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

На правах рукопису

Особливості теплового транспорту в $Si_{1-x}Ge_x$ нанонитках під дією одновісної деформації

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

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента 4 року навчання
Іллі БЄЛЬСЬКОГО

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

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №11 від «15» червня 2023 р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ – 2023

ВИТЯГ

з протоколу №_____

засідання Екзаменаційної комісії

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

Голова ЕК _____

«____» _____ 2023 р.

АНОТАЦІЯ

Ілля БЄЛЬСЬКИЙ. Особливості теплового транспорту в $Si_{1-x}Ge_x$ нанонитках під дією одновісної деформації.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2023.

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

В роботі проведено моделювання деформаційного впливу на теплопровідність кремнієвих та кремній-германієвих нанониток. Досліджено вплив одновісного розтягу та стиснення на величину теплопровідності нанониток. Встановлено основні механізми деформаційної зміни теплоперенесення в структурах.

Ключові слова: нанонитка, кремній, германій, теплопровідність, деформація.

SUMMARY

Illia BIELSKYI. Features of thermal transport in $Si_{1-x}Ge_x$ nanowires under uniaxial strain.

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. – 2023.

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

In this work, the strain effect on the thermal conductivity of silicon and silicon-germanium nanowires was simulated. The effect of uniaxial tension and compression on the thermal conductivity of nanowires investigated. The basic mechanisms of deformation changes in heat transfer in structures are established.

Key words: nanowire, silicon, germanium, thermal conductivity, strain.

ЗМІСТ

ВСТУП 3

I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 4

1.1 Теплопровідність твердих тіл 4

1.2 Теплопровідність нанониток на основі Si та Ge 7

1.2.1 Вплив геометричних параметрів нанониток на їх теплопровідність 7

1.2.2 Теплопровідність нанониток на основі твердого розчину Si та Ge 11

1.3 Деформаційні зміни теплопровідності в наноструктурах 14

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ 17

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ 21

3.1 Деформаційні залежності коефіцієнта теплопровідності $Si_{1-x}Ge_x$ нанониток 21

3.2 Деформаційні зміни коливальних характеристик $Si_{1-x}Ge_x$ нанониток 24

ВИСНОВКИ 28

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 29

ВСТУП

Розвиток нових технологій та ріст комп'ютерних систем вимагають вдосконалення теплового менеджменту в елементах електроніки. Одним з важливих аспектів у цьому контексті є розуміння та вдосконалення теплового транспорту в наномасштабних матеріалах. Нанонитки, зокрема, займають центральне місце серед таких матеріалів завдяки своїм унікальним термодинамічним та електронним властивостям.

В даній роботі ми зосереджуємося на дослідженні особливостей теплового транспорту в нанонитках на основі сполук кремнію та кремній-германію під дією одновісної деформації. Одновісна деформація відіграє важливу роль у багатьох технологічних процесах та пристроях, таких як напругові транзистори, сонячні батареї, п'єзоелектричні пристрої та інші.

Ми використовували атомістичні розрахунки для вивчення впливу деформації розтягу і стиснення на коефіцієнт теплопровідності нанониток $Si_{1-x}Ge_x$. Методологія розрахунків дозволила нам детально дослідити взаємодію атомів у нанонитках та їх теплову провідність за різних умов деформації.

Отримані результати є важливими для розуміння теплового транспорту в нанонитках $Si_{1-x}Ge_x$ та можуть мати практичне застосування у галузі термоелектрики та теплового менеджменту в елементах електроніки. Дослідження особливостей теплового транспорту в нанонитках під дією деформації може сприяти розвитку більш ефективних систем охолодження, що є актуальним у сучасних високоенергетичних електронних пристроях.

І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Теплопровідність твердих тіл

Зазначимо, що в загальному випадку теплопровідність твердих тіл визначається внеском електронів і фононів (коливань решітки). Ці внески просто додаються, і повна теплопровідність є сумою граткової та електронної теплопровідності, κ_p і κ_e, відповідно:

$$\kappa = \kappa_p + \kappa_e. \tag{1.1}$$

Далі розглядатимемо перенесення тепла через кристал коливаннями ґратки, або фононами, яке представлене теплопровідністю κ_p. Щоб розробити модель для κ_p, спочатку потрібно встановити точне визначення теплопровідності. Розглянемо стрижень з площею поперечного перерізу A. Один кінець стержня занурено в теплову ванну з температурою T, тоді як інший кінець постійно нагрівається з потужністю $\partial Q/\partial t$. Після встановлення динамічної рівноваги ми можемо виміряти різницю температур ΔT між двома точками в середині стрижня, які розділені відстанню Δx. Ця різниця, разом з іншими змінними, дозволяє обчислити теплопровідність κ:

$$\kappa = \frac{1}{A}\frac{\partial Q}{\partial t}\frac{\Delta x}{\Delta T}. \tag{1.2}$$

Опис теплопровідності за допомогою хвильової картини не є простим процесом. У цьому сенсі коливання решітки можна розглядати як тип частинок, які подорожують крізь тверде тіло. Ці хвильові пакети часто називають "фононами". Теплопровідність твердого тіла можна описати, припустивши, що фонони є газом частинок. Для обчислення теплопровідності, зумовленої газом фононів, можна прийняти результат з кінетичної теорії газів:

$$\kappa_p = \frac{1}{3} c \lambda_p v_p \tag{1.3}$$

де c — теплоємність твердого тіла в одиниці об'єму, λ_p — середня довжина вільного пробігу фононів, а v_p — швидкість фононів. Для того, щоб оцінити κ_p, приймемо v_p за швидкість звуку v, а для теплоємності ми можемо взяти результати попереднього розділу. Єдиною невідомою величиною є середній вільний пробіг фононів.

Коли фонони рухаються крізь кристал, вони можуть розсіюватися дефектами кристалічної решітки, такими як точкові дефекти та дислокації. У кристалах з високою досконалістю розсіювання зазвичай незначне, натомість спостерігається розсіювання на межах зразка. Однак при низьких температурах домінує розсіяння від кристалічних дефектів. При високих температурах відбувається ще один важливий процес розсіювання: кількість фононів збільшується, і вони можуть впливати один на одного, зменшуючи середню відстань, яку вони проходять λ_p, і теплопровідність κ_p. І навпаки, при низьких температурах теплоємність по формулі (1.3) зменшується, що також призводить до зменшення κ_p. Тому повинна існувати проміжна температура, при якій κ_p досягає максимуму, зазвичай близько 10% від температури Дебая. На рисунку 1.1 показано приклад теплопровідності кремнію, яка має сильну залежність від температури.

У таблиці 1.1 наведено деякі числові значення теплопровідності твердих тіл при кімнатній температурі. Варто зазначити, що високу теплопровідність мають не лише метали, але й деякі ізолятори, зокрема алмаз, який має майже ідеальну кристалічну структуру з мінімальним відхиленням фононів.

