

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

На правах рукопису

**Вплив деформацій на теплотранспорт в структурах SiGe з
різними домінуючими механізмами розсіювання**

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

Кваліфікаційна робота магістра
студента 2 року навчання
Іллі БЕЛЬСЬКОГО

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 №12 від «22» травня 2025 р.

Завідувач кафедри фізики металів



Василь КУРИЛЮК

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Ілля БЄЛЬСЬКИЙ. Вплив деформацій на теплотранспорт в структурах SiGe з різними домінуючими механізмами розсіювання.

Кваліфікаційна робота магістра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика наносистем». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2025.

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

У роботі досліджено вплив пружних деформацій на теплопровідність структур SiGe з різними механізмами розсіювання фононів. За допомогою методу молекулярної динаміки та формалізму Гріна-Кубо проаналізовано зміну спектру, часу життя фононів і теплопровідності, що дозволило оцінити потенціал матеріалів для термоелектричних застосувань.

Ключові слова: теплопровідність, SiGe, фонон, деформація, молекулярна динаміка, розсіювання, час життя фононів, Грін-Кубо, наноструктура, термоелектрика.

SUMMARY

Illia BIELSKYI. Strain Effect on Thermal Transport in SiGe Structures with Different Dominant Scattering Mechanisms.

Master's qualification in specialty 104 Physics and astronomy, educational program «Physics of nanosystems». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 2025.

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

This work investigates the effect of elastic strain on thermal conductivity in SiGe structures with different phonon scattering mechanisms. Using molecular dynamics and the Green–Kubo formalism, phonon spectra, lifetimes, and

conductivity were analyzed to evaluate the materials' potential for thermoelectric applications.

Key words: thermal conductivity, SiGe, phonon, strain, molecular dynamics, scattering, phonon lifetime, Green–Kubo, nanostructure, thermoelectric.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	6
1.1 Тепловий транспорт в об'ємних твердих тілах	6
1.2 Тепловий транспорт в нанорозмірних тілах	13
II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	17
2.1 Загальний опис методу рівноважної молекулярної динаміки для розрахунку теплопровідності	17
2.2 Опис методу Гріна-Кубо	18
2.3 Розбір LAMMPS-скрипту для розрахунку теплопровідності	20
III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	27
3.1. Деформаційні залежності коефіцієнта теплопровідності структур на основі кремнію та германію	27
3.2. Вплив деформацій на густину коливальних станів	31
3.3. Зміни часу життя теплових коливань в умовах деформаційного впливу	34
ВИСНОВКИ	36
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	37

ВСТУП

Сучасні технології мікро- та наноелектроніки стрімко розвиваються, що зумовлює зростання потреб у високоефективних термоелектричних матеріалах, здатних ефективно керувати тепловими потоками на малих масштабах. Одним з таких перспективних матеріалів є твердий розчин кремнію та германію (SiGe), який поєднує у собі сприятливі електрофізичні властивості, технологічну сумісність з кремнієвою платформою, а також гнучкість у налаштуванні теплопровідності завдяки зміні складу, наноструктуруванню та прикладеним механічним напруженням. Іншим важливим матеріалом для альтернативної енергетики та електроніки є нанокристалічний кремній.

Дослідження теплопереносу в структурах на основі SiGe є особливо актуальним у контексті створення високопродуктивних мікропроцесорів, термоелектричних генераторів та охолоджувальних елементів. Одним із ключових факторів, що визначають теплову поведінку таких матеріалів, є розсіювання фононів – основних носіїв тепла в діелектриках і напівпровідниках. Типовими механізмами розсіювання фононів є розсіювання на дефектах, границях зерен, легуючих домішках, масових флуктуаціях та фонон-фононній взаємодії. У наноструктурах і неоднорідних матеріалах домінуючі механізми розсіювання можуть істотно змінюватися залежно від температури, масштабу структур, концентраційного складу та прикладених механічних деформацій.

З іншого боку, прикладання деформацій дозволяє не лише модифікувати електронні властивості матеріалу, а й істотно впливати на спектр і динаміку фононів, зокрема на їхні групові швидкості, щільність станів і шляхи вільного пробігу. У зв'язку з цим, дослідження впливу деформацій на теплоперенос у структурах SiGe, з урахуванням різних механізмів розсіювання, набуває фундаментального і прикладного значення.

Метою даної дипломної роботи є атомістичне моделювання теплопереносу у структурах SiGe з урахуванням впливу пружних деформацій на ефективну теплопровідність, при домінуванні різних каналів розсіювання фононів. У ході роботи планується дослідити, як зміна умов деформації впливає на локальні фононні властивості, визначити основні механізми обмеження теплопереносу та оцінити потенціал таких структур для термоелектричних застосувань.

I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Тепловий транспорт в об'ємних твердих тілах

У 1897 році Дж. Дж. Томсон відкрив існування електронів, за що отримав Нобелівську премію з фізики. Приблизно через 50 років після відкриття, у 1948 році, вчені з Bell Labs створили транзистор. Сьогодні стрімкий розвиток напівпровідникових технологій відкрив двері до цифрової епохи. Проте в області теплопередачі досі немає аналогів напівпровідників, хоча управління тепловим транспортом має велике значення.

Якщо вдасться точно контролювати перенесення тепла у твердих тілах, це може призвести до появи нових технологій і ринків, подібно до того, як транзистори стали основою сучасних розумних пристроїв. Це особливо актуально для терморегуляції, де потрібно або ефективно розсіювати тепло, або забезпечувати ізоляцію. Покращені методи керування теплопередачею можуть дати поштовх таким сферам, як електро-калорика і термоелектрика.

Останні десятиліття вчені активно шукають способи регулювання теплового транспорту у твердих тілах [1]. Тепло може передаватися або через електрони, або через фонони, але ця робота зосереджена на фононному механізмі. Ми розглянемо різні підходи до зміни фононної теплопровідності та передачі тепла на межах матеріалів (так званий опір Капіці), рис. 1.1.

Фонони – це квантово-механічне уявлення про коливальні моди, які відіграють ключову роль у фізичних властивостях конденсованих систем. Зі зменшенням розмірів електронних пристроїв до масштабів, менших за середній вільний пробіг акустичних фононів, питання інженерії фононних спектрів стає все більш актуальним. Керування фононами дозволяє активно контролювати теплові потоки, реалізуючи, зокрема, функцію регульованого теплопереносу.

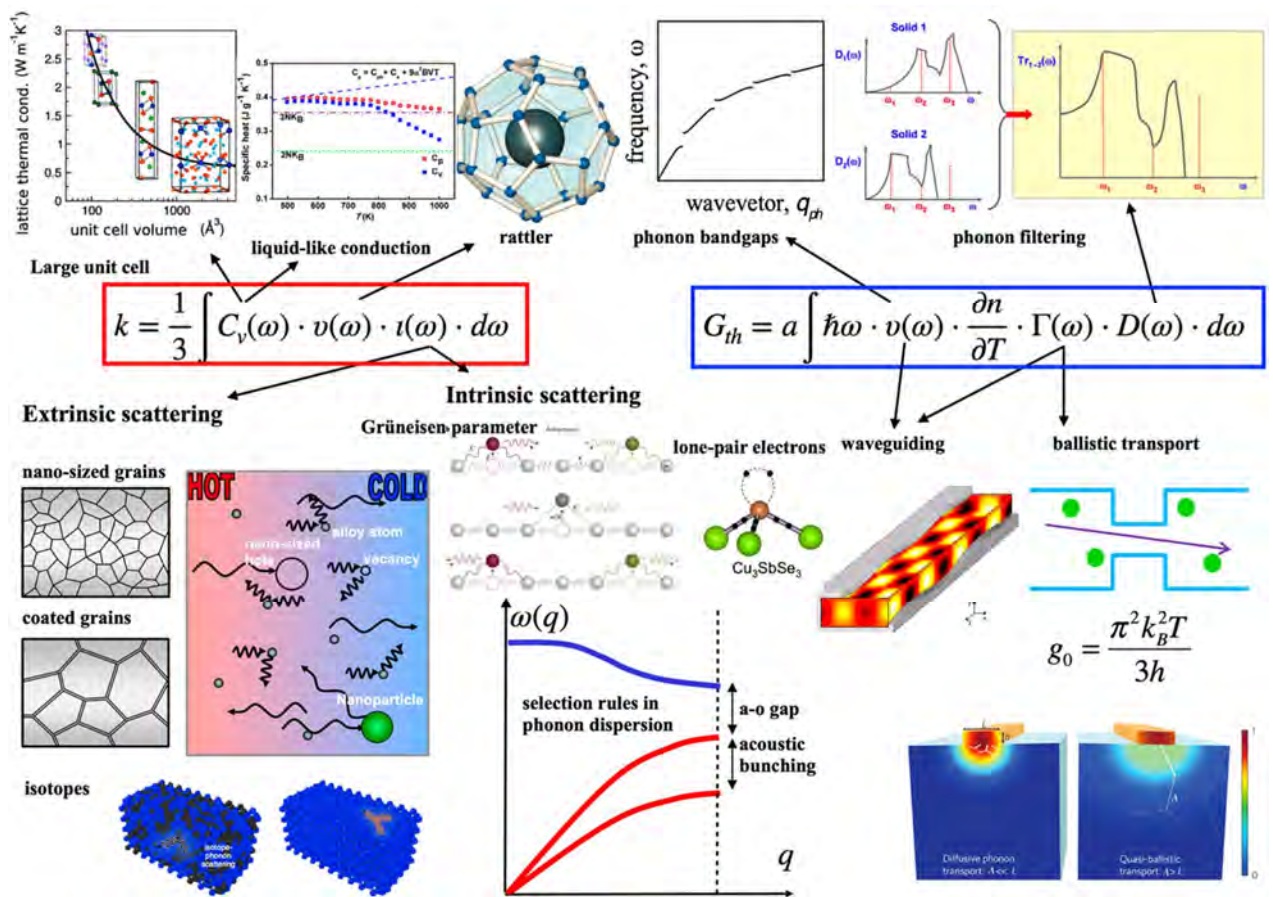


Рис. 1.1. Схеми, які ілюструють способи керування фононним транспортом, розділені на методи шляхом зміни компонентів фононної теплопровідності, k , і фононної температуропровідності, G_{th} [2].

Окрім цього, передача сигналу за допомогою фононів розглядається як перспективна альтернатива в сучасній промисловості, зокрема в мікроелектроніці, завдяки широким можливостям застосування. Проте, на відміну від ферміонів (наприклад, електронів), фонони є бозонами, і на них важко впливати через полярність, що ускладнює створення ефективних методів модулювання.

Теплоємність визначає, як тверді тіла накопичують теплову енергію шляхом генерації акустичних та оптичних фононів. Оскільки акустичні фонони мають більшу групову швидкість, вони роблять основний внесок у теплопровідність порівняно з оптичними. У кристалах із великою кількістю атомів в елементарній комірці лише невелика частина загальної енергії

переноситься акустичними фононами, що пояснює зниження теплопровідності зі збільшенням об'єму комірки.

