

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Міністерство освіти і науки України  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**СЕМЧУК СВЯТОСЛАВ СЕМЕНОВИЧ**

УДК 538.9, 536.2, 539.8

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ОСОБЛИВОСТІ ФОНОННОГО ТРАНСПОРТУ В НАПРУЖЕНИХ**  
**НАНОНИТКАХ НА ОСНОВІ Si TA Ge**

104 – Фізика та астрономія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ *С.С. Семчук*

Науковий керівник

Курилюк Василь Васильович,  
кандидат фізико-математичних наук,  
доцент

Київ – 2024

## АНОТАЦІЯ

*Семчук С.С.* Особливості фононного транспорту в напружених нанонитках на основі Si та Ge. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104 Фізика та астрономія. Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2024.

У дисертаційній роботі представлено дослідження теплового транспорту в нанонитках на основі кремнію та германію різної морфології та особливості деформаційного впливу на теплопровідність нанониток SiGe.

Дисертація складається зі вступу, чотирьох оригінальних розділів, загальних висновків роботи, списку використаних джерел та додатку.

У вступі обґрунтовано актуальність обраної тематики дослідження та сформульовано мету дисертаційної роботи – встановлення механізмів теплового транспорту в напружених напівпровідникових нанонитках на основі кремнію та германію різної морфології. Об'єктом дослідження в роботі є механізми впливу полів механічних напружень і деформацій на теплові властивості нанониток на основі кремнію та германію. Предметом дослідження є процеси теплоперенесення в нанонитках на основі кремнію та германію з різною геометрією та компонентним складом.

У першому розділі представлено огляд сучасного стану досліджень процесів теплового транспорту в твердотільних структурах різної морфології та розмірності. Розглянуто практичну значимість досліджень теплових властивостей наноструктур, зокрема, для підвищення ефективності енергоперетворення в термоелектричних модулях чи теплового менеджменту в елементах сучасної електроніки та оптотехніки. Проаналізовано механізми теплового транспорту в діелектриках та провідниках за різних температур. Наведено основні результати досліджень теплових властивостей напівпровідникових нанониток в залежності від їх геометричних параметрів (довжина, діаметр, кристалографічна орієнтація), хімічного складу та

морфології (суцільні нанонитки, порожнисті нанонитки, структури типу «ядро-оболонка» тощо). Проведено огляд стану сучасних досліджень, пов'язаних з деформаційними ефектами на властивості наноструктур різної розмірності, зокрема їх теплофізичні характеристики.

У другому розділі описано методику досліджень. Зокрема, наведено типи досліджуваних нанониток та особливості створення модельованих структур. Викладено основи методів нерівноважної та рівноважної молекулярної динаміки для розрахунку коефіцієнта теплопровідності нанониток, методи розрахунку інших теплофізичних параметрів, що включають густину коливальних станів в досліджуваних нанонитках, час життя та коефіцієнт участі фононів. Також наведено опис емпіричних потенціалів міжатомної взаємодії, що використовувалися при дослідженнях, і числові значення коефіцієнтів потенціалів для кремнію та германію.

У третьому розділі представлені результати досліджень теплових властивостей нанониток на основі кремнію та германію, що містять структурні неоднорідності. Зокрема, досліджено вплив аморфної оболонки  $\text{SiO}_2$  на зміни коефіцієнта теплопровідності нанониток кремнію. Показано, що для нанониток з фіксованим радіусом кристалічного кремнієвого ядра коефіцієнт теплопровідності монотонно зменшується при збільшенні товщини окислу  $\text{SiO}_2$ . Для нанониток з постійною товщиною аморфного шару  $\text{SiO}_2$  коефіцієнт теплопровідності нелінійно зростає при збільшенні радіусу кристалічного ядра. Отримані результати пояснено на основі моделі двоканального перенесення тепла.

Вперше в роботі змодельовано вплив процесів кластеризації германію на теплові властивості нанониток на основі твердого розчину кремній-германій. Показано, що при утворенні нанокластерів змінюється як величина коефіцієнта теплопровідності нанониток, так і загальний вигляд її температурної залежності. Встановлено, що зі збільшенням розміру германієвих нанокластерів коефіцієнт теплопровідності  $\text{SiGe}$  нанониток зростає в усьому досліджуваному інтервалі температур. Доведено, що в

нанонитках з германієвими кластерами температурна залежність коефіцієнта теплопровідності визначається двома конкуруючими механізмами розсіювання теплових коливань: розсіюванням, зумовленим різницею мас атомів кремнію та германію в твердому розчині та розсіюванням на поверхні утворених нанокластерів. На основі аналізу густини коливальних станів та коефіцієнта участі фононів показано, що утворення германієвих кластерів в SiGe нанонитках зумовлює делокалізацію фононних мод, результатом чого є зростання коефіцієнта теплопровідності.

