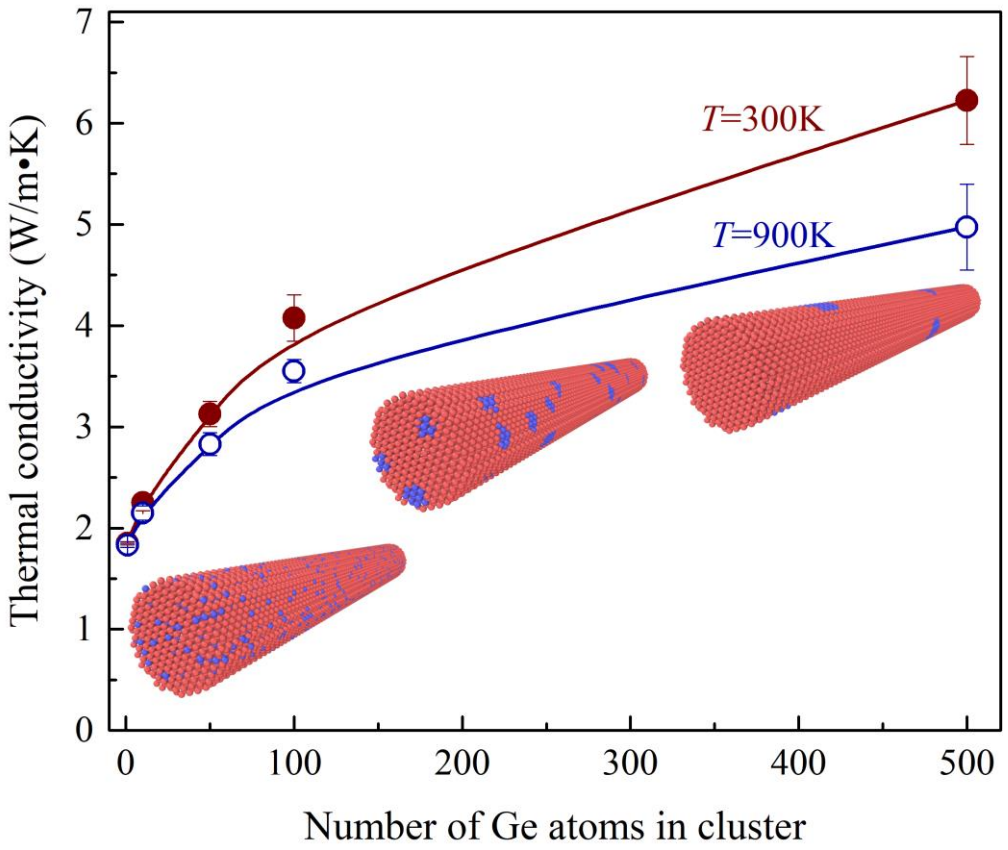

Рис. 3.5. Залежності коефіцієнта теплопровідності нанониток $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0.1) від розмірів нанокластерів Ge при температурах 300К та 900 К

Для з'ясування фізичних причин такої поведінки теплопровідності нанониток розглянемо спершу частотний спектр густини коливальних станів кластерної нанонитки у порівняні з нанониткою $Si_{1-x}Ge_x$ (Рис. 3.6). З графіку видно, що в області акустичних коливань змін залежності $D(\omega)$ майже не відбувається, оскільки у кожній нанонитці змінюється лише просторовий розподіл Германію всередині нанонитки зі збереженням його кількісної частки ($Si_{0.9}Ge_{0.1}$ – 10% атомів Германію, 90% атомів Кремнію). Деякий перерозподіл густини коливальних станів в області понад 12 ТГц не можна вважати причиною виявлених змін теплопровідності, оскільки ця смуга пов'язана з оптичними коливаннями, що мають близьку до нуля швидкість поширення і практично не впливають на теплопровідність структури.