Концепція «рідкоподібної провідності» передбачає зменшення теплопровідності шляхом усунення спектру поперечних коливань. Цей ефект був вивчений на прикладі Cu_{2-x}Se , де висока рухливість іонів міді робить його суперіонним провідником, а його теплоємність знаходиться між твердим і рідким станами. Пізніші дослідження показали [3], що аналогічний ефект спостерігається в AgCrSe_2 (рис. 1.2), де відбувається придушення частот поперечних акустичних фононів, що є характерним і для інших шаруватих сполук із важкими інтеркалянтами.

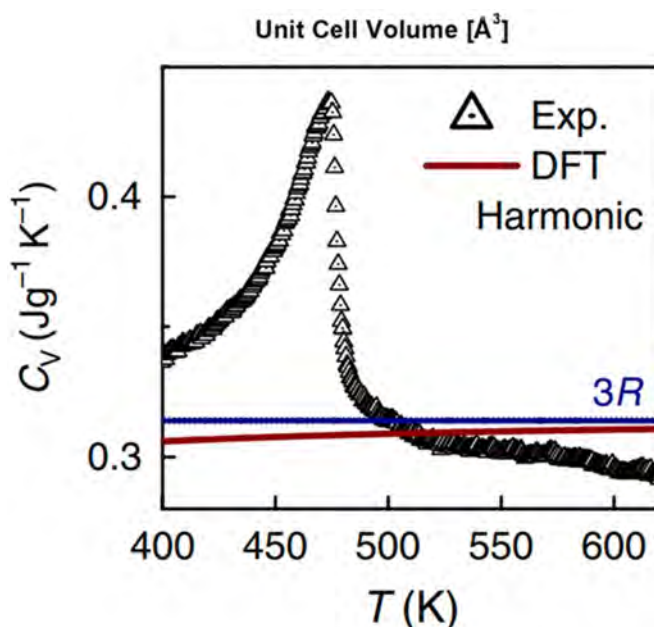


Рис. 1.2. Питома теплоємність при постійному об'ємі AgCrSe_2 . Показано межу Дюлонга-Пті, позначену $3R$, де R – газова стала [4].

Крім того, дослідження показали, що довгохвильові поперечні акустичні фонони зберігаються, тоді як короткохвильові зазнають руйнування при підвищенні температури від 300 до 560 К. Це підтверджує важливість поперечних фононів у механізмах теплопередачі.

У структурах скутерудитів і клатратів присутні так звані rattler-атоми [5], які слабо зв'язані з оточуючими атомами, що формують «клітку». Ці

rattler-атоми можуть поглинати коливання решітки, знижуючи швидкість групового руху фононів і, відповідно, теплопровідність. Наприклад, у $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ атоми барію знаходяться всередині кліток із Ga і Ge (рис. 1.3, *a*), а в LaB_6 вони змінюють дисперсійну криву фононів (рис. 1.3, *b*), зменшуючи їхню довжину вільного пробігу та сприяючи резонансному розсіянню [6].

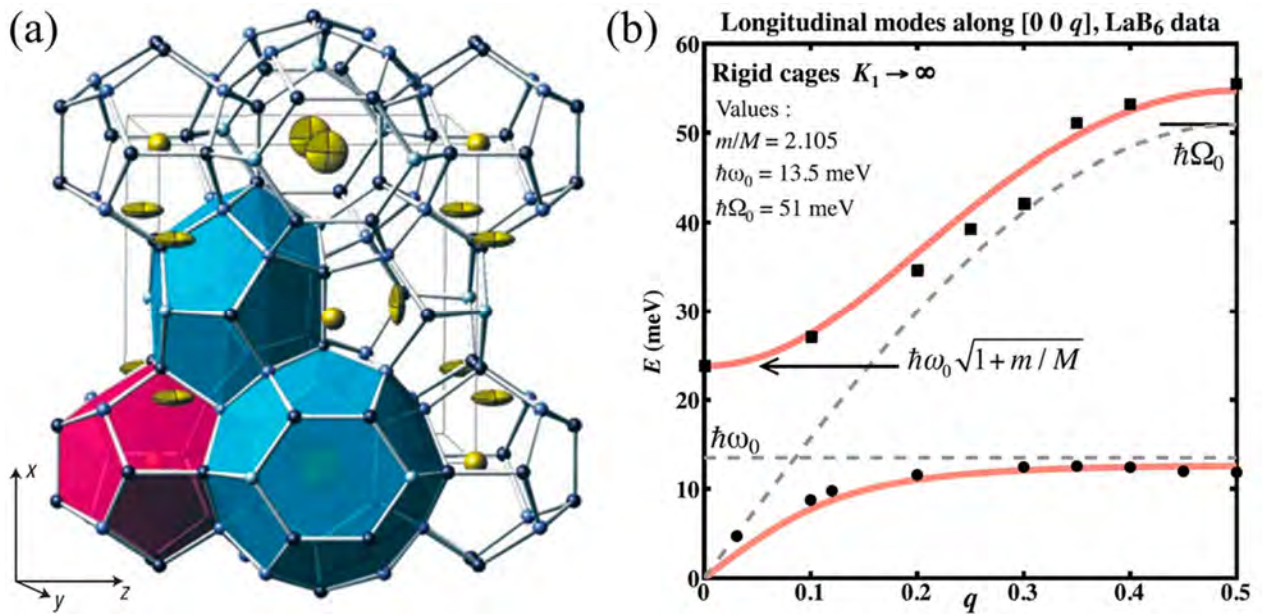


Рис. 1.3. (а) Схема, що показує структуру клатрату $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ типу I з каркасом головної решітки з атомів Ga та Ge (синій), що утримує гостьві атоми Ba (жовтий) всередині клітин [7]. (b) Фононна дисперсія LaB_6 . Суцільні символи базуються на даних непружного розсіювання нейтронів, а суцільні лінії – це обчислені результати в межах жорсткої клітки, тобто жорсткість клітки, K_1 , сягає нескінченності. Пунктирні лінії представляють основну плоску локальну моду гостьових атомів на частоті ω_0 та акустичну гілку для порожніх клітин з максимальною частотою Ω_0 [8].

Резонансне розсіяння відбувається, коли rattler-атоми здійснюють коливання великої амплітуди, створюючи низькочастотні резонансні моди, що взаємодіють із нормальними фононними модами, скорочуючи час життя фононів і знижуючи теплопровідність. Це явище спостерігалось у $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$

[9], де врахування резонансного розсіювання допомогло пояснити різницю між теоретичними і експериментальними даними.

Фононні міні-заборонені зони можуть утворюватися в періодичних структурах, таких як суперґратки. Вони виникають через інтерференцію фононних хвиль (ефект Брегга) і зменшують середню швидкість групового руху фононів, що знижує теплопровідність. При цьому, залежно від товщини шарів, спостерігаються два режими: некогерентний, де фонони поведуться як частинки, а їхнє розсіювання зростає зі зменшенням товщини, та когерентний, де домінують хвильові властивості фононів, а їхня теплопровідність зростає зі зменшенням товщини.

Крім того, при зменшенні розмірів до кількох десятків нанометрів проявляється квантове обмеження фононів. Наприклад, у наночастицях $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ (20 і 10 нм) спостерігалася зміна фононної дисперсії [10], що вплинуло на теплопровідність. Подібні ефекти також фіксувалися в In_2Se_3 і кремнієвих мембранах завтовшки менше 30 нм.

Екстраординарне розсіювання відбувається, коли фонони відчують зміну атомної маси та/або міжатомних сил, наприклад, через недосконалості кристалу (вакансії, дислокації, тощо), його орієнтацію, межі зерен, домішки сплаву, ізотопи та епітаксійно вбудовані наночастинки. Розсіювання фононів наночастинами вважається розсіюванням на домішках.

Термоелектрика – це процес перетворення енергії між теплом і електрикою. При нагріванні термоелектричного пристрою виробляється електроенергія – це явище називається ефектом Зеебека. Якщо ж на пристрій подати електричний струм, виникає охолоджувальний ефект – ефект Пельтьє.

Коефіцієнт ефективності термоелектричних матеріалів визначається величиною $ZT = S^2\sigma T/k$, де S – коефіцієнт Зеебека, σ – електропровідність, T – абсолютна температура, а k – теплопровідність. Чим вище значення ZT , тим ефективніше відбувається перетворення енергії. Щоб підвищити ZT , необхідно зменшити теплопровідність, зберігаючи високу електропровідність.

Через це в останні десятиліття проводилося багато досліджень [11-13], спрямованих на зниження теплопровідності кристалічних твердих тіл. Одним із методів стало вбудовування наночастинок у тверді тіла, що було складним завданням до початку активного розвитку нанотехнологій у 2000-х роках. Дослідження показали, що наночастинок певного розміру можуть значно зменшити теплопровідність матеріалу, що сприяє підвищенню ZT .

Розсіювання на межах зерен також відіграє важливу роль у керуванні тепловими властивостями матеріалів. Якщо розмір зерен знаходиться в діапазоні від середньої довжини вільного пробігу електронів до середньої довжини пробігу фононів, цей метод ефективний для зменшення теплопровідності та збільшення ZT .

Ще один перспективний підхід – створення гетерогенних нанокомпозитів, що поєднують нанозернисті структури та нанодот-композити. Дослідження підтвердили, що поєднання різних наноструктур дає кращий результат у зменшенні теплопровідності, ніж використання одного типу наночастинок. Крім того, запропоновано нову структуру – покриті зерна, де кожне зерно оточене тонким шаром іншого матеріалу, що впливає на розсіювання фононів. Деякі дослідження показали, що така структура може значно зменшити теплопровідність, хоча точний механізм цього явища ще вивчається.

Також розглядається розсіювання на ізотопах, що пов'язане зі зміною атомної маси. Цей метод добре знижує теплопровідність, не руйнуючи кристалічну структуру матеріалу. Наприклад, дослідження кубічного нітриду бору (сBN) показали, що використання різних ізотопів бору може підняти теплопровідність до $1600 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, що поступається лише алмазу.

На відміну від зовнішнього розсіювання (через дефекти), внутрішнє розсіювання фононів відбувається без дефектів – через ангармонічність коливань атомів при високих температурах. Це розсіювання нееластичне, що сприяє встановленню локальної термодинамічної рівноваги. Воно важливе

для розділення теплового та електронного транспорту, що корисно для термоелектриків.

Розсіювання фононів підпорядковується законам збереження енергії та імпульсу (правилам відбору). Акустичні фонони мають вищу групову швидкість, ніж оптичні, тож, перетворюючи акустичні фонони в оптичні, можна знижувати теплопровідність (як запропонували Стайгмаєр і Кадман). Різниця між акустичною і оптичною гілкою (а-о gap) залежить від мас співатомів. Наприклад, ВAs має велику А-О щілину – оптичні фонони утворюються важко, тому матеріал має дуже високу теплопровідність (900–1300 Вт/м·К), як у алмазу. Навпаки, РbТе має низьку теплопровідність завдяки легкому розсіюванню LA і TO фононів.