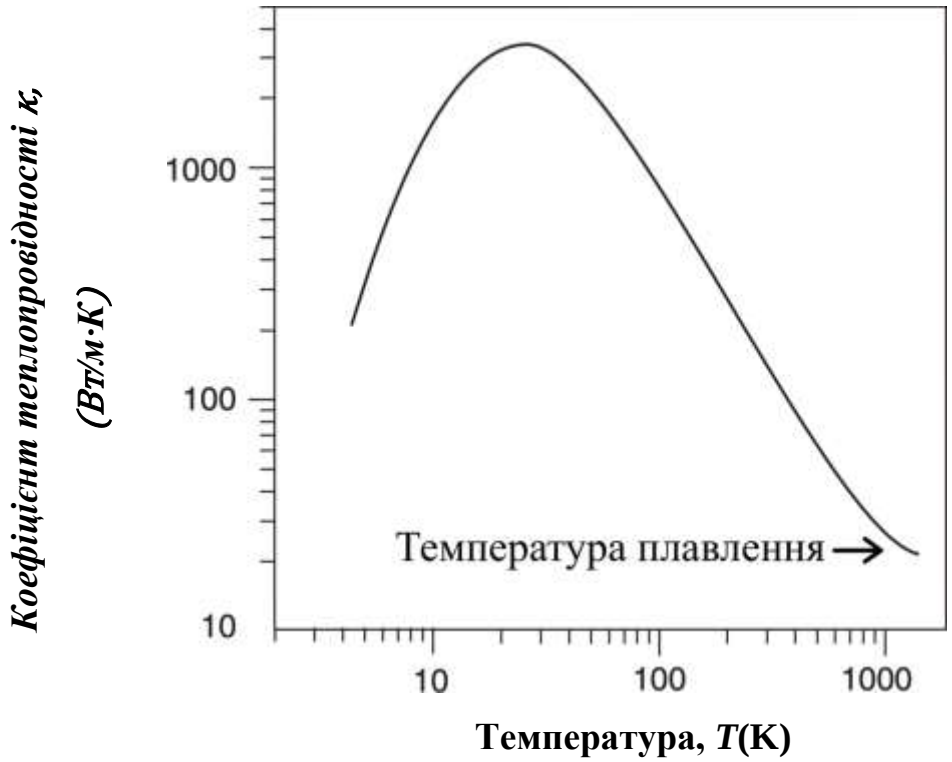

Рис. 1.1. Залежність теплопровідності Si від температури

Таблиця 1.1. Теплопровідність κ для деяких металів та ізоляторів при кімнатній температурі

№ з/п	Матеріал	κ, (Вт/м·К)
1	Мідь	386
2	Алюміній	237
3	Сталь	50
4	Алмаз	2300
5	Кварц	10
6	Скло	0,8
7	Полістирол	0,03

1.2 Теплопровідність нанониток на основі Si та Ge

1.2.1 Вплив геометричних параметрів нанониток на їх теплопровідність

Розуміння та прогнозування теплопровідності нанониток (НН) є важливим для їх застосування в терморегулюванні та термоелектричних матеріалах. НН мають значно кращі термоелектричні характеристики порівняно з об'ємними аналогами, головним чином завдяки значному зниженню теплопровідності. Наприклад, кремнієві НН мають значення добротності матеріалу *ZT*, що дорівнює одиниці при кімнатній температурі, завдяки 100-кратному зменшенню теплопровідності порівняно з об'ємними значеннями, зберігаючи при цьому відмінні електричні властивості. Були запропоновані різні підходи для подальшого зниження теплопровідності НН для оптимізації термоелектричних характеристик.

Нещодавні досягнення в технологіях нановиробництва дозволяють контролювати геометрію і розміри НН з атомною точністю. Були запропоновані різні шляхи наноструктурування для створення різноманітних НН, таких як сплавні НН, надграткові НН, НН типу "ядро-оболонка", пористі НН, резонансні структури, а також структури з перегинами. Ці методи наноструктурування можуть призвести до значного зменшення теплопровідності НН, причому за різних механізмів розсіювання.

Залежність теплопровідності від довжини в кремнієвих НН є предметом суперечок у науковій літературі. Вольц і Чен виявили, що кремнієві НН мають слабку залежність від довжини в МД і розрахунках Гріна-Кубо [1]. Аналогічно, Охара та ін. повідомили, що фононна ДВП кремнієвих НН є досить короткою [2], нижче 5 нм, коли діаметр НН менший за 6,5 нм. Ці результати вказують на те, що фононна довжина вільного пробігу λ кремнієвих НН набагато менша, ніж у об'ємного кремнію, в якому більше половини теплопровідності при кімнатній температурі вносять фонони з λ довше 1 мкм. Тим часом, Йанг та ін. продемонстрували за допомогою

нерівноважного моделювання МД, що теплопровідність κ кремнієвих НН розходиться з довжиною, коли $\kappa \sim L^{\beta}$, навіть коли довжина досягає 1,1 мкм, як показано на рис. 1.2 (а) [3].

Існують також дослідження, які виявляють сильну залежність теплопровідності та балістичного теплового переносу в НН від довжини. Сяо та ін. виявили, що балістична теплопровідність може зберігатися на довжині понад 8,3 мкм в НН зі SiGe сплаву з низькою теплопровідністю для широкого діапазону структурних варіацій і концентрацій сплаву [4]. Несподівано низький відсоток (~0,04%) низькочастотних (нижче 0,3 ТГц) фононів, які здійснюють процес теплопровідності в кремнієвих НН, призводить до надзвичайно великої відстані балістичного переносу. У подальшій роботі також повідомлялося про балістичну теплопровідність на мікронному рівні в гетерогенно інтерфейсних кремнієвих та германієвих НН, що демонструє низьку теплопровідність на малих масштабах.

В 1D НН структурах на ефективну теплопровідність впливає як поверхневе (граничне), так і внутрішнє фонон-фононне розсіювання. Це спостерігалося в різних матеріалах, включаючи кремнієві НН. Завдяки унікальному поверхневому розсіюванню, яке відбувається в НН, що визначається структурою НН, значення теплопровідності можуть бути зменшені на порядок, навіть нижче межі Казимира. Малий поперечний переріз НН означає значне зменшення теплопровідності за рахунок поверхневого розсіювання, порівняно з тонкими плівками, через більш високе відношення поверхні до об'єму (ВПО) в НН.

Інші механізми розсіювання, такі як розсіювання фононів на поверхні та на домішках, також впливають на ступінь залежності від діаметра. Наприклад, Хохбаум та ін. [5] експериментально виявили, що після поверхневого травлення теплопровідність шорстких кремнієвих НН не тільки має нижче значення, але й демонструє слабшу залежність від діаметра. Крім того, Мартін та ін. [6] розрахували частотно-залежну швидкість розсіювання фононів з теорії збурень і виявили, що теплопровідність шорстких

кремнієвих НН показує квадратичну залежність від діаметра D і шорсткості Δ як $(D/\Delta)^2$.

Деякі дослідження повідомляють про аномальну залежність теплопровідності від діаметра в ультратонких НН, тобто теплопровідність зростає зі зменшенням діаметра, що відрізняється або навіть суперечить нашому традиційному розумінню. Наприклад, Пономарьова та ін. [7] виявили в МД моделюванні, що теплопровідність зростає зі зменшенням діаметра при дуже малому діаметрі (<1,5 нм). Вони пояснили це явище ефектом утримання фононів в ультратонких НН. Як показано на рис. 1.2 (б), теплопровідність НН має немонотонну залежність від діаметра, а теплопровідність найтонших можливих кремнієвих НН досягає надвисокого рівня, який більш ніж на порядок перевищує теплопровідність об'ємних матеріалів. За цю аномальну залежність відповідає конкуруючий механізм між гідродинамічним потоком фононів і граничним розсіюванням.

Було експериментально синтезовано кристали з різною орієнтацією, що впливає на їх властивості теплопереносу. Кремнієві НН зазвичай орієнтовані в напрямках ⟨100⟩, ⟨110⟩, ⟨111⟩ або ⟨112⟩. Тепловий транспорт в кремнієвих НН при кімнатній температурі є дуже анізотропним, і анізотропія теплопровідності є загальною особливістю для НН зі структурою цинкової суміші.

Чжоу та ін. [8] виявили, що теплопровідність кремнієвих НН може змінюватися в 2,7-4,2 рази через різну поверхневу орієнтацію атомів кремнію. Розподіл атомів на поверхні впливає на те, наскільки сильно фонони зв'язані між ядром і поверхнею.