Вперше проведено молекулярно-динамічне моделювання процесів теплового транспорту в порожнистих нанонитках кремнію. Показано, що зростання розмірів циліндричної порожнини проявляється в зменшенні коефіцієнту теплопровідності нанонитки з одночасною трансформацією його температурної залежності. Якщо для суцільної нанонитки спостерігається монотонне зменшення теплопровідності при зростанні температури, характерне для напівпровідників в області високих температур, то для нанониток з високою часткою порожнини коефіцієнт теплопровідності слабо змінюється з температурою, що є притаманним для аморфних твердих тіл. В роботі доведено, що поява порожнини в нанонитках кремнію супроводжується їх структурною трансформацією з утворенням аморфізованих приповерхневих областей, об'ємна частка яких зростає зі збільшенням радіусу порожнини. Цим зумовлюється поява локалізованих коливальних мод в порожнистих нанонитках з відповідною зміною коефіцієнта їх теплопровідності.

У четвертому розділі описано результати досліджень деформаційного впливу на механічний відгук та теплові властивості нанониток SiGe. Зокрема, змодельовано процес одновісної деформації нанониток SiGe з різним розміром порожнини, компонентним вмістом і температурою. Показано, що зростання розміру порожнини в нанонитках спричинює перехід від крихкого до в'язкого руйнування з одночасним зменшенням модуля Юнга матеріалу. Встановлено, що головним чинником такої еволюції механічних властивостей нанониток є

структурні порушення в приповерхневих ділянках, зумовлених появою порожнини.

Виявлено, що зміна співвідношення компонент в нанонитках SiGe не впливає на механізм їх крихкого руйнування, зумовлюючи лише зміну модуля Юнга структури та напруження руйнування. Водночас, показано, що збільшення температури майже не впливає на величину модуля Юнга, приводить до зменшення напруження руйнування нанониток і появи ділянки пластичної деформації при високих температурах.

Показано, що для нанониток кремнію та твердого розчину кремній-германій одновісна деформація розтягу спричинює зменшення коефіцієнта теплопровідності в широкому інтервалі температур, тоді як при деформації стиснення має місце зворотний ефект. Виявлено, що відносна зміна коефіцієнта теплопровідності, спричинена впливом одновісної деформації, є вищою для нанониток кремнію. Доведено, що основними причинами деформаційної зміни коефіцієнта теплопровідності кремнієвих нанониток є зміна швидкості поздовжніх акустичних коливань, часу життя фононів та зміна жорсткості міжатомних зв'язків в матеріалі.

Проаналізовано вплив полів внутрішніх деформацій на теплопровідність нанониток типу «ядро-оболонка». Показано, що врахування внутрішніх напружень, зумовлених невідповідністю кристалічних решіток ядра та оболонки, проявляється в зростанні коефіцієнта теплопровідності структури незалежно від її типу: «Si-ядро – Ge оболонка» чи «Ge-ядро – Si оболонка».

**Ключові слова:** кремній, германій, нанонитки, наноструктури, нанокристали, теплопровідність, теплові властивості, деформація, механічне напруження, метод молекулярної динаміки, аморфізація.

## SUMMARY

*Semchuk S.S.* Features of phonon transport in stressed Si and Ge-based nanowires. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

*Semchuk S.S.* Features of phonon transport in stressed Si and Ge-based nanowires. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in the field of study 10 Natural sciences in the specialty 104 Physics and Astronomy. Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2024.

The dissertation presents a study of thermal transport in silicon- and germanium-based nanowires of various morphologies and the peculiarities of the strain impact on the thermal conductivity of SiGe nanowires.

The dissertation consists of an introduction, four original chapters, general conclusions, a list of references, and an appendix.

The *introduction* substantiates the relevance of the chosen research topic and formulates the aim of the dissertation, which is to establish the mechanisms of thermal transport in strained semiconductor nanowires based on silicon and germanium of various morphologies. The object of the study is the processes of phonon transport in one-dimensional nanostructures of silicon and germanium with structural inhomogeneities and/or fields of mechanical stresses. The subject of the study is silicon and germanium nanowires of different component compositions and morphologies.