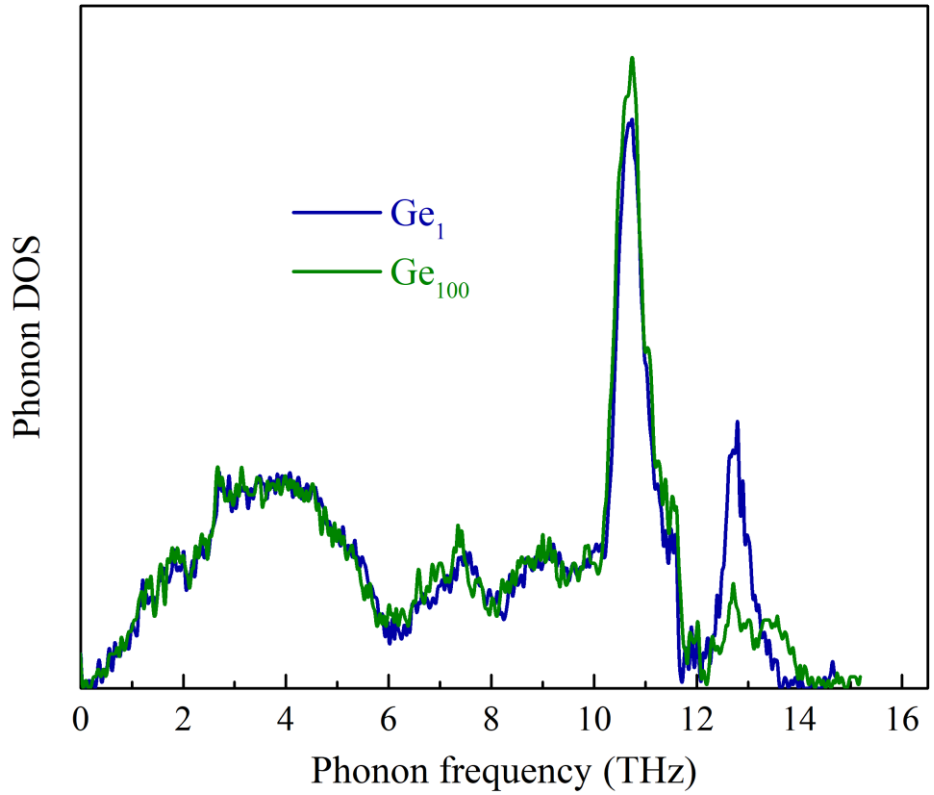

Рис. 3.6. Густина коливальних станів для нанониток $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0.1) з розмірами кластерів Ge_1 та Ge_{100}.

Аналіз частотних залежностей часу життя коливальних станів (Рис. 3.7) показує, що збільшення кількості атомів Ge в кластерах зумовлює зростання фононного часу життя в усьому інтервалі частот. При зміні кількості атомів від N=1 до N=100 має місце збільшення часу життя на 1-3 порядки. Таким чином, кластеризація Германію в нанонитках $Si_{1-x}Ge_x$ спричинює локалізацію неоднорідностей маси в невеликих об'ємах нанонитки, відстань між якими зростає зі збільшенням розмірів нанокластерів. При цьому механізм розсіювання фононів на неоднорідностях маси втрачає домінуючу роль. Натомість, основними механізмами розсіювання стають фонон-фононні зіткнення та розсіювання на межі поділу нанонитка-нанокластер. Причому, роль останнього механізму також нівелюється з ростом кількості атомів в ньому, оскільки одночасно має місце і збільшення відстані між кластерами, яка може ставати порівняною і навіть більшою, ніж довжина вільного пробігу фононів.