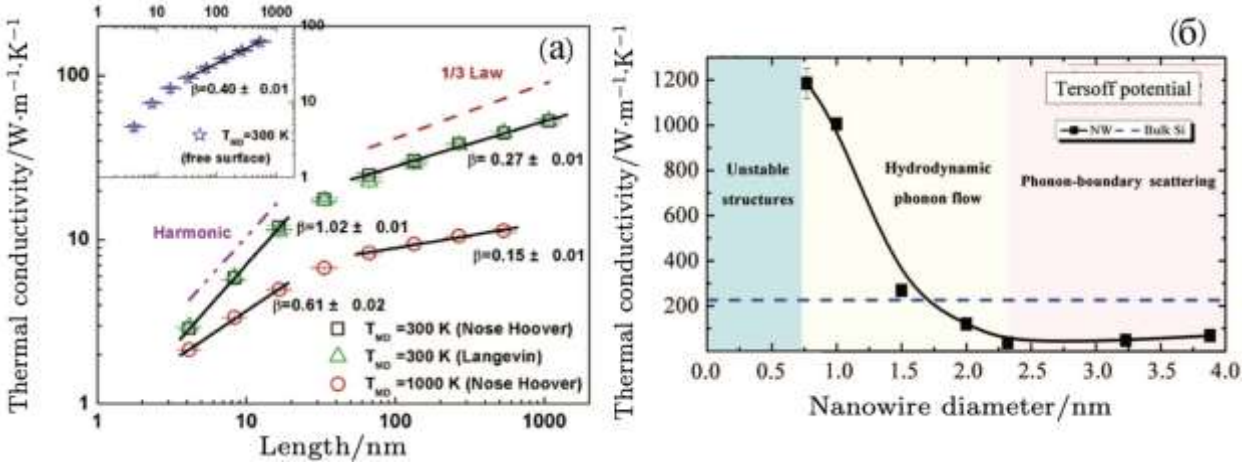

Рис. 1.2. Вплив розміру на теплопровідність НН. (а) Залежність теплопровідності кремнієвої НН при кімнатній температурі (з фіксованою поперечною граничною умовою) від поздовжньої довжини з різними тепловими ваннами. Вставка – випадок вільних (поперечних) граничних умов. (б) Залежність теплопровідності кремнієвої НН від діаметра, розрахована за Гріном-Кубо з використанням потенціалу Терзоффа.

Дослідники використовували різні геометрії поперечного перерізу для зміни поверхневого розсіювання і теплового переносу в НН. За даними Чена та ін. [9], теплопровідність кремнієвих НН змінюється в залежності від геометрії поперечного перерізу, причому трикутні перерізи мають найнижчу теплопровідність. Теплопровідність також зменшується зі збільшенням ВПО. Наприклад, в межах невеликих площ поперечного перерізу (більше 20 нм^2) можна спостерігати просту універсальну лінійну залежність теплопровідності від ВПО [9].

Теплопровідність нанониток залежить від їхнього діаметру. Зазвичай це моделюється за допомогою правила Матіссена, де середній вільний пробіг фононів дорівнює діаметру d нанонитки. Як наслідок, теплопровідність κ зменшується зі зменшенням d через збільшення граничного розсіювання. Однак нещодавні молекулярно-динамічні дослідження теплопереносу в тонких кремнієвих нанонитках показали немонотонну залежність κ від діаметра. Це означає, що зменшення κ зі зменшенням d змінюється

збільшенням, зрештою досягаючи значення κ, яке перевищує об'ємну теплопровідність.

Кілька модельних досліджень з використанням молекулярної динаміки (МД) показали, що κ кремнієвих НН зростає зі зменшенням d при надзвичайно малих діаметрах (кілька нанометрів). Наведені вище дослідження МД були зосереджені на кремнієвих НН, які є однією з найбільш вивчених систем. Досі невідомо, чи інші системи, такі як складні напівпровідникові НН, також демонструватимуть таку немонотонну поведінку. Багатоатомні системи, такі як складні напівпровідники, мають фононну заборонену зону, зумовлену різницею в масах атомів, що може впливати на фонон-фононне розсіювання. Крім того, вплив кристалічної структури – невідомий.

1.2.2 Теплопровідність нанониток на основі твердого розчину Si та Ge

Теплопровідність нанониток є вирішальним фактором, який слід враховувати при оцінці їхніх робочих характеристик у пристроях в сфері розсіювання тепла, терморегуляції та термоелектрики. Як наслідок, за останнє десятиліття значні дослідницькі зусилля були зосереджені на контролі та маніпулюванні теплопровідністю одновимірних матеріалів. У цьому пункті узагальнено останні дослідження теплопровідності НН з експериментальних і теоретичних досліджень, включаючи нанонитки на основі Si та Ge.

Чен та ін. [10] продемонстрували, що теплопровідність Si_xGe_{1-x} нанониток залежить від їх складу, рис. 1.3 (а). Коли вміст Ge становить 50%, теплопровідність досягає свого мінімуму і становить лише близько 18% від теплопровідності чистої Si нанонитки. Лі та Мінго [11] виявили, що сплав може покращити анізотропну теплопровідність Si_xGe_{1-x} нанониток, рис. 1.3 (б).

Конструювання надграткових НН є ще одним ефективним способом зменшення теплопровідності чистих НН. Використовуючи нерівноважне МД моделювання, Ху та Пуликакос [12] виявили наднизькі значення теплопровідності в надграткових Si/Ge НН, використовуючи переваги комбінації поверхневого та міжфазного розсіювання фононів. Як показано на рис. 1.3 (в), теплопровідність надграткових Si/Ge НН змінюється немонотонно як з періодичною довжиною гратки Si/Ge, так і з площею поперечного перерізу НН. Оптимальне зменшення теплопровідності при кімнатній температурі становить близько порядку магнітної величини (92%), порівняно з чистими монокристалічними Si нанонитками.

Для подальшого зниження теплопровідності надграткових НН пропонуються інші підходи до руйнування когерентного фонона. Наприклад, Му та ін. [13] продемонстрували за допомогою МД моделювання, що і без того низьку теплопровідність надграткових Si/Ge НН можна ще більше знизити, ввівши ієрархічну структуру, як показано на рис. 1.3 (г).

Також було вивчено теплоперенос в іншій надгратковій НН, кристалічній/аморфній Si нанонитці. Поперечна теплопровідність кристалічної/аморфної Si надгратки є дуже низькою і близькою до теплопровідності аморфного об'ємного кремнію навіть при товщині аморфного шару ~ 6 Å.