The *first chapter* presents an overview of the current state of research on thermal transport processes in solid-state structures of various morphologies and dimensions. The practical significance of studying the thermal properties of nanostructures is considered, particularly for enhancing energy conversion efficiency in thermoelectric modules or thermal management in modern electronics and optoelectronics. The mechanisms of thermal transport in dielectrics and conductors at different temperatures are analyzed. The main results of studies on the thermal properties of semiconductor nanowires are presented, based on their geometric parameters (length, diameter, crystallographic orientation), chemical

composition, and morphology (solid nanowires, hollow nanowires, core-shell structures, etc.). A review of the current state of research related to the strain effects on the properties of nanostructures of various dimensions, particularly their thermophysical characteristics, is provided.

The *second chapter* describes the research methodology. In particular, it presents the types of nanowires studied and the features of creating the modeled structures. It outlines the basics of non-equilibrium and equilibrium molecular dynamics methods for calculating the thermal conductivity coefficient of nanowires, as well as methods for calculating other thermophysical parameters, including the density of vibrational states in the studied nanowires, phonon lifetime, and participation ratio. The chapter also describes the empirical interatomic interaction potentials used in the studies, along with the numerical values of the potential coefficients for silicon and germanium.

The *third chapter* presents the results of studies on the thermal properties of silicon and germanium nanowires containing structural inhomogeneities. In particular, the impact of an amorphous SiO<sub>2</sub> shell on the thermal conductivity coefficient of silicon nanowires is investigated. It is shown that for nanowires with a fixed radius of the crystalline silicon core, the thermal conductivity coefficient monotonically decreases with an increase in the thickness of the SiO<sub>2</sub> oxide layer. For nanowires with a constant thickness of the amorphous SiO<sub>2</sub> layer, the thermal conductivity coefficient nonlinearly increases with an increase in the radius of the crystalline core. These results are explained based on the two-channel heat transfer model.

For the first time in this work, the influence of germanium clustering processes on the thermal properties of silicon-germanium solid solution nanowires has been modeled. It has been demonstrated that the formation of nanoclusters affects both the magnitude of the thermal conductivity coefficient of the nanowires and the overall shape of its temperature dependence. It has been established that with the increasing size of the germanium nanoclusters, the thermal conductivity coefficient of SiGe nanowires increases across the entire investigated temperature range. It has

been proven that in nanowires with germanium clusters, the temperature dependence of the thermal conductivity coefficient is determined by two competing mechanisms of phonon scattering: scattering due to the difference in atomic masses of silicon and germanium in the solid solution and scattering on the surface of the formed nanoclusters.

Based on the analysis of the density of vibrational states and the phonon participation ratio, it has been shown that the formation of germanium clusters in SiGe nanowires leads to phonon mode delocalization. As a result, there is an increase in the thermal conductivity coefficient.

For the first time, molecular dynamics simulation has been conducted to study thermal transport processes in hollow silicon nanowires. It has been demonstrated that increasing the size of the cylindrical cavity results in a decrease in the thermal conductivity coefficient of the nanowire, accompanied by a transformation of its temperature dependence. In the study, it has been demonstrated that the appearance of cavities in silicon nanowires is accompanied by their structural transformation, leading to the formation of amorphized surface regions. The volume fraction of these regions increases with the radius of the cavity. This phenomenon results in the emergence of localized vibrational modes in the hollow nanowires, which corresponds to a change in their thermal conductivity coefficient.

In the *fourth chapter*, the results of research on the strain effects on the mechanical response and thermal properties of SiGe nanowires are described. Specifically, the process of uniaxial strain of SiGe nanowires with varying cavity size, component content, and temperature has been modeled. It has been shown that increasing the size of the cavities in nanowires leads to a transition from brittle to ductile fracture, accompanied by a decrease in the Young's modulus of the material. It has been established that the main factor driving this evolution of mechanical properties in nanowires is structural defects in the surface regions caused by the presence of cavities.

It has been found that changing the ratio of components in SiGe nanowires does not affect the mechanism of their brittle fracture but only alters the Young's modulus

of the structure and the fracture stress. Meanwhile, it has been demonstrated that increasing the temperature has almost no effect on the Young's modulus but leads to a decrease in the fracture stress of the nanowires and the appearance of plastic strain areas at high temperatures.

It has been shown that uniaxial tensile strain causes a decrease in the thermal conductivity coefficient of silicon and silicon-germanium solid solution nanowires over a wide range of temperatures, whereas compression strain exhibits a reverse effect. It has been found that the relative change in the thermal conductivity coefficient induced by uniaxial strain is higher for silicon nanowires compared to silicon-germanium nanowires. It has been proven that the main reasons for the strain-induced change in the thermal conductivity coefficient of silicon-germanium nanowires are the alteration of the longitudinal acoustic phonon velocity, phonon lifetime, and stiffness of the interatomic bonds in the material.