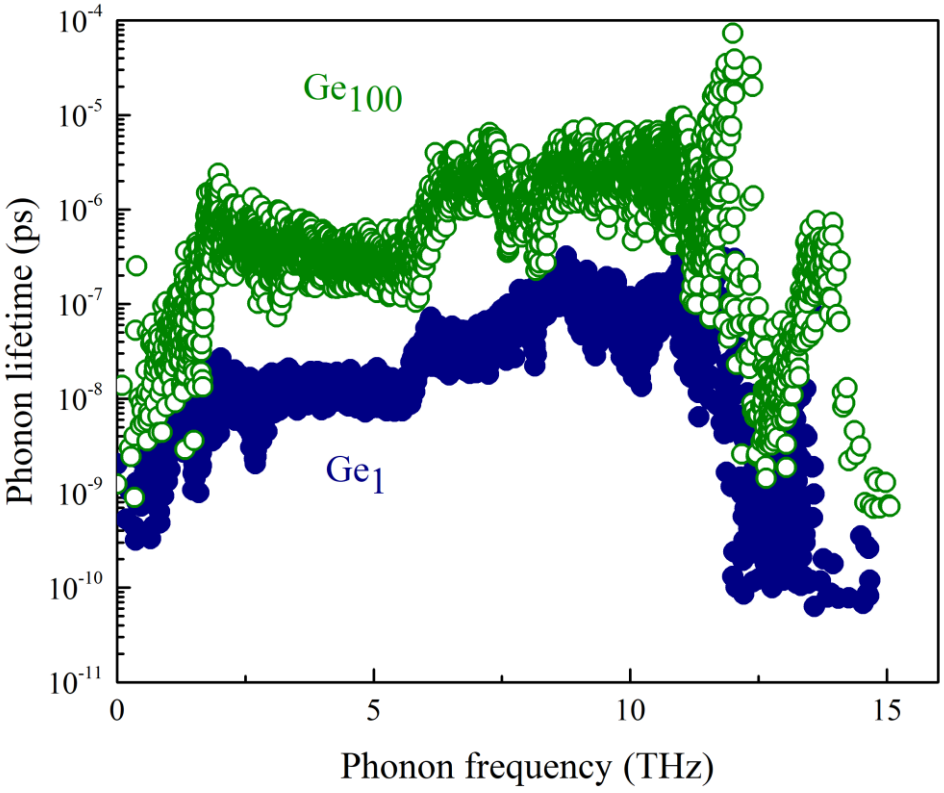

Рис. 3.7. Час життя коливальних станів в нанонитках $Si_{1-x}Ge_x$ з нанокластерами різних розмірів при температурах 300К та 900 К

ВИСНОВКИ

1. Показано, що зниження теплопровідності нанониток $Si_{1-x}Ge_x$ та зміна її температурної залежності у порівнянні із нанонитками Si спричинене суттєвим розсіюванням низькочастотних коливальних мод на неоднорідностях маси.

2. Виявлено, що в нанонитках Si з нанокластерами Ge_N відбувається зростання коефіцієнта теплопровідності зі збільшенням кількості атомів N та розмірів нанокластерів.

3. Встановлено, що збільшення теплопровідності нанониток $Si_{1-x}Ge_x$ при кластеризації атомів Германію є результатом зростання часу життя коливальних станів та зміни механізмів їх розсіювання: від розсіювання на неоднорідностях маси для нанониток з однорідним розподілом Ge до фонон-фононного розсіювання в нанонитках з великими кластерами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1] Sidebottom D. L. Fundamentals of condensed matter and crystalline physics: An Introduction for Students of Physics and Materials Science / David L. Sidebottom. – Omaha: Cambridge University Press, 2012. – 398 с.

[2] Wang Z. L. Nanowires and Nanobelts: Materials, Properties and Devices: Volume 1: Metal and Semiconductor Nanowires / Zhong Lin Wang. – Boston, MA: Springer, 2005. – 475 с.

[3] Yang P. Semiconductor Nanowire: What's Next? / Peidong Yang, Ruoxue Yan, Melissa Fardy // Nano Letters. – 2010. – Т. 10, № 5. – С. 1529–1536.

[4] Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires / Allon I. Hochbaum [та ін.] // Nature. – 2008. – Т. 451, № 7175. – С. 163–167.

[5] Development of novel thermoelectric materials by reduction of lattice thermal conductivity / Chunlei Wan [та ін.] // Science and Technology of Advanced Materials. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 044306.

[6] Enhanced Thermoelectric Properties of Silicon via Nanostructuring / Ken Kurosaki [та ін.] // Materials Transactions. – 2016. – Т. 57, № 7. – С. 1018–1021.