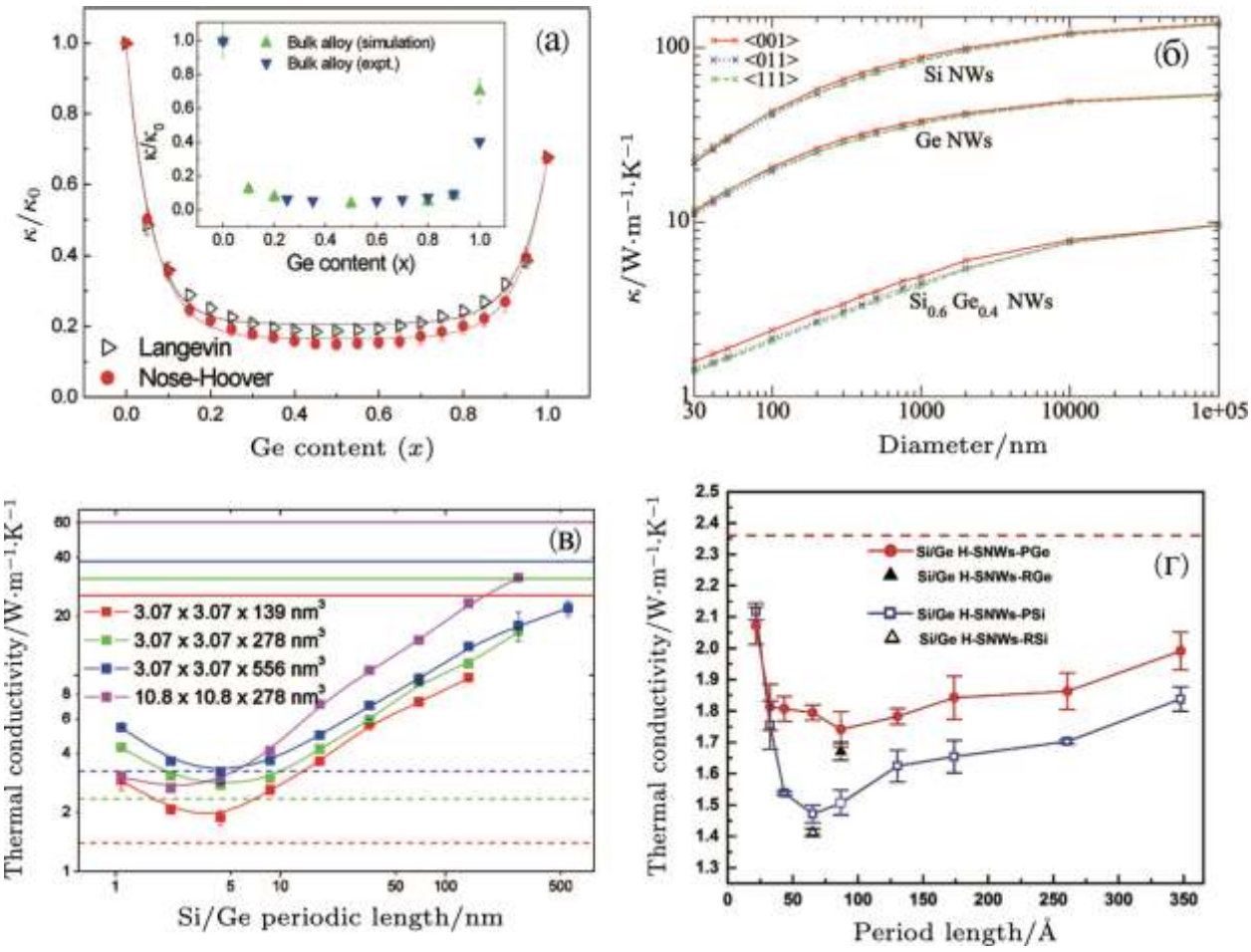

Рис. 1.3. Теплопровідність сплавів та надграткових НН. (а) Залежність теплопровідності при кімнатній температурі від концентрації Ge у сплаві $Si_{1-x}Ge_x$. (б) Теплопровідність при кімнатній температурі Si НН, Ge НН та НН сплаву $Si_{0.6}Ge_{0.4}$ як функція діаметра для напрямків росту ⟨001⟩, ⟨011⟩ та ⟨111⟩. (в) Періодична залежність теплопровідності надгратки Si/Ge НН від довжини для різних загальних довжин. Суцільна і пунктирна лінії представляють теплопровідність чистих гладких Si НН і легованих нанодротів $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ з однаковою довжиною і шириною поперечного перерізу. Теплопровідність при кімнатній температурі ієрархічних Si/Ge НН з надграткою як функція довжини їхнього періоду. Два типи ієрархічних Si/Ge НН з надграткою: періодично дефектні Si- або Ge- НН (позначені як H-SNW-PSi або H-SNW-PGe) та випадково дефектні Si- або Ge-НН (позначені як H-SNW-RSi або H-SNW-RGe). Червона пунктирна лінія представляє теплопровідність звичайної надграткової Si/Ge НН з періодом "AB".

1.3 Деформаційні зміни теплопровідності в наноструктурах

Важливо зазначити, що не всі методи контролю теплопровідності нанотрубок отримали подальший розвиток, оскільки деякі з них були несумісні з кремнієвою технологією, а інші не давали очікуваних ефектів. Однак страйнтроніка, розділ сучасної фізики, що вивчає можливості деформації як інструменту управління фізичними процесами і властивостями твердих тіл і наноструктур, представляє потенційне рішення цієї проблеми. Достовірні дані на сьогоднішній день демонструють зміни теплофізичних властивостей наноматеріалів різних розмірів під впливом деформації. Дослідження показали, що теплопровідність вуглецевих нанотрубок незначно зростає при деформації зсуву і швидко зменшується при одновісній деформації розтягу [14]. Крім того, було виявлено, що теплопровідність GaN нанониток зменшується при деформації розтягу до температури фазового переходу 1495 К, після чого вона залишається практично постійною при збільшенні осьової деформації [15]. В останні роки також інтенсивно вивчається вплив деформації на властивості 2D-матеріалів [16].

Однак важливо зазначити, що дослідження впливу деформації на процеси фононного транспорту в нанонитках перебувають лише на початковій стадії, а низка питань щодо механізмів впливу деформації на теплофізичні властивості залишаються без відповіді. У цій роботі ми досліджуємо вплив зовнішньої та внутрішньої деформації на теплотранспортні характеристики нанониток на основі кремнію.

В роботі [17] автори досліджували вплив розтягуючих і стискаючих зусиль на теплопровідність кремнію методом рівноважної молекулярної динаміки, враховуючи різні міжатомні потенціали для опису руху атомів кремнію при різних деформаціях і температурних умовах. Вони виявили, що потенціал Терзоффа дає фізично правильну криву теплопровідності при гідростатичній деформації, тоді як інші потенціали дають великі похибки,

особливо при застосуванні деформації стиснення. Крім того, вони знайшли фононну густину станів і дисперсійні криві, використовуючи моделювання молекулярної динаміки. Ці дані були безпосередньо використані для розрахунку теплопровідності з використанням наближення кінетичної теорії. Порівняння результатів моделювання молекулярної динаміки і кінетичної теорії як функції деформації і температури дозволило дослідити різні фактори, що впливають на теплопровідність напруженого кремнію.

В іншому дослідженні [18] за допомогою атомного моделювання було виявлено вплив розмірів, температури і деформації на теплопровідність аморфно-кристалічних кремнієвих надграток. Дослідження показало, що додавання шару аморфної фази значно зменшує теплопровідність надгратки. Зі збільшенням температури теплопровідність також зростає, а опір Капіци зменшується. При зміні деформації від стиснення до розтягування опір Капіци зростає, а теплопровідність зменшується як при стисненні, так і при розтягуванні. Для пояснення впливу деформації на міжфазний теплообмін використано коефіцієнти перекриття спектрів коливань на межі поділу фаз. Це дослідження демонструє потенціал для формування теплових властивостей аморфних/кристалічних надграток кремнію шляхом введення зовнішніх факторів, таких як деформація і температура.

У роботі [19] Юнг дослідив деформаційну залежність теплопровідності [0001]-орієнтованих GaN-нанониток. Термомеханічна поведінка GaN-нанониток, орієнтованих вздовж напрямку 0001, діаметром 2,26 і 3,55 нм при розтягуванні була проаналізована за допомогою моделювання молекулярної динаміки Гріна-Кубо. Також було досліджено фазове перетворення від в’юрциту до тетрагональної структури. В результаті було виявлено, що теплопровідність зменшується з деформацією розтягу і фазовим перетворенням, за винятком найменшого діаметра і температур вище 1495 К, при яких вона залишається в основному постійною зі збільшенням деформації. Безперечно, різні моди є результатом змін у поведінці фононів, в

основному пов'язаних з поверхневими структурами нанониток за різних умов.

Вуглецеві нанотрубки також є перспективними 1D-матеріалами. Група вчених досліджувала теплопровідність чотирьох типів деформованих вуглецевих нанотрубок за допомогою нерівноважної молекулярної динаміки [20]. Було встановлено, що різні деформації по-різному впливають на теплові властивості вуглецевих нанотрубок. Для зігнутих вуглецевих нанотрубок теплопровідність не залежить від кута вигину. Проте теплопровідність дещо зростає при деформаціях по осям xy і швидко зменшується при деформаціях по осі z. При гвинтових деформаціях теплопровідність не змінюється до моменту руйнування вуглецевих нанотрубок, але різко зменшується після досягнення критичного коефіцієнту деформації.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження деформаційного впливу на теплопровідність нанониток виконувалися для структур, атомні конфігурації яких показані на рис.2.1. Перша з них – це кремнієва нанонитка (зліва на рис.2.1) радіусом 4a (a – параметр решітки кремнію) і довжиною 10 a. Орієнтація кристалографічних осей в нанонитці показана на рис.2.1. Друга структура – це нанонитка SiGe такиого ж розміру, в якій 50% атомів кремнію замінені атомами германію. Досліджувані структури генерувалися в пакеті LAMMPS, там же здійснювалася релаксація їх структури з використанням потенціалу Терзоффа. Деформація нанониток здійснювалася шляхом їх одновісного стиснення чи розтягу до визначеної величини за допомогою програмного коду Atomsk.