Ангармонічність оцінюється за параметром Грюнезена, який впливає на ймовірність фонон-фононного розсіювання. Наприклад, SnSe має найнижчу теплопровідність серед кристалів (~0.47 Вт/м·К), завдяки резонансним зв'язкам між Se та активними Sn-орбіталями. Також, електрони вільних пар в деяких халькогенідах (AgSbSe₂, Tl₃VSe₄) створюють ангармонічність через електростатичне відштовхування, що знижує теплопровідність.

Згідно з моделлю дифузного невідповідності, теплопровідність фононів між двома тілами залежить від їх густини станів. Якщо в одному тілі фононів на певній частоті менше, а в іншому більше – передача ймовірніша. Наприклад, фонони з високими частотами не можуть передаватись, якщо немає відповідних станів у другому матеріалі – виникає низькочастотна фільтрація фононів.

Також можлива смугова фільтрація: передача фононів лише в певному діапазоні частот, якщо вони збігаються у двох матеріалах (наприклад, у твердому тілі та молекулах). Приклад: приєднання молекулярного шару між золотом (Au) та GaAs знизило теплопровідність із 120 до ~25 МВт/м²·К завдяки фільтрації фононів. Так само впливають і хімічні зв'язки: сильні (тіол–Au) збільшують теплопровідність, а слабкі (метил–Au) – зменшують.

Максимальна теплова енергія, яку можна передати через один фононний канал, називається квантом теплопровідності (g_0). Його досягають, коли фонони передаються без розсіювання, тобто балістично, при ймовірності передачі $\Gamma = 1$. У одновірних системах цей квант задається формулою: $g_0 = (\pi^2 k_B^2 / 3h) \cdot T$, де k_B – стала Больцмана, h – стала Планка. Експериментально його було зафіксовано в наноструктурах при дуже низьких температурах (0,1–6 К), але подальші дослідження вказують, що реальна ймовірність передачі нижча за одиницю, а спостереження не є остаточним.

Фонони рухаються балістично, коли довжина їхнього вільного пробігу більша за характерну теплову довжину системи (наприклад, розмір нагрівача). У сапфірі при зменшенні розміру нагрівача нижче 1000 нм спостерігалось значне зниження теплопровідності – ознака балістичного режиму. В аморфних матеріалах, як-от діоксид кремнію, довжина вільного пробігу настільки мала, що передача тепла завжди дифузійна, незалежно від розміру нагрівача. Технічно фонони можна визначати лише в кристалічних структурах, тому для аморфних матеріалів доречніше говорити про коливання ґратки.

Окрім структурних методів, теплопровідність можна регулювати за допомогою зовнішніх впливів, таких як електричні або магнітні поля, а також шляхом інтеркаляції (вставлення атомів у кристалічну ґратку). Попри ці складності, дослідження з керування теплопереносом активно тривають до цього дня.

1.2 Тепловий транспорт в нанорозмірних тілах

Фонони – це кванти коливань кристалічної ґратки, які, подібно до фотонів, переносять енергію та імпульс звукових хвиль. Проте вони є квазічастинками, а не реальними частинками в прямому сенсі. Якщо частота ґраткової хвилі – ω , а хвильовий вектор – q , то фонон має квазіенергію $\hbar\omega$ і квазіімпульс $\hbar q$, де $\hbar$ – це приведена стала Планка. Залежність частоти

фононів від хвильового вектора q називається фононним дисперсійним співвідношенням або спектром коливань ґратки. Для елементарної комірки з n атомами існує $3n$ фононних мод: три з них – це акустичні моди (низькочастотні), решта – оптичні (високочастотні). Акустичні коливання притаманні всім кристалам, а оптичні – лише складним кристалічним решіткам.

Фонони відіграють важливу роль у фізичних властивостях твердих тіл. Наприклад, вони впливають на рухливість носіїв заряду та електропровідність [14-16]. Акустичні фонони є головними носіями тепла в напівпровідниках і діелектриках [17], а оптичні – сильно впливають на оптичні властивості [18]. Вміння керувати фононами відкриває можливості до зміни фундаментальних властивостей матеріалів. Зі зменшенням розмірів транзисторів до межі фізичних можливостей (~ 3 нм), класична електроніка досягла своїх обмежень, і керування фононами розглядається як нова технологічна революція. Логічні операції, що базуються на фононах, можуть привести до створення фононних комп'ютерів і змінити інформаційну індустрію.

Керування теплопереносом, зокрема термічне випрямлення, за допомогою фононів дозволяє покращити тепловідвід у нанопристроях і підвищити ефективність мікросхем. До того ж, нові технології на кшталт термічного плаща та теплових метаматеріалів відкривають широкі перспективи для застосування фононної інженерії.

На відміну від електронів (ферміонів), на фонони як бозони не можна безпосередньо впливати за допомогою напруги, магнітного поля чи світла. Це ускладнює їхнє регулювання традиційними електронними методами. Проте було виявлено, що передача фононів може змінюватись через внесення безладдя, меж, дефектів або асиметрії в структурі матеріалів.

Наприклад, обчислення з перших принципів показали, що теплопровідність бору арсеніду з великим вмістом ізотопів перевищує 3000 Вт/м·К – більше, ніж у алмазів. Це пояснюється великим частотним розривом

між акустичними та оптичними гілками та слабким ангармонічним розсіюванням. Натомість у дезорганізованих кристалах WSe_2 виявлено наднизьку теплопровідність ($\sim 0.05 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$), що пов'язано з локалізацією фононів через випадкове укладання 2D-шарів.

Також зростає інтерес до створення фононних пристроїв для керування теплопереносом у наномасштабі (рис. 1.4). Наприклад, симуляції показали, що в асиметричних гетероструктурах графен/h-BN теплова енергія краще проходить в одному напрямку, що дозволяє досягти коефіцієнта випрямлення до 37,9%. Це пов'язано з пригніченням низькочастотних фононів у графені при температурному градієнті.

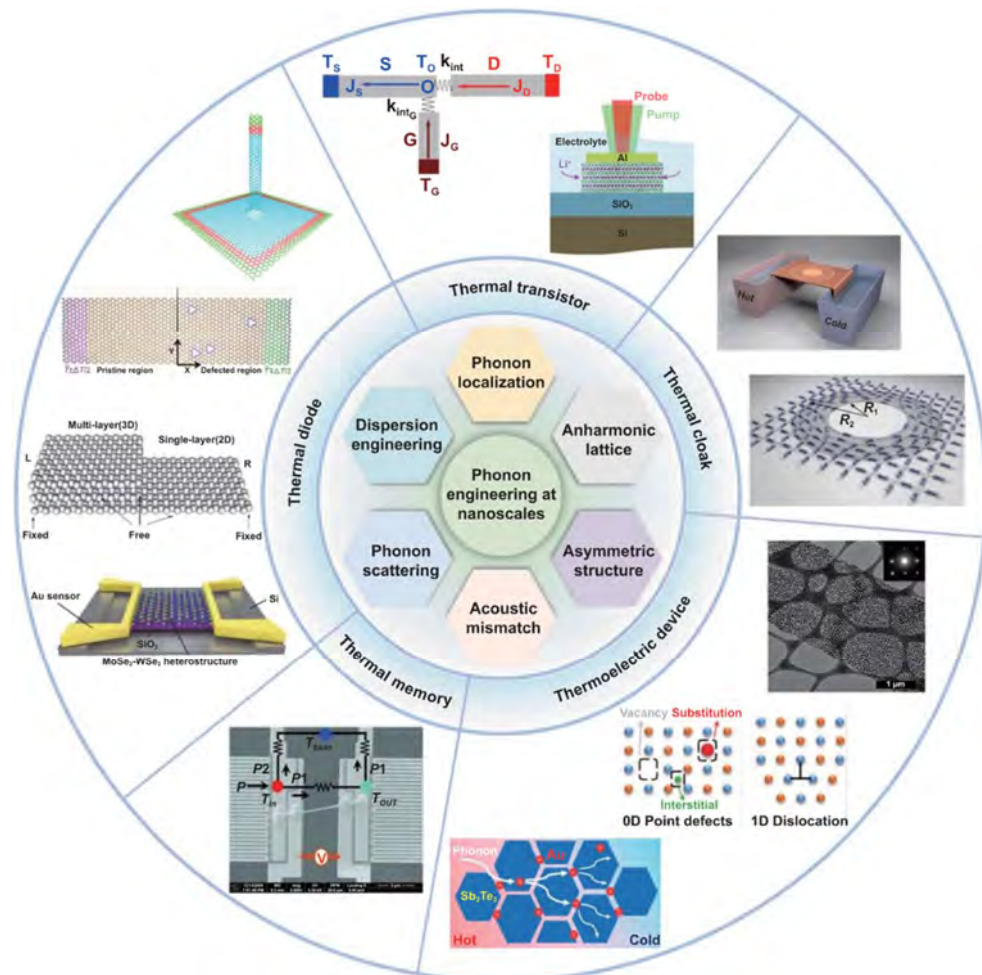


Рис. 1.4. Схематична діаграма стратегій розвитку фононної інженерії та фононних пристроїв на нанорівні

Основна ідея фононої інженерії полягає в модифікації фононного розсіювання та дисперсії для контролю теплопереносу. Починаючи з 1929 року ця галузь активно розвивалась. Вчені застосовували різні апроксимації, зокрема модель Келлавея (1958) [19] і Холланда (1963) [20], що враховували різні типи фононів і механізми розсіювання. Втім, ці моделі мають багато параметрів, які необхідно підганяти за експериментами.

Із розвитком комп'ютерних технологій з'явилися точніші методи, такі як класична молекулярна динаміка [21], методи з перших принципів [22], а також функція Гріна [23], що дозволяють моделювати теплоперенос на атомному рівні. На експериментальному боці були розроблені високоточні методи вимірювання теплопровідності: 3ω -метод [24, 25], терморелефлектومتрія у часовій та частотній областях [26-32], а також оптична термометрія на основі раманівського розсіювання.

Розсіювання фононів визначає теплопровідність і залежить від температури, масштабу структури та типу матеріалу. За високих температур та великих розмірів домінує розсіювання Умкляппа. Впровадження дефектів, ізотопів або наночастинок дозволяє суттєво знизити теплопровідність. Наприклад, у Zn_4Sb_3 [33] та PbTe зі SrTe [34] нанокристалами спостерігалось різке зниження теплопровідності.

Коли розмір структури зменшується до масштабів середнього вільного пробігу фононів або менше, вступають у дію розмірні ефекти (ефект Казимира), які суттєво змінюють теплоперенос [35]. У нанодротах та тонких плівках теплопровідність суттєво менша, ніж у масивних кристалах. Якщо розмір стає ще меншим, з'являється балістичне перенесення, де фонони рухаються без розсіювання, що дає змогу керувати тепловим потоком [36] – наприклад, за допомогою періодичних отворів у кремнієвих мембранах [37].