The impact of internal strain fields on the thermal conductivity of «core-shell» nanowires has been analyzed. It has been demonstrated that accounting for internal stresses caused by lattice mismatch between the core and shell results in an increase in the thermal conductivity coefficient of the structure, regardless of its type: whether it is «Si-core - Ge-shell» or «Ge-core - Si-shell».

**Keywords:** silicon, germanium, nanowires, nanostructures, nanocrystals, thermal conductivity, thermal properties, deformation, mechanical stress, molecular dynamics, amorphization.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

*у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

- 1) V.V. Kuryliuk, **S.S. Semchuk**, A.M. Kuryliuk, P.P. Kogutyuk Thermal conductivity of Si nanowires with an amorphous SiO<sub>2</sub> shell: a molecular dynamics study // Ukr. J. Phys. – 2021. – Vol. 66, №5. – P. 399 – 405.  
<https://doi.org/10.15407/ujpe66.5.399>
- 2) **S. Semchuk**; V. Kuryliuk; D. Vernygora; A. Kuryliuk; T. Tsaregradskaya. Molecular Dynamics Simulation of the Uniaxial Tensile Test of Hollow-Core Silicon Nanowires // Proceedings of the 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP). – 2021. – PP. 1-4.  
[10.1109/NAP51885.2021.9568398](https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568398)
- 3) V.V. Kuryliuk, **S.S. Semchuk**, K.V. Dubyk, R.M. Chorny Structural features and thermal stability of hollow-core Si nanowires: A molecular dynamics study // Nano-Structures and Nano-Objects – 2022. – Vol. 29. – P. 100822 (8p.).  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100822>
- 4) V. Kuryliuk, O. Tyvonovych, **S. Semchuk**. Impact of Ge clustering on the thermal conductivity of SiGe nanowires: atomistic simulation study // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2023. – Vol.25. – P. 6263-6269.  
<https://doi.org/10.1039/D2CP05185K>

*які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

- 1) **Semchuk S.S.**, Kuryliuk V.V. Thermal conductivity of Si/Ge and Ge/Si core-shell nanowires: molecular dynamics study. // In “International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020)” - August 26-29, 2020, Lviv, Ukraine. – Book of Abstracts.– 2020. – P. 481.
- 2) **Semchuk S.S.**, Kuryliuk V.V. Mechanical properties of SiGe core-shell nanowires: molecular dynamics simulations. // In “International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2022)” - August 25-27, 2022, Lviv, Ukraine. – Book of Abstracts.– 2022. – P. 83.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	13
ВСТУП.....	14
РОЗДІЛ I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	20
1.1. Процеси теплоперенесення в наноматеріалах як основа для термоелектричного перетворення та теплового менеджменту .....	20
1.2. Особливості теплового транспорту в напівпровідниках та металах .....	22
1.3. Теплові властивості напівпровідникових нанониток .....	27
1.4. Вплив геометричних параметрів напівпровідникових нанониток на їх теплотранспортні характеристики .....	28
1.5. Фононний транспорт в SiGe нанонитках на основі твердих розчинів та складних структур.....	32
1.6. Деформаційний вплив на фононний транспорт в напівпровідниках та наноструктурах.....	35
РОЗДІЛ II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ.....	40
2.1. Методика генерації модельованих нанониток.....	40
2.2. Методика розрахунку механічних властивостей нанониток .....	42
2.3. Методика розрахунку коефіцієнта теплопровідності нанониток методом нерівноважної молекулярної динаміки.....	46
2.4. Метод рівноважної молекулярної динаміки для розрахунку теплопровідності нанониток.....	53
2.5. Методика розрахунку густини коливальних станів та коефіцієнтів участі фононів для аналізу процесів теплоперенесення в нанонитках .....	55
2.6. Методика розрахунку часу релаксації фононів в нанонитках .....	56
РОЗДІЛ III. ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ НЕОДНОРІДНОСТЕЙ НА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ SI-GE НАНОНИТОК З РІЗНИМИ ДОМІНУЮЧИМИ МЕХАНІЗМАМИ ФОНОННОГО РОЗСИЮВАННЯ.....	59