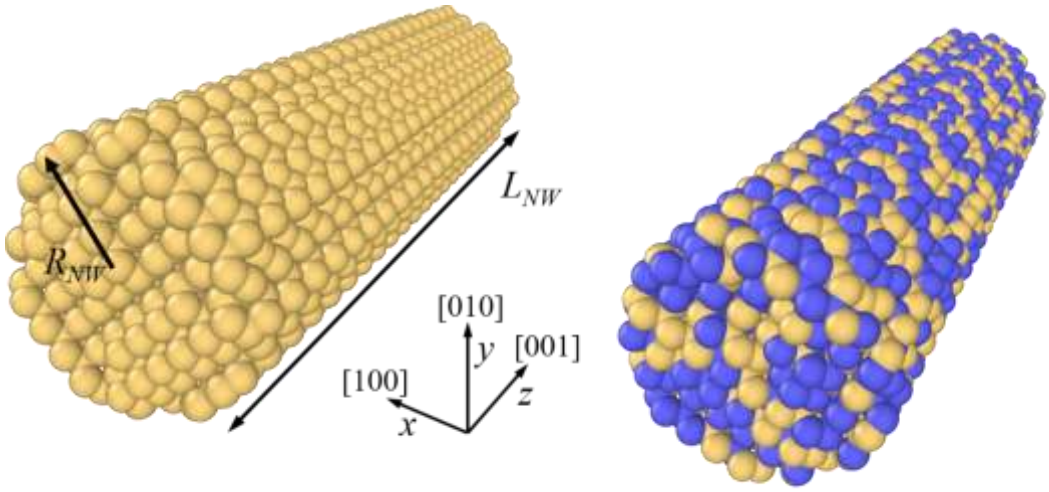

Рис. 2.1. Атомні конфігурації досліджуваних структур

Для визначення впливу деформації на теплопровідність нанониток використовувався метод динаміки кристалічної решітки. Розрахунки виконувалися в програмному пакеті kALDo. Першим кроком в процесі аналізу коливальних мод було обчислення власних частот ω і власних векторів $\vec{e}$, які задовольняють рівнянню:

$$\sum_j D_{ij}\vec{e}_j = \omega^2\,\vec{e}_i \tag{2.1}$$

де D_{ij} – динамічна матриця. Рівняння (2.1) розв'язується шляхом діагоналізації динамічної матриці. Використовуючи набір власних частот, можна обчислити коливальну густину станів (КГС) наступним чином:

$$\text{КГС}(\omega) = \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{заг}}} \frac{\delta[\omega - \omega(\lambda)]}{N_{\text{заг}}} \tag{2.2}$$

Тут $N_{заг}$ - загальна кількість коливальних мод, функція з одиничним кроком використовується для розширення $\delta[\omega - \omega(\lambda)]$, а $\omega(\lambda)$ представляє кутову частоту коливальної моди λ.

За розрахованими вище власними векторами можна обчислити відношення участі PR кожної моди за допомогою рівняння:

$$PR = \left[N \sum_i (\vec{e_i} \cdot \vec{e_i})^2\right]^{-1} \tag{2.3}$$

де N – загальна кількість атомів у відповідній системі. PR широко використовується для того, щоб відрізнити локалізовані коливальні моди (ЛКМ) або квазілокалізовані коливальні моди (ККМ) від делокалізованих коливальних мод (ДКМ). Мале значення PR для певної коливальної моди вказує на те, що лише невелика група атомів в основному бере участь у цій моді, і коливання може бути як ЛКМ, так і ККМ. Велике значення PR для коливальної моди означає, що більшість атомів системи вносять однаковий внесок у ці коливання, і, таким чином, коливальна мода є ДКМ.

Квазігармонійний метод Гріна-Кубо (КМГК) може бути використаний для розрахунку теплопровідності для невпорядкованих твердих тіл. Рівняння виглядає наступним чином:

$$\kappa^{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{(\lambda,\lambda')} C(\lambda,\lambda')\, v_{\mathrm{g}}^{\alpha}(\lambda,\lambda') v_{\mathrm{g}}^{\beta}(\lambda,\lambda') \tau(\lambda,\lambda') \tag{2.4}$$

де V – об'єм системи. $C(\lambda,\lambda')$, $v_{\mathrm{g}}(\lambda,\lambda')$ і $\tau(\lambda,\lambda')$ – узагальнена теплоємність, узагальнена групова швидкість вздовж напрямку α і узагальнений час життя між коливальними модами λ і λ' відповідно.

Узагальнена теплоємність являє собою взаємний приріст енергії між двома коливальними модами і визначається наступним чином:

$$C(\lambda,\lambda') = \frac{\hbar\omega(\lambda)\omega(\lambda')}{T} \frac{n(\lambda') - n(\lambda)}{\omega(\lambda) - \omega(\lambda')} \tag{2.5}$$

Тут $\hbar$ - це стала Планка, а $n(\lambda)$ позначає функцію розподілу або ступінь заселення коливальної моди λ. Якщо $\lambda' \to \lambda$, узагальнена теплоємність вироджується до звичайної теплоємності однієї моди:

$$C(\lambda) = \lim_{\lambda' \to \lambda} \frac{\hbar\omega(\lambda)\omega(\lambda')}{T} \frac{n(\lambda') - n(\lambda)}{\omega(\lambda) - \omega(\lambda')} = \frac{\hbar\omega^2(\lambda)}{T} \left[-\frac{\partial n(\lambda)}{\partial \omega(\lambda)} \right] \tag{2.6}$$

Узагальнена групова швидкість кількісно характеризує зв'язок форми моди між двома коливальними модами і визначається наступним чином:

$$v_{\mathrm{g}}^{\alpha}(\lambda,\lambda') = \underbrace{\frac{1}{2\sqrt{\omega(\lambda)\omega(\lambda')}}}_{1-\text{й доданок}} \underbrace{\sum_{ij\beta\gamma} \frac{r_{i\alpha}^{o} - r_{j\alpha}^{o}}{\sqrt{M_j M_j}} \Phi_{i\beta}^{j\gamma} e_i^{\beta}(\lambda) e_i^{\beta}(\lambda')}_{2-\text{й доданок}} \tag{2.7}$$

де $r_{i\alpha}^{o}$ і M_i – положення рівноваги в напрямку α та маса i-го атома. Ф – матриця силових констант другого порядку. Величина узагальненої групової швидкості залежить від довжини хвилі (1-й доданок) і просторової кореляції (2-й доданок) двох зв'язаних коливальних мод.

Узагальнений час життя коливань фізично представляє перекриття двох мод в енергетичному просторі і визначається наступним чином:

$$\tau(\lambda,\lambda') = \frac{\gamma(\lambda)+\gamma(\lambda')}{(\omega(\lambda)\ -\ \omega(\lambda'))^2+(\gamma\ (\lambda)\ +\ \gamma\ (\lambda'))^2} + O(\varepsilon^2) \qquad (2.8)$$

де *γ(λ)* – лінійна ширина коливальної моди λ, яка обчислюється за золотим правилом Фермі.

Виходячи з формули (2.4), узагальнену дифузійну здатність між взаємними коливальними модами можна визначити так:

$$D^{\alpha\beta}(\lambda,\lambda') = v_{\mathrm{g}}^{\alpha}(\lambda,\lambda')v_{\mathrm{g}}^{\beta}(\lambda,\lambda')\tau(\lambda,\lambda') \qquad (2.9)$$

Метод КМГК враховує діагональні та позадіагональні члени операторів теплового струму і тому може обчислити внесок у теплопровідність від одномодового та когерентного механізмів.

ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Деформаційні залежності коефіцієнта теплопровідності $Si_{1-x}Ge_x$ нанониток

В даній роботі порівнювався деформаційний вплив на тепловий транспорт в нанонитках кремнію та кремній-германію. Такий вибір об’єктів дослідження обумовлений різними домінуючими механізмами розсіювання теплових коливань в структурах, тому варто було очікувати і дещо різного впливу деформацій на величину теплопровідності структур. Відповідні результати розрахунків показані на рис.3.1 та рис.3.2.