Завдяки цим знанням можливо проєктувати матеріали з контрольованою теплопровідністю, що важливо як для термоелектрики, так і для теплового менеджменту в електроніці.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Загальний опис методу рівноважної молекулярної динаміки для розрахунку теплопровідності

У цій роботі з метою встановлення впливу механічної деформації на теплопровідність матеріалів, сумісних із сучасною кремнієвою технологією, було застосовано метод молекулярної динаміки. Об'єктами дослідження стали монокристалічний кремній, германій, твердий розчин кремній–германій, та нанокристалічний кремній – матеріали з принципово різними механізмами розсіювання теплових коливань. У кремнії та германії домінує фонон-фононне розсіювання, у твердому розчині – розсіювання на атомах різного сорту, а в нанокристалічному кремнії – розсіювання на границях зерен.

Для кожного з цих матеріалів було проведено дослідження впливу гідростатичного стиску та розтягу на зміну теплопровідності. Генерація структур і чисельні розрахунки здійснювалися в програмному пакеті LAMMPS. На першому етапі моделі матеріалів приводилися до рівноваги при заданих температурі та тиску. Після цього застосовувалася деформація розтягу і стиску, та визначалася теплопровідність для систем із фіксованим об'ємом.

Обчислення теплопровідності виконувалися з використанням методу рівноважної молекулярної динаміки на основі формалізму Гріна-Кубо. У рамках цього підходу визначається автокореляційна функція теплового потоку, інтеграл від якої дає значення коефіцієнта теплопровідності. Для опису міжатомної взаємодії у всіх випадках було використано потенціал Терзоффа, який враховує вплив деформації на теплові властивості твердих тіл.

2.2 Опис методу Гріна-Кубо

Метод Гріна-Кубо базується на зв'язку між автокореляційною функцією теплового потоку в стані рівноваги (АФТП) та теплопровідністю. Формула Гріна-Кубо має вигляд:

$$k_{\mu\nu}(\tau_m) = \frac{1}{Vk_B T^2} \int_0^{\tau_m} \langle J_\mu(\tau) J_\nu(0) \rangle d\tau \quad (2.1)$$

де $k_{\mu\nu}$ – компонент теплопровідності в напрямках μ та ν , V – об'єм системи, k_B – стала Больцмана, T – температура системи, J_μ та J_ν – компоненти вектора теплового потоку, а кутові дужки позначають усереднення за ансамблем (в МД замінюється на часове усереднення). У дискретному вигляді це рівняння записується як:

$$k_{\mu\nu}(\tau_M) = \frac{\Delta t}{Vk_B T^2} \sum_{m=1}^M \frac{1}{N-m} \sum_{n=1}^{N-m} J_\mu(m+n) J_\nu(n) \quad (2.2)$$

де $k_{\mu\nu}(\tau_M)$ – компонент тензора теплопровідності за напрямками μ та ν , Δt – часовий крок симуляції, N – загальна кількість часових кроків, M – максимальне значення зсуву часу (довжина кореляції), $J_\mu(m+n)$ – компонента вектора теплового потоку в напрямку μ в момент часу $(m+n)$.

Вектор теплового потоку визначається як:

$$J(t) = \frac{d}{dt} \sum_i \mathbf{r}_i(t) \mathbf{e}_i(t) \quad (2.3)$$

де e_i – локальна енергія атома i , яка включає кінетичну та потенційну складові:

$$e_i(t) = \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i + e_i^{\text{pot}} \quad (2.4)$$

Для парного потенціалу:

$$J(t) = \sum_i \mathbf{v}_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} (\mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{r}_{ij} \quad (2.5)$$

Щоб прискорити обчислення, використовується експоненційне апроксимування АФТП:

$$\langle J(\tau) J(0) \rangle = \sum_{i=1}^3 A_i e^{-\tau/\tau_i} \quad (2.6)$$

що дозволяє аналітично виконати інтегрування у формулі Гріна-Кубо. Альтернативний підхід базується на перетворенні Фур'є:

$$k_{\mu\nu}(\omega) = \frac{1}{V k_B T^2} J_\mu(\omega) J_\nu^*(\omega) \quad (2.7)$$

де $J_\mu(\omega)$ – μ -та компонента оператора теплового потоку $J(\omega)$, що виражається як:

$$J(\omega) = \int_0^\infty dt J(t) \exp(i\omega t) \quad (2.8)$$

і $J_v^*(\omega)$ позначає комплексну спряжену до $J_v(\omega)$.

Перевага методу Гріна-Кубо полягає в тому, що вся тензорна теплопровідність може бути отримана з однієї симуляції, що дає змогу досліджувати анізотропні властивості. Проте для досягнення статистичної збіжності потрібен тривалий час симуляції. Метод чутливий до вибору максимальної межі інтегрування τ_m , яку часто визначають як момент, коли АФТП дорівнює шуму.

2.3 Розбір LAMMPS-скрипту для розрахунку теплопровідності

Скрипт для розрахунку теплопровідності в структурах кремнію та германію базується на методі Гріна-Кубо та використовується у пакеті LAMMPS. Його логічні блоки та принципи роботи розподіляються таким чином:

1. Блок змінних і конфігурації симуляцій

Шлях до директорії зі скриптом:

```
variable common_path string "/home/users/vshvernyk/Belsky/Scripts"
```

Шлях для збереження результатів симуляцій (для складу $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ з $x = 0.5$):

```
variable results_path string "/home/users/vshvernyk/Belsky/Scripts/Results/xGe=0.5"
```

Шлях до потенціалів міжатомної взаємодії:

```
variable potentials_path string "/home/users/vshvernyk/Belsky/LAMMPS/Potentials"
```

Назва основного скрипту, який буде виконуватись у циклі:

```
variable script_filename string "SiGe-Strain.in"
```

Мітка циклу для послідовного перебору параметрів:

```
label StrainLoop
```

Набір значень “seed” для генерації випадкових чисел – забезпечує статистичну незалежність симуляцій:

```
variable seedv index 402113 554114 898952 654112 138008 402113 554114 898952 654112 138008  
402113 554114 898952 654112 138008 402113 554114 898952 654112 138008 402113 554114 898952  
654112 138008 402113 554114 898952 654112 138008 402113 554114 898952 654112 138008 402113
```

554114 898952 654112 138008 402113 554114 898952 654112 138008 402113 554114 898952 654112
138008 402113 554114 898952 654112 138008

Масив значень механічного напруження (strain) – від -5% до +5%:

variable Strain index -0.05 -0.05 -0.05 -0.05 -0.05 -0.04 -0.04 -0.04 -0.04 -0.04 -0.03 -0.03 -0.03 -0.03 -
0.03 -0.02 -0.02 -0.02 -0.02 -0.02 -0.01 -0.01 -0.01 -0.01 -0.01 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01
0.02 0.02 0.02 0.02 0.02 0.03 0.03 0.03 0.03 0.03 0.04 0.04 0.04 0.04 0.04 0.05 0.05 0.05 0.05 0.05

Масив значень індексу варіації – задає порядковий номер кожного запуску симуляції:

variable SeedIndex index 1 2 3 4 5 1 2 3 4 5 1 2 3 4 5 1 2 3 4 5 1 2 3 4 5 1 2 3 4 5 1 2 3 4 5 1 2 3 4
5 1 2 3 4 5 1 2 3 4 5

Масив значень швидкості деформації – визначає, з якою швидкістю відбувається осьова деформація системи по осі x:

variable Strain_Rate index -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -
1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-
4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 -1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4
1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4 1.0e-4
1.0e-4 1.0e-4

Значення температури симуляції у Кельвінах:

variable Temperature equal 300

Концентрація германію в структурі:

variable xGe equal 0.5

2. Підготовка папок

Перехід у директорію результатів, створення підпапки для кожного значення strain, повернення в директорію скрипту:

```
shell cd ${results_path}
```

```
shell mkdir ${Strain}
```

```
shell cd ${common_path}
```

3. Задання параметрів симуляції

Розміри симуляційної коробки:

variable nx equal 10

variable ny equal 10

variable nz equal 10

Параметр решітки для алмазоподібної структури:

variable latparam equal 5.431

Крок часу:

variable dt equal 1.0e-3

Параметри демпінгу температури та тиску:

variable Tdamp equal 100*v_dt

variable Pdamp equal 1000*v_dt

Інтервали вибірки, довжина автокореляції та період запису даних:

variable si equal 50 # sample interval

variable cl equal 10000 # correlation length

variable di equal \${cl}*\${si} # dump interval

Кількість кроків для етапу рівноваження:

variable Nequibr equal 100000

Кількість кроків деформації:

variable Ndeform equal round(abs(v_Strain)/v_dt/abs(v_Strain_Rate))

Загальна кількість кроків для блоку розрахунку теплопровідності:

variable Nrun equal 20*\${di}

4. Геометрія системи та створення атомів

Встановлення одиниць, розмірність, періодичні граничні умови:

units metal

dimension 3

boundary p p p

Встановлення області та створення симуляційної коробки для 2 типів атомів (Si i Ge):

lattice diamond \${latparam}

region Box block 0 \${nx} 0 \${ny} 0 \${nz}

create_box 2 Box

Створення всіх атомів як Si, та заміна 50% на Ge випадковим чином:

create_atoms 1 region Box

set type 1 type/fraction 2 \${xGe} \${seedv}

Встановлення мас для Si та Ge:

mass 1 28.0855

mass 2 72.64

5. Потенціал міжатомної взаємодії

Застосування потенціалу Терзофа для Si–Ge системи:

pair_style tersoff

pair_coeff * * \${potentials_path}/SiCGe.tersoff Si(D) Ge

6. Сусідські списки і початкові налаштування

Налаштування параметрів сусідства та періоду виводу термодинаміки:

neighbor 2.0 bin

neigh_modify check yes

timestep \${dt}

thermos \${di}

7. Перше рівноваження

Скидання часу, генерація швидкостей, мінімізація енергії:

reset_timestep 0

velocity all create \${Temperature} \${seedv} dist gaussian units box

min_style cg

minimize 1e-18 1e-18 10000 10000

Стабілізація системи при рівномірному тиску для досягнення рівноваги:

fix NPT all npt temp \${Temperature} \${Temperature} \${Tdamp} iso 0.0 0.0 \${Pdamp}

run \${Nequibr}

unfix NPT

8. Деформація

Обнулення кроку часу:

reset_timestep 0

Застосування осьової деформації уздовж осі x при сталому тиску по y і z:

fix NPT all npt temp \${Temperature} \${Temperature} \${Tdamp} y 0.0 0.0 \${Pdamp} z 0.0 0.0 \${Pdamp}

fix Def all deform 1 x erate \${Strain_Rate} units box remap x

run \${Ndeform}

unfix Def
unfix NPT

9. Друге рівноваження

Обнулення кроку часу:

```
reset_timestep 0
```

Стабілізація після деформації – фіксується температура, об'єм незмінний:

```
fix NVT all nvt temp ${Temperature} ${Temperature} ${Tdamp}
```

```
run ${Nequibr}
```

```
unfix NVT
```