3.1. Тепловий транспорт в кремнієвих нанонитках з аморфною оболонкою окислу SiO <sub>2</sub> .....	59
3.2. Роль процесів кластеризації на тепловий транспорт в нанонитках на основі твердого розчину Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> .....	66
3.3. Теплопровідність порожнистих нанониток на основі кремнію та германію .....	76
<b>РОЗДІЛ IV. МЕХАНІЧНИЙ ВІДГУК І ТЕПЛОВИЙ ТРАНСПОРТ В НАНОНИТКАХ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ ТА ГЕРМАНІЮ В УМОВАХ ДЕФОРМАЦІЙНОГО ВПЛИВУ .....</b>	<b>87</b>
4.1. Особливості механічних властивостей порожнистих кремній-германієвих нанониток .....	87
4.2. Механічні властивості нанониток SiGe з різним співвідношенням компонент .....	94
4.3. Температурні залежності механічних властивостей кремній-германієвих нанониток .....	96
4.4. Деформаційні зміни коефіцієнта теплопровідності кремній-германієвих нанониток .....	100
4.5. Вплив полів внутрішніх механічних деформацій на теплотранспортні властивості нанониток типу «ядро-оболонка» .....	109
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>114</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>116</b>
<b>ДОДАТКИ .....</b>	<b>135</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

$k$  – коефіцієнт теплопровідності

$S$  – коефіцієнт Зеєбека

$T$  – робоча або середня температура

$\sigma$  – коефіцієнт електропровідності

$ZT$  – показник термоелектричної добротності

$\sigma_{ph}$  – ефективний переріз розсіювання фонона

$r_{ph}$  – ефективний радіус фонона

$\lambda_{ph}$  – довжина вільного пробігу фонона

$n_{ph}$  – концентрація фононів

$g$  – коефіцієнт ангармонізму коливань

$k_{ph}$  – коефіцієнт фононної теплопровідності

$v$  – швидкість фононів

$c_V$  – питома теплоємність кристалу

$k_e$  – коефіцієнт електронної теплопровідності

$c_e$  – теплоємність електронного газу

$v_e$  – швидкість електронів

$\lambda_e$  – довжина вільного пробігу електронів

$E_e$  – поглинута електронним газом енергія

$\Delta N$  – кількість термічно збуджених електронів

$E_F$  – енергія Фермі

$L_{NW}$  – довжина нанониток

$R_{NW}$  – радіус нанониток

$R_{core}$  – радіус порожнини нанонитки

$\varepsilon$  – відносна деформація нанонитки

LAMMPS – Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

MEAM – Modified Embedded Atom Method

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Контрольований тепловий транспорт (тепловий менеджмент) в наноматеріалах є одним з визначальних процесів для цілого ряду сучасних технологій. В першу чергу, внаслідок екологічних та економічних чинників, на сьогодні гостро актуалізувалися проблеми енергозбереження, пов'язані з акумуляцією та переробкою відпрацьованого тепла. Проте, напівпровідникові термоелектричні перетворювачі, які призначені для відновлення відпрацьованої теплової енергії, мають відносно низьку ефективність, що суттєво обмежує масштаби їх промислового виробництва та широкого використання.

Одним зі способів вирішення проблеми низької енергоефективності термоелектричних модулів є функціоналізація напівпровідникових матеріалів, зокрема, наноструктур, для досягнення їх пониженої теплопровідності при одночасному збереженні достатньо високої електропровідності. Зважаючи на те, що вказані характеристики матеріалу є взаємопов'язаними, поставлена задача вимагає пошуку нових методів та способів для контрольованого впливу на процеси теплового транспорту в напівпровідникових структурах.

З іншого боку, тепловий менеджмент є фундаментальним фактором для розвитку сучасних електроніки та оптотехніки, де постійне зростання густини активних елементів супроводжується різким збільшенням розсіюваної теплової потужності. У зв'язку з необхідністю створення ефективних тепловідводів та/або теплових бар'єрів, перед дослідниками постають нові задачі щодо пошуку прогресивних матеріалів для вказаних потреб та способів керування тепловими потоками в них.

Об'ємний кремній, як базовий матеріал мікроелектронної техніки, абсолютно не підходить для термоелектричних застосувань та створення теплоізолюючих елементів через високі значення коефіцієнта теплопровідності. На цьому фоні напівпровідникові нанонитки на основі кремнію та германію, які утворюють неперервний ряд твердих розчинів, володіють суттєвою перевагою, що пов'язано з розвиненою поверхнею,

здатною підвищувати фонове розсіювання без помітної зміни електричних параметрів. Зокрема, майже 100-кратне зменшення теплопровідності нанониток кремнію у порівнянні з об'ємним аналогом вже дозволило збільшити термоелектричну добротність. Проте, подальше збільшення ефективності термоелектричного перетворення на основі нанониток потребує пошуку нових підходів задля керованого тюнінгу їх теплопровідності.