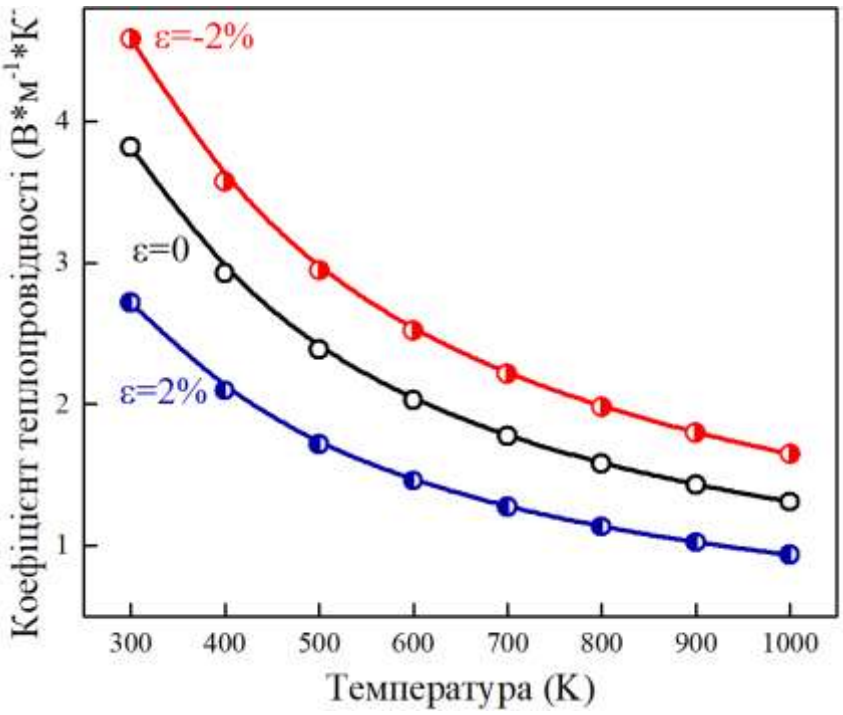

Рис. 3.1. Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності кремнієвої нанонитки під дією деформацій різного знаку.

Теплопровідність k недеформованої нанонитки Si монотонно зменшується з ростом температури. В інтервалі температур 300-1000 К теплопровідність зменшується від 3.9 до 1.5 Вт/(м·К). Такий вигляд залежності $k(T)$ є типовим для напівпровідників і діелектриків та

пояснюється збільшенням темпу фонон-фононного розсіювання зі зростанням температури.

Деформація нанонитки спричинює зміну її теплопровідності в залежності від знаку: після деформації стиснення теплопровідність структури зростає у всьому досліджуваному інтервалі температур, тоді як при деформації розтягу має місце зменшення величини *k*.

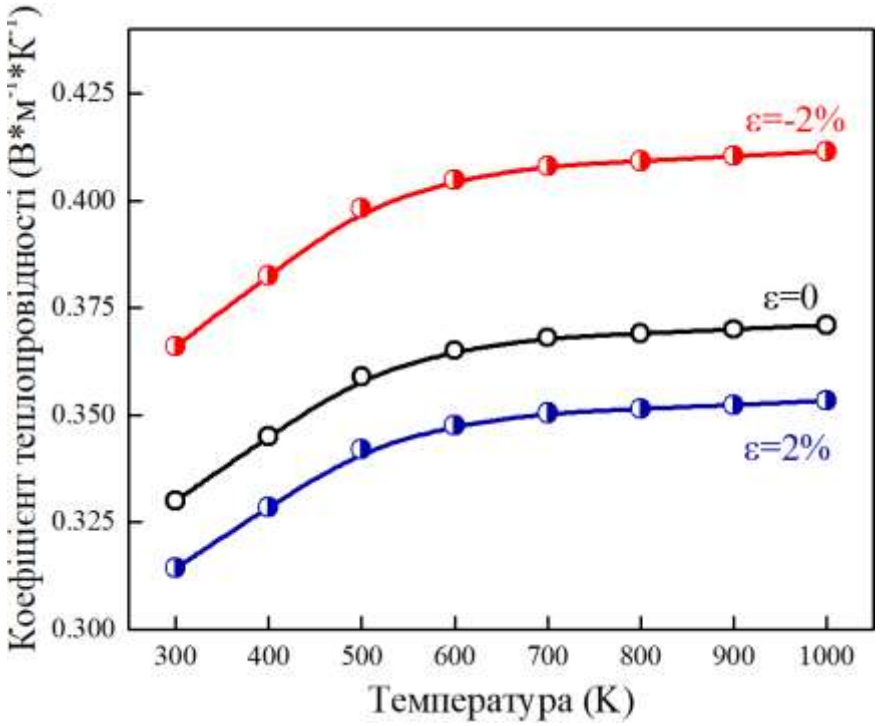

Рис. 3.2. Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності кремній-германієвої нанонитки під дією деформацій різного знаку.

Температурна залежність кремній-германієвої нанонитки є значно нижчою за абсолютним значенням, ніж в чисто кремнієвій структурі і має принципово інший вигляд: зі збільшенням температури коефіцієнт теплопровідності монотонно збільшується і поступово виходить на плато при високих температурах (рис.3.2). При цьому деформаційні зміни є такими ж, як і для кремнієвої нанонитки, тобто одновісний розтяг зумовлює зменшення теплопровідності, і, навпаки, одновісне стиснення веде до збільшення теплопровідності структури.

На рис.3.3 показано розраховані відносні зміни теплопровідності нанониток Si та SiGe в умовах деформаційного впливу. Видно, що в інтервалі деформацій від -2% (стиснення) до 2% (розтяг) теплопровідність змінюється майже лінійно. При цьому для кремнієвої нанонитки теплопровідність зростає майже на 20% при деформації стиснення на 2% і зменшується приблизно на стільки ж при деформації розтягу 2%. В той же час, кремній-германієві нанонитки демонструють меншу чутливість до деформацій і зміна їх теплопровідності при аналогічних умовах не перевищує 10-15%. Механізм таких змін буде розглянуто в наступному підрозділі.

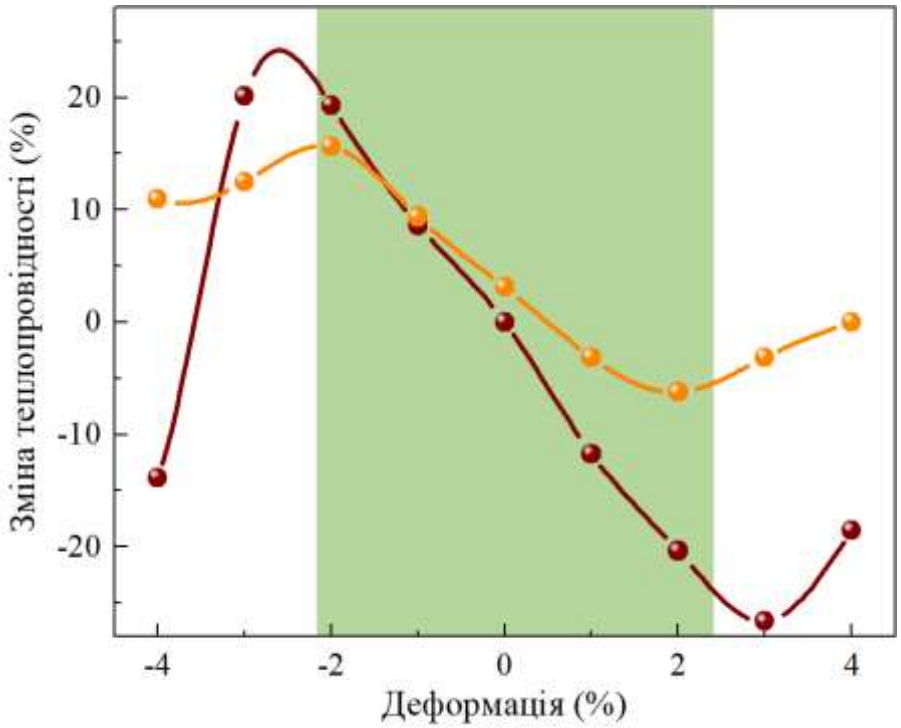

Рис. 3.3. Відносна зміна теплопровідності кремнієвої та кремній-германієвої нанониток під дією деформації.