10. Розрахунок теплопровідності

Обнулення кроку часу:

```
reset_timestep 0
```

Динаміка без термостатів – чиста еволюція системи:

```
fix NVE all nve
```

Об'єм системи:

```
variable V equal vol
```

Стала Больцмана в одиницях CI:

```
variable kB equal 1.3806504e-23 # [J/K] Boltzmann
```

Коефіцієнт для перетворення електрон-вольт у джоулі:

```
variable eV2J equal 1.60217653e-19
```

Коефіцієнт для переведення ангстремів у метри:

```
variable A2m equal 1.0e-10
```

Коефіцієнт для переведення пікосекунд у секунди:

```
variable ps2s equal 1.0e-12
```

Коефіцієнт для перетворення значення автокореляції теплового потоку з одиниць LAMMPS у CI:

```
variable convert equal ${eV2J}*${eV2J}/${ps2s}/${A2m}
```

Обчислення потоків енергії через систему:

```
compute myKE all ke/atom
```

```
compute myPE all pe/atom
```

```
compute myStress all stress/atom NULL virial
```

```
compute flux all heat/flux myKE myPE myStress
```

Компоненти теплового потоку вздовж осей X, Y та Z, нормовані на об'єм:

```
variable Jx equal c_flux[1]/vol
```

```
variable Jy equal c_flux[2]/vol
```

```
variable Jz equal c_flux[3]/vol
```

Розрахунок автокореляції теплового потоку для напрямків x, y, z:

```
fix JJ all ave/correlate ${si} ${cl} ${di} c_flux[1] c_flux[2] c_flux[3] type auto file
```

```
${results_path}/${Strain}/JJt.${SeedIndex}.dat overwrite ave running
```

Масштабування інтеграла автокореляції – отримання коефіцієнтів теплопровідності в CI:

```
variable scale equal ${convert}/${kB}/${Temperature}/${Temperature}/${V*${si}*dt}
```

```
variable k11 equal trap(f_JJ[3])*${scale}
```

```
variable k22 equal trap(f_JJ[4])*${scale}
```

```
variable k33 equal trap(f_JJ[5])*${scale}
```

```
variable step equal step
```

Запис теплопровідності у файл:

```
fix print all print ${di} "${step} ${k11} ${k22} ${k33}" append
```

```
${results_path}/${Strain}/ThermalConductivity.${SeedIndex}.dat screen no
```

11. Вивід та повтор циклу

```
thermo_style custom step temp v_k11 v_k22 v_k33
```

```
run ${Nrun}
```

```
variable Kphxx equal v_k11
```

```
variable Kphy y equal v_k22
```

```
variable Kphzz equal v_k33
```

Фінальний запис результатів теплопровідності для конкретного strain і seed:

```
print "${Strain} ${Kphxx} ${Kphy y} ${Kphzz}" append ${results_path}/${Strain}/k.dat screen no
```

```
print "${dt} ${scale}" file ${results_path}/${Strain}/data.${SeedIndex}.dat screen no
```

```
clear
```

Переход до наступної комбінації параметрів і перезапуск скрипту із позначки StrainLoop:

```
next seedv
```

```
next SeedIndex
```

```
next Strain
```

next Strain_Rate

jump \${common_path}/\${script_filename} StrainLoopPS.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Деформаційні залежності коефіцієнта теплопровідності структур на основі кремнію та германію

Характерною особливістю досліджуваних в роботі матеріалів є принципово різні канали механізмів розсіювання теплових коливань. Зокрема, для монокристалічного кремнію та германію – це фонон-фононне розсіювання, що проявляється в області не надто низьких температур. У твердому розчині кремній-германій процеси теплоперенесення визначаються розсіюванням теплових коливань на неоднорідностях компонентного складу, тобто на атомах різного сорту. Нарешті, в нанокристалічному кремнії основну роль відіграють процеси розсіювання теплових коливань на границях зерен. Як наслідок, зазначені матеріали характеризуються різною температурною залежністю коефіцієнта теплопровідності. На рисунку 3.1 показано розраховані в роботі залежності $k(T)$ для інтервалу температур 300K-1000K, з яких видно, що для кремнію та германію теплопровідність монотонно спадає з температурою. Апроксимація цих залежностей степеневою функцією показала, що теплопровідність спадає приблизно за законом T^{-1} , як це й передбачає теорія фононного транспорту в напівпровідниках і діелектриках.

Теплопровідність твердого розчину в тому ж діапазоні температур має найменше значення і практично не залежить від температури з урахуванням похибок розрахунку, що є схожим до аморфних твердих тіл. У цьому випадку перенесення тепла відбувається дифузійним механізмом. Величина теплопровідності нанокристалічного кремнію у наших розрахунках має проміжні значення між монокристалом Si і твердим розчином SiGe. Крім того, температурна залежність у даному випадку також є слабкою. Це

пов'язано з малими розмірами зерен та, відповідно, суттєвою площею границь зерен, які слугують центрами розсіювання.

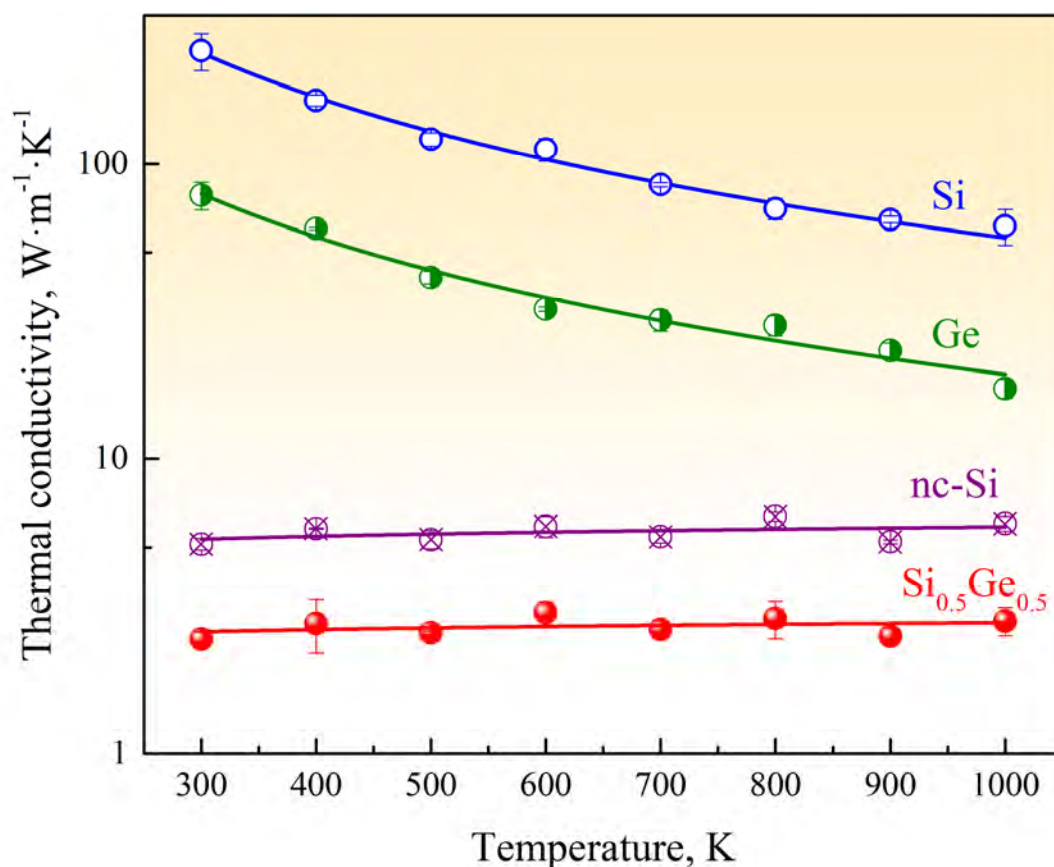


Рис. 3.1. Розраховані методом Гріна-Кубо температурні залежності коефіцієнта теплопровідності для досліджуваних матеріалів.

Для всіх чотирьох досліджуваних структур проводився розрахунок деформаційної залежності коефіцієнта теплопровідності в інтервалі гідростатичних деформацій від -5% (стиснення) до +5% (розтяг). Відповідні результати розрахунків деформаційного впливу на теплопровідність кремнію та германію показано на рис. 3.2. Видно, що деформація гідростатичного розтягу в обох матеріалах приводить до майже лінійного зменшення теплопровідності. Для кремнію теплопровідність в цій області змінюється приблизно від 230 Вт·м⁻¹·К⁻¹ до 110 Вт·м⁻¹·К⁻¹, тоді як для германію від 90 Вт·м⁻¹·К⁻¹ до 30 Вт·м⁻¹·К⁻¹. Якщо ж деформація змінює знак, то має місце деяке зростання теплопровідності. Але при гідростатичному стисненні понад

-2% теплопровідність вже перестає суттєво змінюватися і на деформаційній залежності можна бачити осциляції без чіткої залежності. Зауважимо, що подібний результат було отримано й іншими авторами при розрахунках методами з перших принципів.

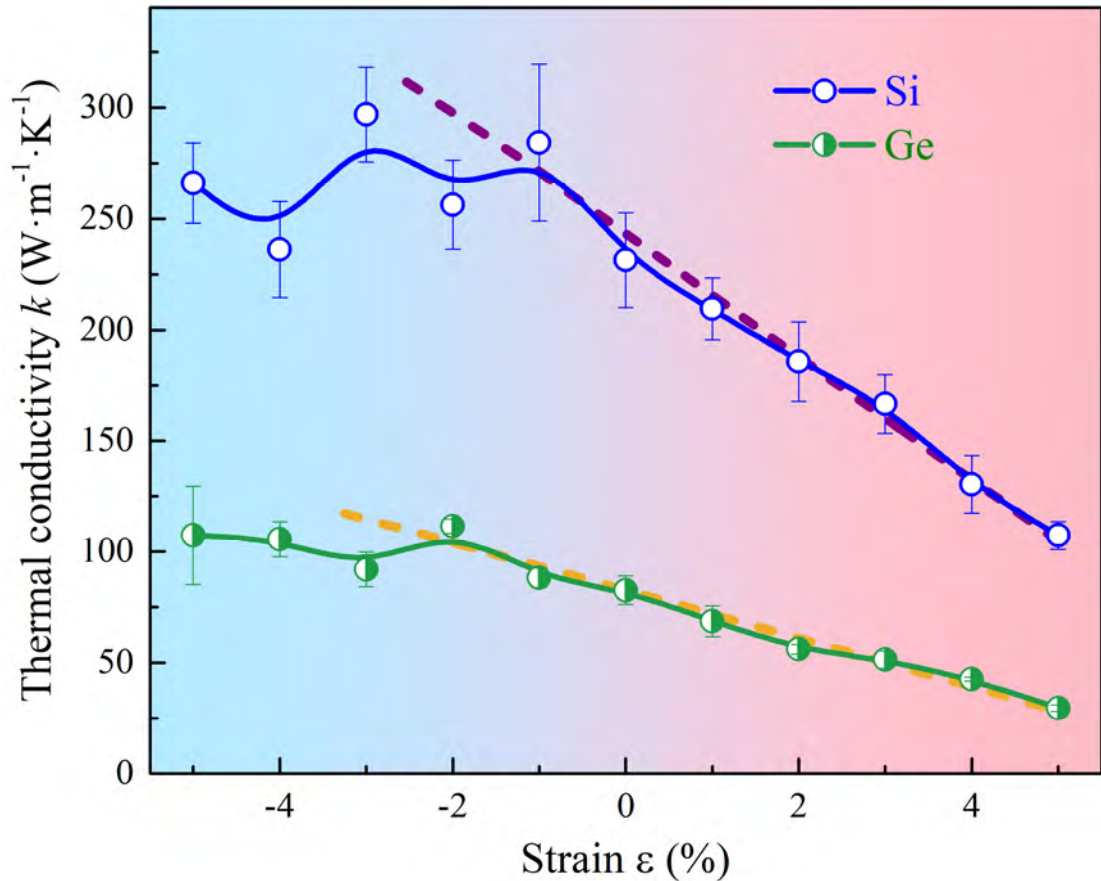


Рис. 3.2. Розраховані методом Гріна-Кубо деформаційні залежності коефіцієнта теплопровідності для кремнію та германію.