На сьогодні запропоновано низку стратегій для керування теплопровідністю нанониток Si та Ge. Дослідниками пропонувалися контроль геометрії та розмірів нанониток, легування або введення дефектів, інженерія структури нанониток тощо. Однак, не всі заявлені методи привели до очікуваних ефектів на теплопровідність, а деякі з них виявились несумісними з технологією синтезу нанониток. Через це проблема розуміння та контролю теплоперенесення в нанонитках є актуальною на сьогодні.

Механічні напруження і деформації розглядаються як один з ефективних інструментів для контрольованого впливу на властивості нанониток, включаючи й теплотранспортні характеристики. В останні роки сформувався навіть окремий напрям досліджень під назвою «стрейнтроніка» (англ. «straintronics»), який ґрунтується на використанні деформацій для впливу на фізичні явища і процеси в твердих тілах з метою розробки та створення пристроїв наступного покоління (системи збереження інформації, сенсори, та технології енергозбереження). Але якщо вплив деформацій на електронні властивості наноструктур досліджений достатньо ґрунтовно, то деформаційний тюнінг теплових властивостей матеріалів, зокрема, нанониток залишається маловивченим. Зважаючи на це, дана робота покликана частково заповнити означений пробіл шляхом проведення систематичних досліджень теплового транспорту в напружених нанонитках різної геометрії на основі кремнію та германію.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційне дослідження є частиною наукової роботи, що проводиться на кафедрі фізики металів фізичного факультету Київського національного

університету імені Тараса Шевченка. Роботу було виконано в рамках таких держбюджетних тем: «Механізми формування керамічних та металічних наноматеріалів перспективних для використання в подвійних технологіях» (№ держреєстрації 0119U100184, 2019-2021 рр.), «Синтез біосумісних металокерамічних композитів для підвищення зносостійкості медичних інструментів та імплантів на основі титану» (№ держреєстрації 0124U001075, 2024-2026 рр.); кафедральної теми «Експериментальні і теоретичні дослідження функціональних властивостей низькорозмірних структур, неупорядкованих матеріалів та гетеромодульних керамік різної морфології і складу» (№ держреєстрації 0122U200145, 2022-2024 рр.), а також в рамках проєкту, фінансованого Національним фондом досліджень України «Комп'ютерний дизайн, синтез і теплотранспортні властивості кремнієвих наноструктур для енергоефективних застосувань», (реєстраційний номер проєкту №2020.02/0067, 2020-2022 рр.).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи було встановлення механізмів теплового транспорту в напружених напівпровідникових нанонитках на основі кремнію та германію різної геометрії та компонентного складу.

У відповідності до поставленої мети були заплановані такі завдання дослідження:

- Розрахувати коефіцієнти теплопровідності кремнієвих нанониток, що містять оболонку з природного окислу  $\text{SiO}_2$  та встановити особливості фононного транспорту в таких нанонитках типу «ядро-оболонка».

- Дослідити вплив кластеризації германію на теплопровідність нанониток на основі твердого розчину  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  та проаналізувати фононні характеристики і механізми розсіювання теплових коливань при зміні розмірів нанокластерів.

- Встановити механізми теплоперенесення в порожнистих нанонитках на основі кремнію та германію. Дослідити вплив розміру порожнини на величину і температурні залежності коефіцієнта теплопровідності порожнистих  $\text{SiGe}$  нанониток.

- Змодельовати механічну поведінку нанониток на основі кремнію та германію в умовах деформаційного впливу. Встановити залежності механічних властивостей нанониток від компонентного складу, температури, морфології.

- Дослідити особливості фононного транспорту в нанонитках SiGe з різними домінуючими механізмами розсіювання в умовах дії зовнішніх деформацій. Проаналізувати фононні характеристики в нанонитках під деформаційним впливом.

- Встановити роль полів внутрішніх деформацій на тепловий транспорт в неоднорідних кремній-германієвих нанонитках з інтерфейсами. Виокремити деформаційний внесок в теплопровідність нанониток типу «ядро-оболонка».

*Об'єкт дослідження* – механізми впливу полів механічних напружень і деформацій на теплові властивості нанониток на основі кремнію та германію.

*Предмет дослідження* – процеси теплоперенесення в нанонитках на основі кремнію та германію з різною геометрією та компонентним складом.

**Методи дослідження:** нерівноважна молекулярна динаміка (метод Muller-Plathe) та рівноважна молекулярна динаміка (метод Green-Kubo) для розрахунків коефіцієнта теплопровідності; метод динаміки кристалічної решітки.