Іншою особливістю залежностей $k(\varepsilon)$ на рис.3.3 є аномальні відхилення від лінійної зміни при перевищенні деформації понад 2% (ділянки за межами зеленої області). Така поведінка не має фізичного підґрунтя, тому може бути пов’язана з особливостями розрахунку. Для з’ясування її причини варто зауважити, що для розрахунку силових констант і динамічної матриці в

роботі було використано емпіричний потенціал Терзоффа. Силові константи на його основі розраховувалися як друга похідна по координатах. Як відомо, кожен емпіричний потенціал параметризується таким чином, що взаємодія вибраного атома розраховується лише з деякою обмеженою кількістю сусідніх атомів, які знаходяться на відстані, що не перевищує так званий радіус обривання потенціалу. В процесі деформації структури може виникати ситуація, коли в межах радіусу обривання потенціалу кількість сусідніх атомів буде відрізнятися від рівноважної: при деформації стиснення можуть з'являтися додаткові атоми, тоді як при розтязі кількість сусідніх атомів може ставати меншою, ніж в рівноважному стані. В результаті описаних змін енергія взаємодії, що описується обраним потенціалом буде стрибкоподібно змінюватися, зумовлюючи виявлені в даній роботі «нефізичні» ефекти.

Таким чином, отримані нами результати вказують на те, що розрахунок деформаційного впливу на процеси теплоперенесення в кремній-германієвих структурах з використанням емпіричного потенціалу Терзоффа обмежений величиною деформацій близько 2%. При перевищенні цих значень має місце нефізична поведінка залежності $k(\varepsilon)$.

3.2 Деформаційні зміни коливальних характеристик $Si_{1-x}Ge_x$ нанониток

Далі проаналізуємо основні фактори, які визначають зміну теплопровідності нанониток в умовах деформаційного впливу. З кінетичної теорії відомо, що однією з таких величин є густина коливальних станів. У зв'язку з цим в роботі аналізувалися деформаційні зміни даного параметру. Відповідні результати показано на рис.3.4 для кремнієвої нанонитки. Зазначимо, що результати для кремній-германієвої нанонитки є аналогічними, тому залежності для неї не наводяться.

Видно, що спектр коливальних мод кремнієвої нанонитки містить декілька піків, які ідентифікуються як поперечні акустичні коливання (смуга

з максимумом поблизу 6 ТГц), поздовжні акустичні коливання (смуга з максимумом поблизу 10 ТГц) та поздовжні і поперечні оптичні коливання з максимумами поблизу 13 та 15 ТГц, відповідно. Відомо, що визначальний внесок в загальну теплопровідність дають саме акустичні коливальні моди, тоді як оптичні, внаслідок малої швидкості поширення, практично не беруть до уваги при аналізі процесів перенесення тепла.

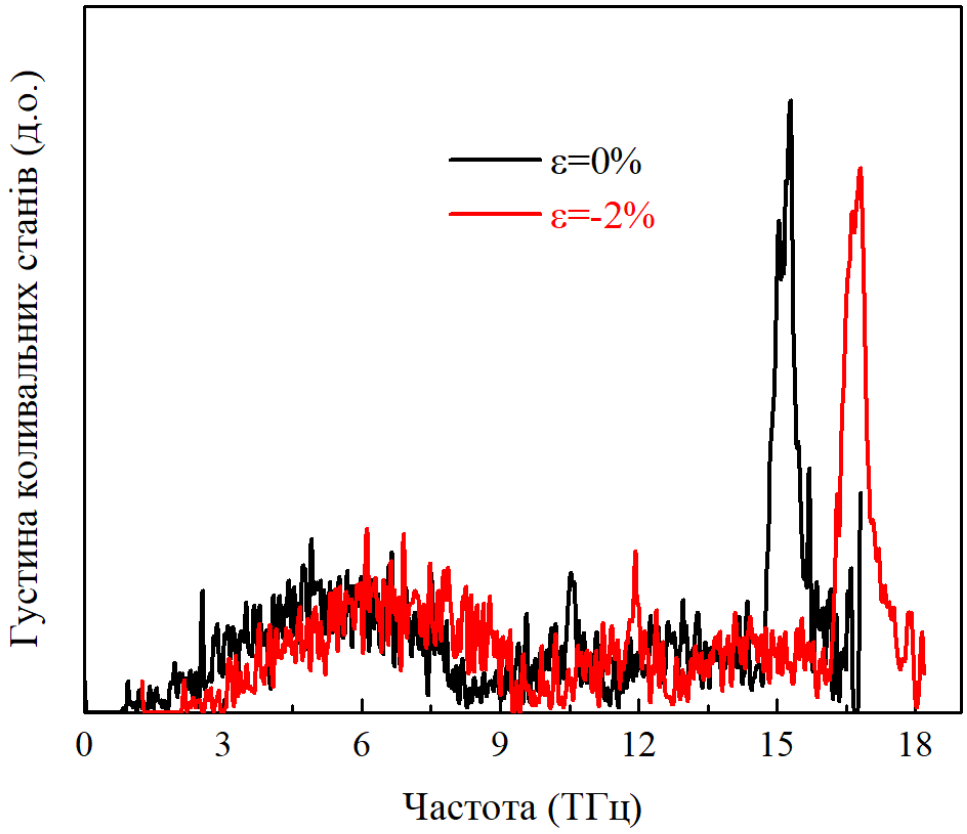

Рис. 3.4. Деформаційна зміна густини коливальних станів в кремнієвій нанонитці.

Як видно з рис.3.4, одновісне стиснення кремнієвої нанонитки проявляється у високочастотному зміщенні всіх коливальних смуг. Навпаки, при деформації розтягу має місце зворотний ефект (на рис. не показано). Зростання частот коливальних мод спричинене стисненням нанонитки означає більш жорсткий зв'язок між атомами. Як результат – зростає швидкість поширення коливань, що проявляється в збільшенні теплопровідності. І навпаки, низькочастотний зсув коливальних мод при

деформації розтягу проявляється в «пом'якшенні» міжатомних зв'язків, зменшенні швидкості поширення коливань та зменшенні теплопровідності структури.

Іншим параметром, який впливає на теплопровідність нанониток є час життя коливальних мод. Розрахунки, виконані в даній роботі, показують, що деформаційний вплив на дану величину в нанонитках Si та SiGe відрізняється. Цей результат проілюстровано на рис.3.5 та рис.3.6.

Для недеформованої кремнієвої нанонитки найбільшим часо життя характеризуються акустичні коливальні моди в низькочастотній області. При деформації стиснення помітно, що для більшості коливальних мод час життя зростає. І навпаки, після деформації стиснення відбувається зворотні зміни часу життя (не показано на рис.). Отже, одночасні зміни густини коливальних станів (пом'якшення чи зростання жорсткості коливальних мод) та меншення/збільшення часу їх життя є основними причинами деформаційних змін теплопровідності кремнієвих нанониток.

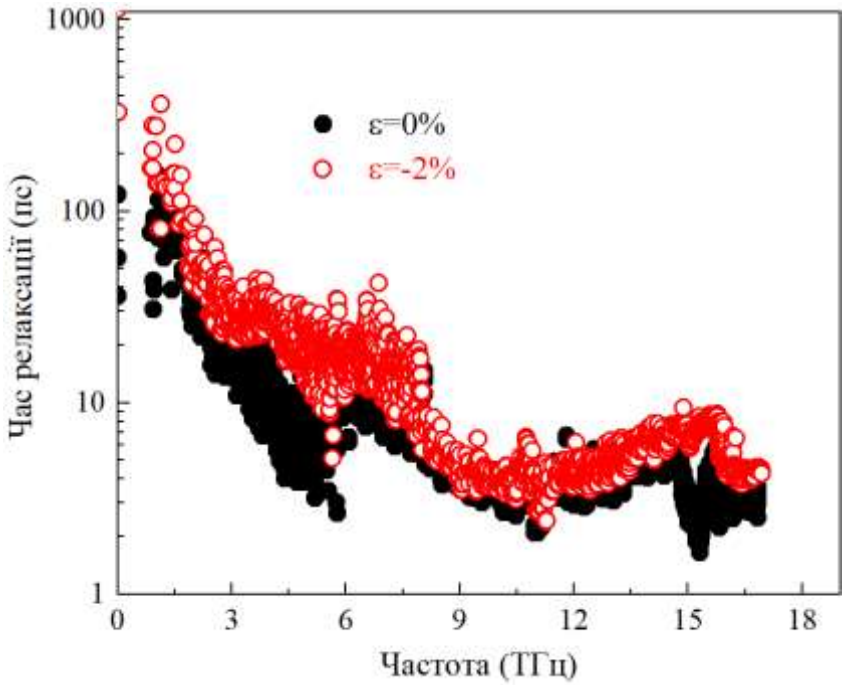

Рис. 3.5. Час життя коливальних мод для кремнієвої нанонитки до та після деформації

Водночас, помітно, що в нанонитках SiGe деформація практично не впливає на величину часу життя коливальних мод (рис.3.6). Це пов’язано з тим, що в таких нанонитках теплові коливання сильно розсіюються на неоднорідностях структури. При цьому деформаційний вплив на темпи розсіювання є значно слабшим і в розрахунках не проявляється. Тому, спираючись на проведений вище аналіз, можна стверджувати, що в таких нанонитках деформаційний вплив є меншим і пов’язаним лише зі змінами густини коливальних станів. Відповідно, цим пояснюється і менший відсоток зміни теплопровідності SiGe нанониток у порівнянні з чисто кремнієвими структурами.