Для коректного порівняння деформаційних змін у всіх досліджуваних матеріалах, з огляду на різну величину їх теплопровідності при фіксованій температурі, зручно відслідковувати відносну зміну коефіцієнта теплопровідності. Відповідні криві показані на рисунку 3.3. Як бачимо, зміна теплопровідності для кремнію і германію з деформацією є приблизно однаковою і дорівнює приблизно 12% на кожен відсоток деформації в області гідростатичного розтягу. З іншого боку, твердий розчин Si-Ge

демонструє значно меншу чутливість до деформацій. Для нього теплопровідність в середньому змінюється лише на 2% на кожен відсоток деформації. При цьому помітних осциляцій в області гідростатичного стиснення виявлено не було. Щодо нанокристалічного кремнію, то він виявляє деформаційні зміни теплопровідності лише в невеликому діапазоні деформацій до 2% стиснення чи розтягу. Вище цих значень теплопровідність має слабку залежність від деформаційного впливу.

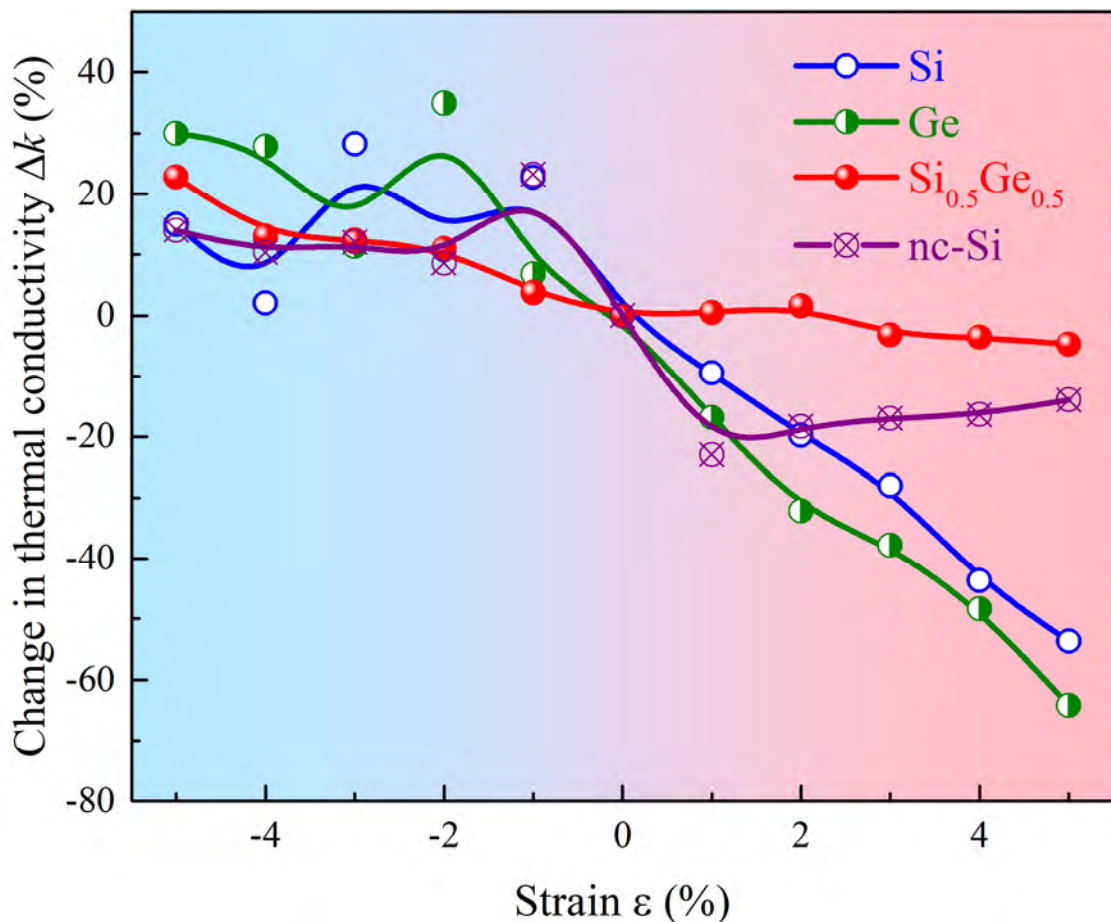


Рис. 3.3. Розраховані методом Гріна-Кубо деформаційні залежності відносної зміни коефіцієнта теплопровідності для досліджуваних матеріалів.

Таким чином, результати даного підрозділу демонструють можливість варіації теплопровідності матеріалів на основі кремнію та германію за допомогою гідростатичної деформації. Показано, що максимальна чутливість

до деформації проявляється у монокристалічному Si чи Ge, тоді як твердий розчин демонструє найменші зміни теплопровідності.

3.2. Вплив деформацій на густину коливальних станів

Один з параметрів, яким визначаються теплові властивості матеріалів – це фононний спектр (або густина коливальних станів). Тому в роботі було проаналізовано вплив деформацій на коливальні спектри досліджуваних матеріалів. Для прикладу на рисунках 3.4 та 3.5 показано трансформацію спектрів моно- і нанокристалічного кремнію при дії гідростатичної деформації різного знаку.

Фононний спектр кремнію в області низьких частот містить 2 смуги, що пов'язані з поперечними та поздовжніми акустичними фононами, а також 2 смуги в області високих частот, що відповідають оптичним фононам. Відомо, що оптичні коливання майже не дають внеску у загальну теплопровідність внаслідок малої швидкості. Відтак, доцільним є подальший аналіз лише акустичних смуг. З рисунка 3.4 бачимо, що смуга поперечних акустичних фононів практично не змінює ані свого частотного положення, ані інтенсивності під дією деформації. Водночас, частота поздовжніх коливань зсувається в бік більших значень при деформації стиснення та в бік менших значень при гідростатичному розтягу. Зсув частоти поздовжніх фононів під дією деформації є симетричним. Подібні зміни проявляються і для інших матеріалів, які вивчалися в роботі. Зокрема, на рисунку 3.5 показано деформаційний вплив на коливальний спектр нанокристалічного кремнію.

В роботі визначалося частотне положення смуги поздовжніх акустичних коливань в залежності від величини і знаку гідростатичної деформації. Ці результати продемонстровані на рисунку 3.6.

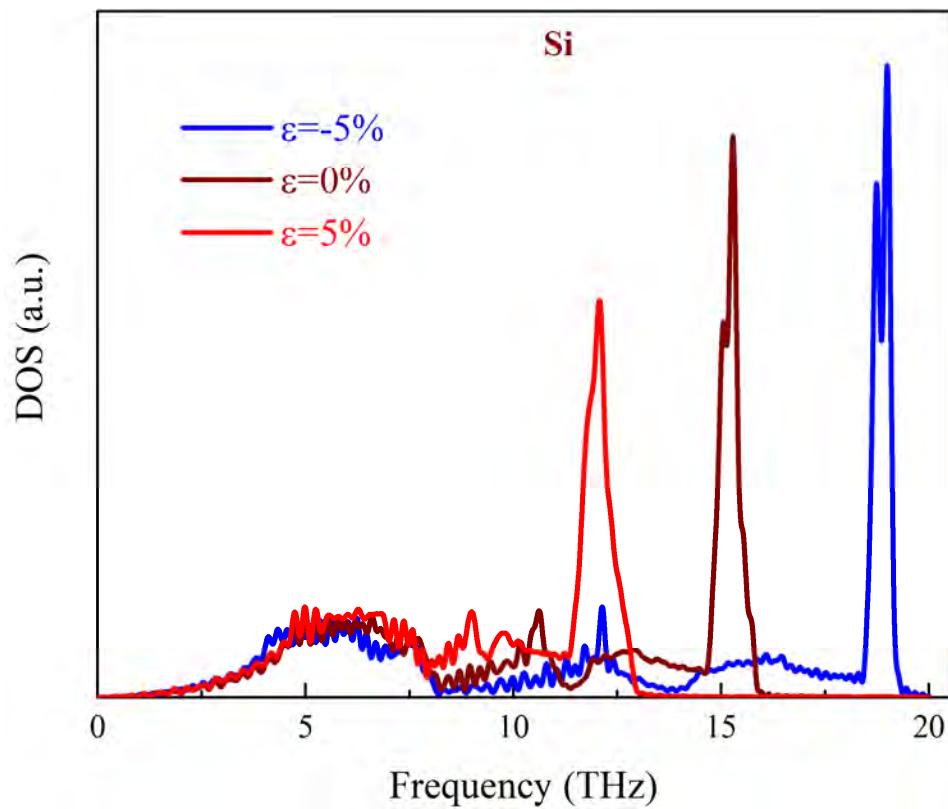


Рис. 3.4. Деформаційні зміни густини коливальних станів для монокристалічного кремнію.