**Наукова новизна одержаних результатів:** 1) Встановлено механізми впливу шару природного окислу SiO<sub>2</sub> на теплопровідність кремнієвих нанониток. Визначено залежності коефіцієнта теплопровідності від радіусу кристалічного кремнієвого ядра та товщини аморфного шару SiO<sub>2</sub>. Отримані результати пояснено з використанням моделі двоканального теплового транспорту в нанонитках; 2) Вперше методом молекулярної динаміки змодельовано вплив процесів кластеризації германію на теплофізичні властивості нанониток твердого розчину Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>. Виявлено, що теплопровідність нанониток Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> зростає при збільшенні кількості атомів германію в нанокластерах. Доведено, що кластеризація германію в Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> нанонитках зумовлює делокалізацію фононних мод, результатом чого є

зростання коефіцієнта теплопровідності; 3) Вперше проведено молекулярно-динамічний розрахунок теплотранспортних властивостей порожнистих нанониток кремнію. Виявлено, що результатом зростання розмірів порожнини є зменшенні коефіцієнту теплопровідності нанонитки з одночасною трансформацією його температурної залежності. Встановлено, що поява порожнини в нанонитках супроводжується їх структурною трансформацією з утворенням аморфізованих приповерхневих областей, об'ємна частка яких зростає зі збільшенням радіусу порожнини; 4) Досліджено вплив розміру порожнини, компонентного вмісту і температури на механічний відгук нанониток SiGe в процесі одновісної деформації. Встановлено, що зростання розміру порожнини зумовлює перехід від крихкого до в'язкого руйнування нанониток; 5) Встановлено механізми деформаційного впливу на теплопровідність нанониток кремнію та твердого розчину кремній-германій. Доведено, що основними причинами деформаційної зміни коефіцієнта теплопровідності кремнієвих нанониток є зміна швидкості поздовжніх акустичних коливань, часу життя фононів та жорсткості міжатомних зв'язків в матеріалі; 6) Досліджено вплив полів внутрішніх деформацій невідповідності на теплопровідність нанониток типу «ядро-оболонка». Виявлено, що врахування внутрішніх напружень проявляється в зростанні коефіцієнта теплопровідності структури.

**Практичне значення одержаних результатів.** Встановлені в роботі залежності теплотранспортних властивостей SiGe нанониток від морфології, компонентного складу та напруженого стану можуть стати основою при розробці наукового підґрунтя для контрольованого керування величиною теплопровідності наноструктур та їх подальшого використання як базових матеріалів для елементів термоелектрики чи систем теплового менеджменту в сучасній електронній і мікропроцесорній техніці. Практичне значення одержаних результатів визначається комплексним характером проведених досліджень кремній-германієвих нанониток, що можуть бути застосовані для створення матеріалів із регульованим набором теплофізичних параметрів.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертант безпосередньо брав активну участь у всіх етапах наукового дослідження. Автор роботи самостійно виконав підбір та аналіз літературних джерел за тематикою дисертації. Постановка мети та завдань дослідження, вибір об'єктів і методів дослідження було здійснено в рамках спільної роботи з науковим керівником Курилюком В.В. Здобувач особисто здійснював генерацію модельованих в роботі структур, виконував молекулярно-динамічне моделювання теплотранспортних характеристик нанониток на основі кремнію та германію, проводив первинну обробку даних, їх статистичну обробку та аналіз. Автор брав активну участь в обговоренні результатів, написанні та оформленні публікацій за темою роботи. Обговорення отриманих даних та інтерпретація результатів проводились разом із співавторами.

**Апробація матеріалів дисертації.** Результати дисертаційного дослідження доповідались на наукових семінарах кафедри фізики металів Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Крім того, основні результати дисертаційної роботи були представлені на наукових конференціях: «Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020)» (2020, Львів, Україна), IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2021) (2021, Одеса, Україна), «Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2022)» (2022, Львів, Україна).

**Публікації.** За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 6 наукових робіт, з них 4 статті у наукових фахових виданнях, що індексуються базою даних Scopus, та 2 тези доповідей конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатку. Загальний обсяг дисертації становить 136 сторінок. Дисертація містить 3 таблиці, 52 рисунки, бібліографію, яка включає 150 посилань на праці вітчизняних і зарубіжних авторів та 1 додаток.