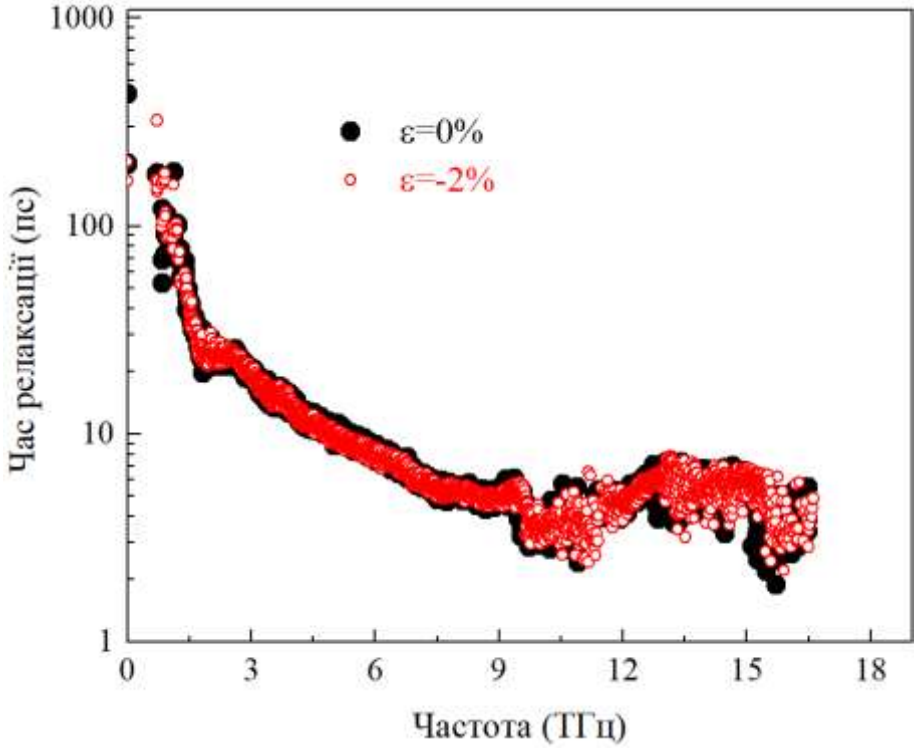

Рис. 3.6. Час життя коливальних мод для кремній-германієвої нанонитки до та після деформації

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що при одновісній деформації розтягу/стиснення зміна теплопровідності Si нанониток сягає 20%, тоді як в нанонитках SiGe не перевищує 10-15%.

2. Показано, що основними механізмами деформаційних змін теплопровідності нанониток Si є зміни 1) жорсткості міжатомних зв’язків (швидкості поширення коливань) та 2) часу життя коливальних мод. В той же час, для нанониток SiGe останній механізм не проявляється.

3. Виявлено, що розрахунок деформаційних змін теплопровідності з використанням емпіричного потенціалу Терзоффа дає фізично обґрунтовані залежності в інтервалі деформацій приблизно до 2%, що є результатом параметризації цього потенціалу з певним радіусом обривання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1]. Volz S., Chen G. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon nanowires. *Applied Physics*. 1999. Vol. 75, № 14. P. 2056–2058.

[2]. Thermal conductivity of silicon nanowire by nonequilibrium molecular dynamics simulations / S. Wang, X. Liang, X. Xu [et al.]. *Journal of Applied*. 2009. Vol. 105. P. 014316.

[3]. Optimal thermoelectric figure of merit of Si/Ge core-shell nanowires / S. Wang, X. Liang, X. Xu [et al.]. *Nano Research*. 2015. Vol. 8. P. 2611–2619.

[4]. Observation of room-temperature ballistic thermal conduction persisting over 8.3 μm in SiGe nanowires / T. Hsiao, H. Chang, S. Liou [et al.]. *Nature*. 2013. Vol. 8. P. 534–538.

[5]. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires / A. Hochbaum, R. Chen, R. Delgado [et al.]. *Nature*. 2008. Vol. 451. P. 163–167.

[6]. Impact of Phonon-Surface Roughness Scattering on Thermal Conductivity of Thin Si Nanowires / P. Martin, Z. Aksamija, E. Pop [et al.]. *Physical Review Letters*. 2009. Vol. 102. P. 125503.

[7]. Ponomareva, I., Srivastava, D., Menon, M. Thermal Conductivity in Thin Silicon Nanowires: Phonon Confinement Effect. *Nano Letters*. 2007. Vol. 7, №.5. P. 1155–1159.

[8]. Zhou, Y., Chen, Y., Hu, M. Strong Surface Orientation Dependent Thermal Transport in Si Nanowires. *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6, №.1. P. 24903.

[9]. Chen, J., Zhang, G., Li, B. A universal gauge for thermal conductivity of silicon nanowires with different cross sectional geometries. *The Journal of Chemical Physics*. 2011. Vol. 135, №.20. P. 204705.

[10]. Chen, J., Zhang, G., Li, B. Tunable thermal conductivity of Si1−xGex nanowires. *Applied Physics Letters*. 2009. Vol. 95, №.7. P. 073117.

[11]. Li W., Mingo N. Alloy enhanced anisotropy in the thermal conductivity of SixGe1−x nanowires. *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 114, № 5. P. 054307.

[12]. Hu M., Poulikakos D. Si/Ge Superlattice Nanowires with Ultralow Thermal Conductivity. *Nano Letters*. 2012. Vol. 12, № 11. P. 5487–5494.

[13]. Ultra-low Thermal Conductivity in Si/Ge Hierarchical Superlattice Nanowire / X. Mu, L. Wang, X. Yang [et al.]. *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. P. 16697.

[14]. W. Zhong, M. Zhang, D. Zheng, B. Ai. Thermal conductivity of deformed carbon nanotubes / *Journal of Applied Physics*. 2011. – Vol. 109. P. 074317.

[15]. K. Jung, M. Cho, M. Zhou. Strain dependence of thermal conductivity of [0001]-oriented GaN nanowires / *Applied Physics Letters*. 2011. Vol. 98. P. 041909.

[16]. X. Chen, Z. Xie, W. Zhou, K. Chen. The thermal conductivity in hybridised graphene and boron nitride nanoribbons modulated with strain / *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2016. Vol. 49. P. 115301.

[17]. Thermal conductivity of strained silicon: Molecular dynamics insight and kinetic theory approach / V. Kuryliuk, O. Nepochatyi, P. Chantrenne [et al.]. / *Journal of Applied Physics*. 2019.

[18]. Thermal conduction in amorphous/crystalline silicon superlattices: a molecular dynamics study of the size, temperature, and strain effect / H. Gu, K. Chen, H. Wang [et al.]. / *Materials Research Express*. 2019. №6.

[19]. Jung K. Strain dependence of thermal conductivity of [0001]-oriented GaN nanowires / K. Jung, M. Cho, M. Zhou. / *Applied Physics Letters*. 2011. №98.

[20]. Thermal conductivity of deformed carbon nanotubes / W.Zhong, M. Zhang, D. Zheng, B. Ai. / *Journal of Applied Physics*. 2011. №109.