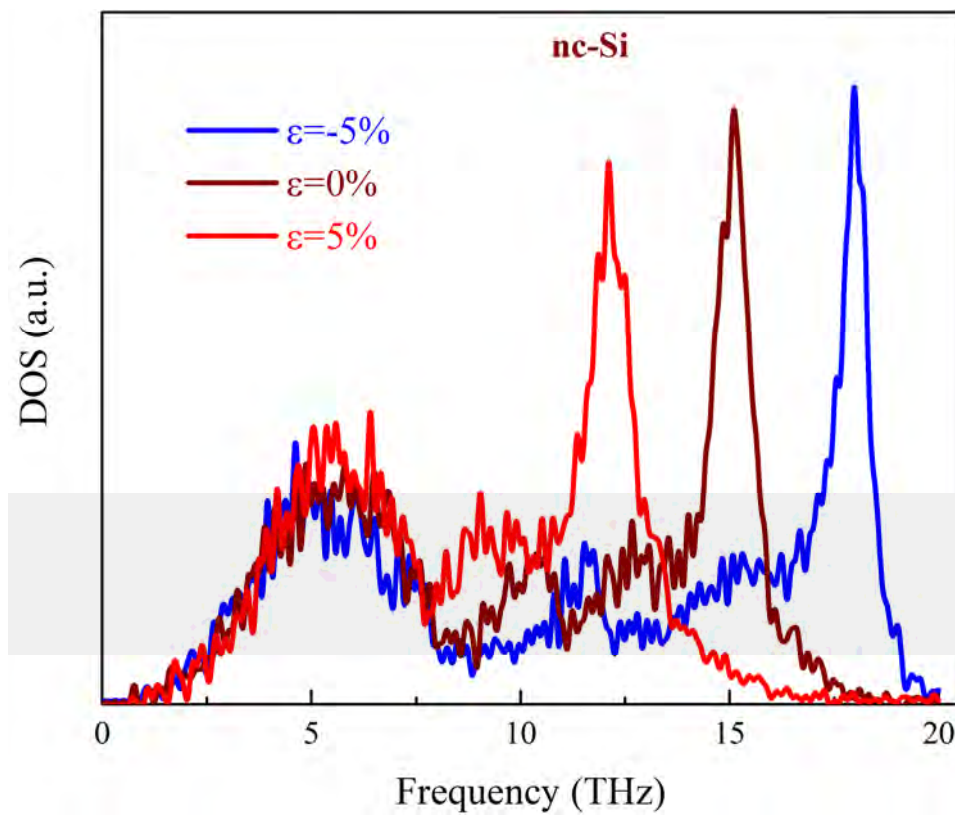


Рис. 3.5. Деформаційні зміни густини коливальних станів для нанокристалічного кремнію.

Помітно, що для кремнію, германію, а також нанокристалічного кремнію цей зсув практично однаковий у відсотках. З іншого боку, акустичні коливання в твердому розчині виявляють дещо більшу чутливість до деформацій. Виходячи з деформаційних залежностей коефіцієнта теплопровідності (рис. 3.3) можна зробити висновок, що виявлені зміни в фононному спектрі не є визначальними у даному випадку, оскільки теплопровідність твердого розчину має найменшу чутливість, тоді як зсув смуги акустичних коливань в цьому матеріалі є найбільшим.

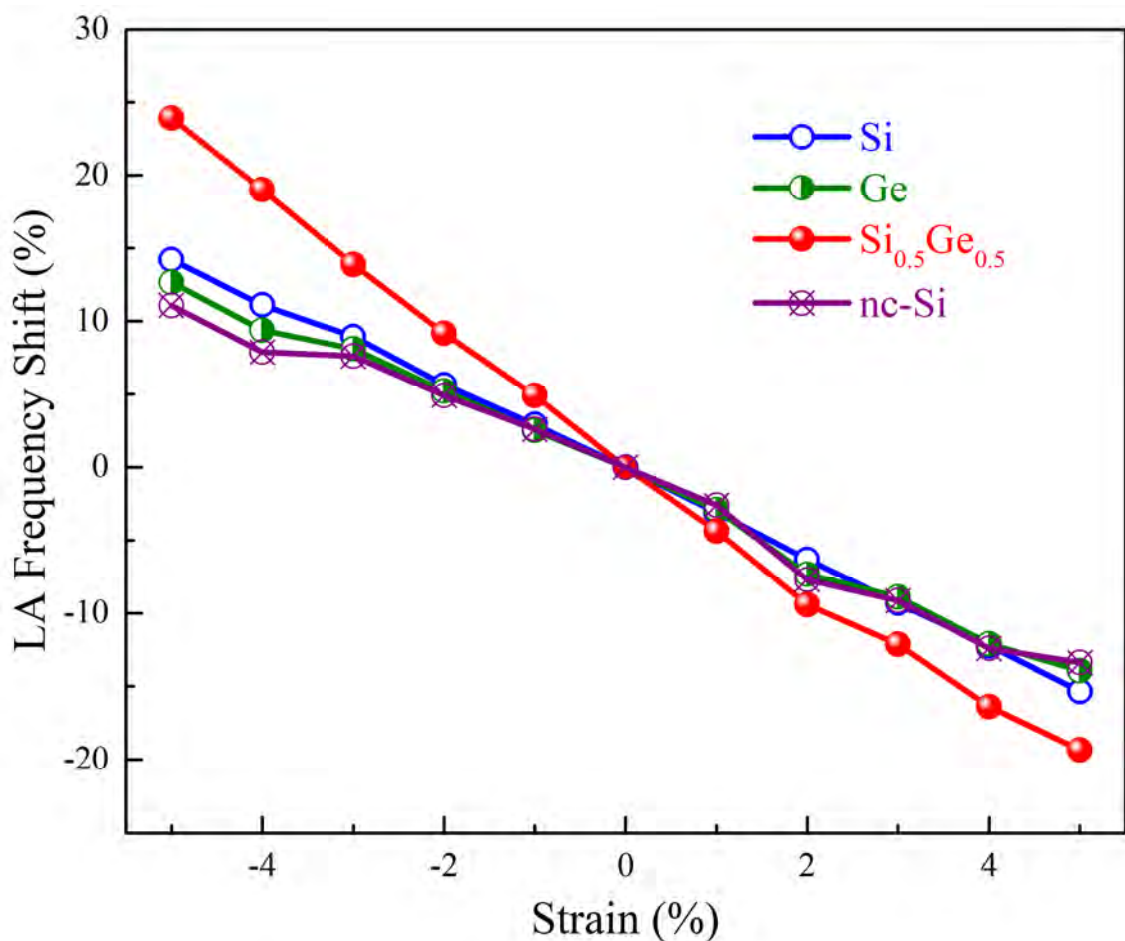


Рис. 3.6. Розраховані методом Гріна-Кубо деформаційні залежності відносної зміни коефіцієнта теплопровідності для досліджуваних матеріалів.

3.3. Зміни часу життя теплових коливань в умовах деформаційного впливу

Ще один параметр, який визначає теплопровідність матеріалів – це час життя коливальних мод. В роботі вивчалися деформаційні зміни цього параметру. Тобто визначався середній час життя фононів в областях, відзначених зеленими смугами на рисунку 3.7. Це смуги, що відповідають акустичним коливанням. Час життя визначався як сума значень у виділеному діапазоні частот, розділена на кількість коливальних мод в даному інтервалі. Результати розрахунку показані на рисунку 3.8.

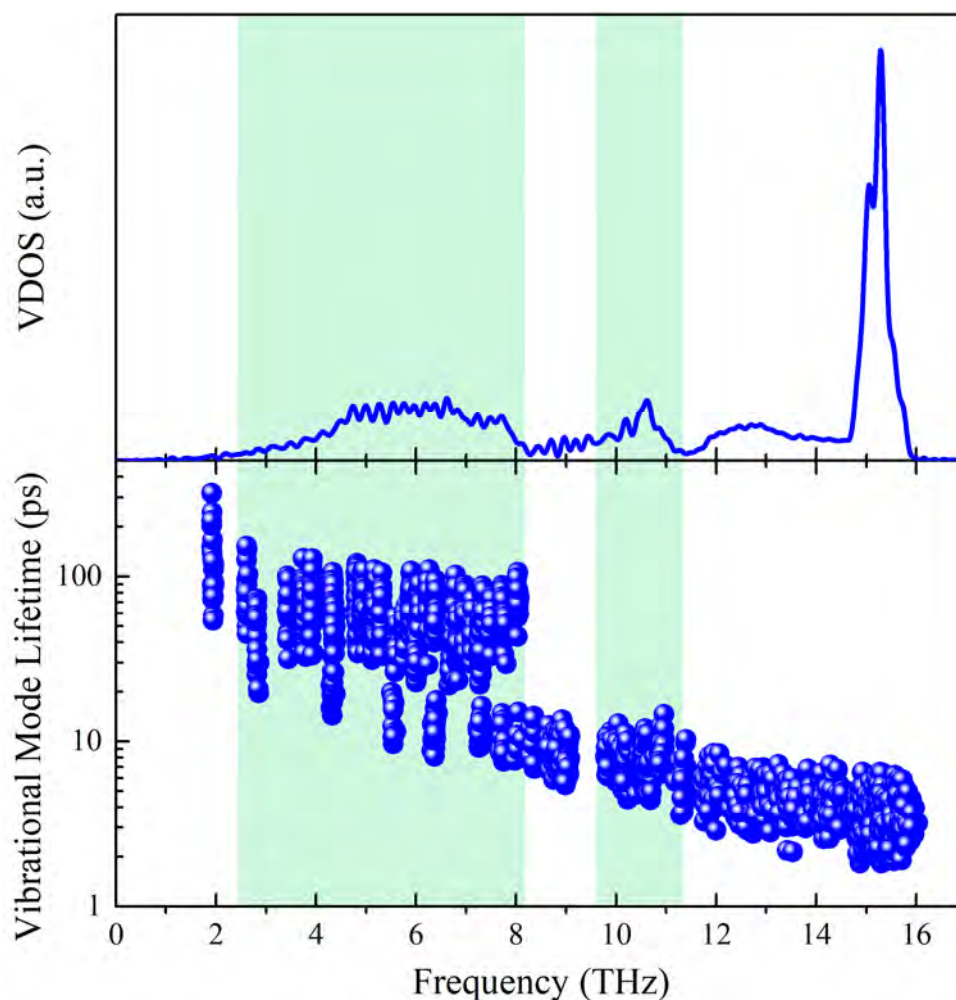


Рис. 3.7. Розраховані густина коливальних станів та відповідні часи життя коливальних мод для монокристалічного кремнію.