[7] Thermoelectric properties of ultrathin silicon nanowires / E. B. Ramayya [та ін.] // Physical Review B. – 2012. – Т. 86, № 11.

[8] Li W. Alloy enhanced anisotropy in the thermal conductivity of Si_xGe_{1-x} nanowires / Wu Li, Natalio Mingo // Journal of Applied Physics. – 2013. – Т. 114, № 5. – С. 054307.

[9] Hu M. Si/Ge Superlattice Nanowires with Ultralow Thermal Conductivity / Ming Hu, Dimos Poulikakos // Nano Letters. – 2012. – Т. 12, № 11. – С. 5487–5494.

[10] Chen J. Phonon coherent resonance and its effect on thermal transport in core-shell nanowires / Jie Chen, Gang Zhang, Baowen Li // The Journal of Chemical Physics. – 2011. – Т. 135, № 10. – С. 104508.

[11] Thermal conductivity in porous silicon nanowire arrays / Jeffrey M. Weisse [та ін.] // Nanoscale Research Letters. – 2012. – Т. 7, № 1. – С. 554.

[12] A theoretical prediction of super high-performance thermoelectric materials based on MoS_2/WS_2 hybrid nanoribbons / Zhongwei Zhang [та ін.] // Scientific Reports. – 2016. – Т. 6, № 1.

[13] Phonon mean free path spectrum and thermal conductivity for $Si_{1-x}Ge_x$ nanowires / Guofeng Xie [та ін.] // Applied Physics Letters. – 2014. – Т. 104, № 23. – С. 233901.

[14] Chen J. Tunable thermal conductivity of $Si_{1-x}Ge_x$ nanowires / Jie Chen, Gang Zhang, Baowen Li // Applied Physics Letters. – 2009. – Т. 95, № 7. – С. 073117.

[15] Thermal conductivities of $Si_{1-x}Ge_x$ nanowires with different germanium concentrations and diameters / Hyoungjoon Kim [та ін.] // Applied Physics Letters. – 2010. – Т. 96, № 23. – С. 233106.

[16] Wang Z. Diameter dependence of SiGe nanowire thermal conductivity / Zhao Wang, Natalio Mingo // Applied Physics Letters. – 2010. – Т. 97, № 10. – С. 101903.

[17] Upadhyaya M. Nondiffusive lattice thermal transport in Si-Ge alloy nanowires / M. Upadhyaya, Z. Aksamija // Physical Review B. – 2016. – Т. 94, № 17.

[18] Semiballistic thermal conduction in polycrystalline SiGe nanowires / Noboru Okamoto [та ін.] // Applied Physics Letters. – 2019. – Т. 115, № 25. – С. 253101.

[19] The influence of phonon scatterings on the thermal conductivity of SiGe nanowires / Liang Yin [та ін.] // Applied Physics Letters. – 2012. – Т. 101, № 4. – С. 043114.

[20] Cluster expansion and optimization of thermal conductivity in SiGe nanowires / M. K. Y. Chan [та ін.] // Physical Review B. – 2010. – Т. 81, № 17.

[21] Impeded thermal transport in composition graded SiGe nanowires / Honggang Zhang [та ін.] // Applied Physics Letters. – 2017. – Т. 111, № 12. – С. 121907.

[22] Курилюк В.В. Теорія та моделювання наноструктур: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / Курилюк В.В. – Київ: «Нілан- ЛТД», 2017. – 28 с.

[23] Kuryliuk V. V. Atomistic simulation of the thermal conductivity in amorphous SiO_2 matrix/Ge nanocrystal composites / Vasyl V. Kuryliuk, Oleg A. Korotchenkov // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2017. – Т. 88. – С. 228–236.

[24] Efficient anharmonic lattice dynamics calculations of thermal transport in crystalline and disordered solids / Giuseppe Barbalinardo [та ін.] // Journal of Applied Physics. – 2020. – Т. 128, № 13. – С. 135104.