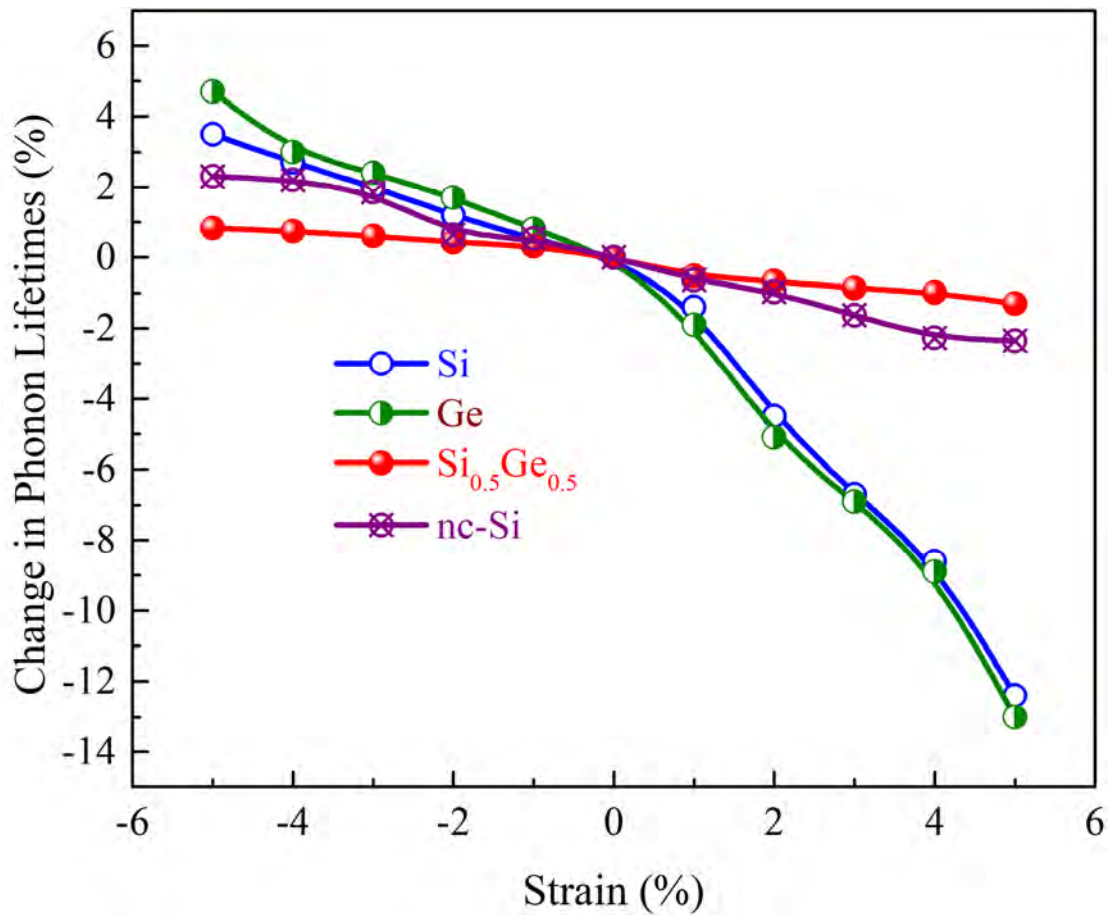


Рис. 3.8. Розраховані середні часи життя коливальних акустичних мод для досліджуваних матеріалів під дією гідростатичної деформації.

Як бачимо, в монокристалах кремнію та германію середній час життя фононів змінюється найбільше під дією деформацій розтягу. В області стискуючих деформацій ця зміна майже вдвічі менша. В твердому розчині час життя коливальних мод має найменшу чутливість до деформацій і його зміна не перевищує 2% при деформації 5%. В нанокристалічному кремнії ця зміна складає до 3%.

Загалом, залежності на цьому рисунку мають приблизно такий же вигляд, як для коефіцієнта теплопровідності (рис. 3.3). Це дозволяє зробити висновок, що саме деформаційні зміни часу життя коливальних мод є визначальними в формуванні теплопровідності досліджуваних матеріалів.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що деформаційна залежність теплопровідності для монокристалів кремнію та германію є асиметричною з більшою чутливістю в області деформацій розтягу. В твердому розчині SiGe ця залежність є близькою до лінійної з малим кутовим коефіцієнтом. В нанокристалічному кремнії вплив деформацій є помітним лише в діапазоні до 2%.

2. Виявлено, що частота акустичних поперечних коливань в усіх досліджуваних матеріалах не змінюється під впливом деформацій. При цьому частота поздовжніх акустичних коливань має лінійну залежність від деформацій розтягу-стиснення.

3. Розраховано середній час життя коливальних мод в деформованих матеріалах. Виявлено, що деформаційні залежності цього параметру є аналогічними до залежностей теплопровідності. На основі цього зроблено висновок, що саме час життя коливальних мод є визначальним фактором величини теплопровідності деформованих матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. Kim W. Strategies for engineering phonon transport in thermoelectrics. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015. Vol. 3, № 40. P. 10336–10348.
- [2]. Toberer, E. S., May, A. F., Snyder, G. J. Zintl chemistry for designing high efficiency thermoelectric materials. *Chemistry of Materials*. 2010. Vol. 22, No. 3. P. 624–634.
- [3]. Liquid-like thermal conduction in intercalated layered crystalline solids / B. Li, H. Wang, Y. Kawakita [et al.]. *Nature Materials*. 2018. Vol. 17, № 3. P. 226–230.
- [4]. Liquid-like thermal conduction in intercalated layered crystalline solids / B. Li, H. Wang, Y. Kawakita [et al.]. *Nature Materials*. 2018. Vol. 17, No. 3. P. 226–230.
- [5]. Suppression of thermal conductivity by rattling modes in thermoelectric sodium cobaltate / D. J. Voneshen, K. Refson, E. Borissenko [et al.]. *Nature Materials*. 2013. Vol. 12. P. 1028–1032.
- [6]. Shi, X., Chen, L., Uher, C. Recent advances in high-performance bulk thermoelectric materials. *International Materials Reviews*. 2016. Vol. 61, № 6. P. 379–41.
- [7]. Avoided crossing of rattler modes in thermoelectric materials / M. Christensen, A. B. Abrahamsen, N. B. Christensen [et al.]. *Nature Materials*. 2008. Vol. 7, No. 10. P. 811–815.
- [8]. Amara M. Dynamical splitting of cubic crystal field levels in rare-earth cage compounds. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2019. Vol. 99, No. 17. P. 174405.
- [9]. Dynamic process of the resonant phonon scattering in fully filled skutterudites / Y. Wang, H. Yang, W. Qiu [et al.]. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2018. Vol. 98, № 5. P. 054304.

- [10]. Effect of phonon confinement on the thermal conductivity of $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ nanofilms / J. Kim, H. Kim, M. E. Kilic [et al.]. *Journal of Applied Physics*. 2018. Vol. 123, № 24. P. 245103.
- [11]. Yi S.-i., Yu C. Variation of thermoelectric figure-of-merits for $\text{Mg}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}$ solid solutions. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2021. Vol. 54, № 5. P. 055504.
- [12]. Strain-induced suppression of the miscibility gap in nanostructured Mg_2Si – Mg_2Sn solid solutions / S.-i. Yi, V. Attari, M. Jeong [et al.]. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. Vol. 6, № 36. P. 17559–17570.
- [13]. Promoting dual electronic and ionic transport in PEDOT by embedding carbon nanotubes for large thermoelectric responses / K. Choi, S. L. Kim, S.-i. Yi [et al.]. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018. Vol. 10, № 28. P. 23891–23899.
- [14]. Pokatilov, E. P., Nika, D. L., Balandin, A. A. Acoustic phonon engineering in coated cylindrical nanowires. *Superlattices and Microstructures*. 2005. Vol. 38. P. 168–183.
- [15]. Mori N., Ando T. Electron-optical-phonon interaction in single and double heterostructures. *Physical Review B*. 1989. Vol. 40. P. 6175–6188.
- [16]. Giustino F. Electron-phonon interactions from first principles. *Reviews of Modern Physics*. 2017. Vol. 89. P. 015003.
- [17]. Broadband phonon mean free path contributions to thermal conductivity measured using frequency domain thermorefectance / K. T. Regner, D. P. Sellan, Z. H. Su [et al.]. *Nature Communications*. 2013. Vol. 4. P. 1640.
- [18]. Configureable phonon polaritons in twisted $\alpha\text{-MoO}_3$ / M. Y. Chen, X. Lin, T. H. Dinh [et al.]. *Nature Materials*. 2020. Vol. 19. P. 1307–1311.
- [19]. Callaway J. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures. *Physical Review*. 1959. Vol. 113. P. 1046–1051.
- [20]. Holland M. G. Analysis of lattice thermal conductivity. *Physical Review*. 1963. Vol. 132. P. 2461–2471.
- [21]. Alder B. J., Wainwright T. E. Studies in molecular dynamics. I. General method. *Journal of Chemical Physics*. 1959. Vol. 31. P. 459–466.

[22]. Car R., Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*. 1985. Vol. 55. P. 2471–2474.

[23]. Stewart, D. A., Savić, I., Mingo, N. First-principles calculation of the isotope effect on boron nitride nanotube thermal conductivity. *Nano Letters*. 2009. Vol. 9. P. 81–84.

[24]. Thermal conductivity measurement and sedimentation detection of aluminum oxide nanofluids by using the 3ω method / D. W. Oh, A. Jain, J. K. Eaton [et al.]. *International Journal of Heat and Fluid Flow*. 2008. Vol. 29. P. 1456–1461.

[25]. Mesoscopic size effects on the thermal conductance of silicon nanowire / J. S. Heron, T. Fournier, N. Mingo [et al.]. *Nano Letters*. 2009. Vol. 9. P. 1861–1865.

[26]. Yue, Y. N., Chen, X. W., Wang, X. W. Noncontact sub-10 nm temperature measurement in near-field laser heating. *ACS Nano*. 2011. Vol. 5. P. 4466–4475.

[27]. Ballistic thermal transport at sub-10 nm laser-induced hot spots in GaN crystal / D. Z. Huang, Q. S. Sun, Z. Y. Liu [et al.]. *Advanced Science*. 2023. Vol. 10. P. 2204777.

[28]. Comprehensive study of thermal transport and coherent acoustic-phonon wave propagation in thin metal film-substrate by applying picosecond laser pump-probe method / W. G. Ma, T. T. Miao, X. Zhang [et al.]. *Journal of Physical Chemistry C*. 2015. Vol. 119. P. 5152–5159.

[29]. Jiang, P. Q., Qian, X., Yang, R. G. Tutorial: time-domain thermoreflectance (TDTR) for thermal property characterization of bulk and thin film materials. *Journal of Applied Physics*. 2018. Vol. 124. P. 161103.

[30]. Qian, X., Jiang, P. Q., Yang, R. G. Anisotropic thermal conductivity of 4H and 6H silicon carbide measured using time-domain thermoreflectance. *Materials Today Physics*. 2017. Vol. 3. P. 70–75.

[31]. Eesley G. L. Observation of nonequilibrium electron heating in copper. *Physical Review Letters*. 1983. Vol. 51. P. 2140–2143.

[32]. Jiang, P. Q., Qian, X., Yang, R. G. Time-domain thermoreflectance (TDTR) measurements of anisotropic thermal conductivity using a variable spot size approach. *Review of Scientific Instruments*. 2017. Vol. 88. P. 074901.

[33]. Disordered zinc in Zn_4Sb_3 with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties / G. J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori [et al.]. Nature Materials. 2004. Vol. 3. P. 458–463.

[34]. Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit / K. Biswas, J. Q. He, Q. C. Zhang [et al.]. Nature Chemistry. 2011. Vol. 3. P. 160–166.

[35]. Maire, J., Anufriev, R., Nomura, M. Ballistic thermal transport in silicon nanowires. Scientific Reports. 2017. Vol. 7. P. 41794.

[36]. Quasi-ballistic thermal transport from nanoscale interfaces observed using ultrafast coherent soft x-ray beams / M. E. Siemens, Q. Li, R. G. Yang [et al.]. Nature Materials. 2010. Vol. 9. P. 26–30.

[37]. Heat guiding and focusing using ballistic phonon transport in phononic nanostructures / R. Anufriev, A. Ramiere, J. Maire [et al.]. Nature Communications. 2017. Vol. 8. P. 15505.