## РОЗДІЛ І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### *1.1. Процеси теплоперенесення в наноматеріалах як основа для термоелектричного перетворення та теплового менеджменту*

На сьогодні, контрольований тепловий транспорт (тепловий менеджмент) в матеріалах і наноструктурах є домінуючим фактором для ряду сучасних технологій [1-3]. Насамперед, через обмежений ресурс викопного палива та забруднення навколишнього середовища при його видобутку, переробці і використанні, на передній план виступає проблема енергозбереження, що серед іншого пов'язана з утилізацією відпрацьованого тепла. Для таких цілей використовуються термоелектричні елементи, робота яких ґрунтується на ефектах Зеебека, Пельтьє і Томпсона, що здійснюють пряме перетворення теплової енергії в електричну або навпаки. Схему термоелектричного елемента показано на рис. 1.1. При появі градієнту температур між двома контактами елемента, між ними виникає різниця потенціалів, що й використовується для генерації струму.

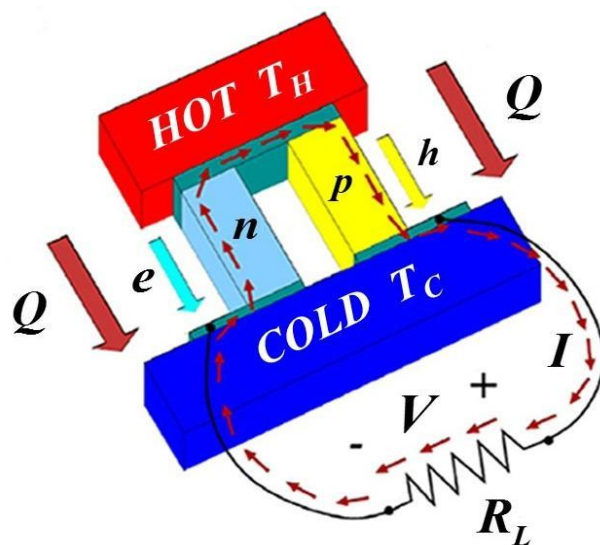


Рис. 1.1. Схему термоелектричного елемента.

Ефективність термоелектричного перетворення визначається величиною термоелектричної добротності [4]

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k}, \quad (1.1)$$

де  $S$  – коефіцієнт Зеебека,  $T$  – робоча або середня температура,  $\sigma$  і  $k$  – відповідно, електро – і теплопровідність робочого матеріалу. Наразі існуючі напівпровідникові термоелектричні елементи характеризуються невисокими значеннями добротності  $ZT$ , що обмежує можливості для їх масштабного виробництва та широкого впровадження [5].

Як випливає зі співвідношення (1.1), одним зі шляхів підвищення енергоефективності термоелектричних модулів є створення робочих напівпровідникових матеріалів, зокрема, наноструктур, з пониженою теплопровідністю  $k$  при збереженні достатньо високої їх електропровідності  $\sigma$  [6]. Оскільки зазначені параметри матеріалу є взаємозалежними, то вирішення описаної задачі вимагає пошуку нових методів і способів для контрольованого впливу на процеси теплового транспорту в напівпровідникових структурах. Одним з перспективних напрямів для підвищення термоелектричної добротності  $ZT$  вважається використання в якості робочого матеріалу напівпровідникових наноструктур, зокрема, нанониток. Такі матеріали володіють достатньо високою електропровідністю і, в той же час, характеризуються нижчою теплопровідністю у порівнянні з об'ємними аналогами за рахунок появи додаткових механізмів розсіювання, зокрема на розвиненій поверхні чи границях поділу.

З іншого боку, керування тепловими процесами є надзвичайно важливим для подальшого прогресу сучасної електроніки та оптотехніки, адже постійне збільшення щільності активних компонентів призводить до значного підвищення теплової потужності [7-8]. У цьому контексті виникає потреба в ефективному відведенні тепла та створенні теплових бар'єрів, що ставить

перед науковцями нові завдання у пошуку вдосконалених матеріалів для таких цілей і методів керування тепловими потоками в них. Безперечно, розробка методів контрольованого теплоперенесення в матеріалах вимагає глибокого розуміння механізмів і процесів теплопередачі.

## ***1.2. Особливості теплового транспорту в напівпровідниках та металах***

*Теплопровідність діелектриків та напівпровідників.* Основним механізмом перенесення тепла напівпровідниках (діелектриках) є коливання кристалічної решітки [4]. Внаслідок наявності ковалентного зв'язку між частинками твердого тіла, коливання решітки взаємодіють між собою обмінюючись кінетичною енергією, що призводить до її розсіювання та появи ангармонічних ефектів. Подібні процеси поширення коливань можна описати з використанням поняття фонону. При дуже низьких температурах коливання атомів можна вважати гармонічними, а фонони розглядаються як ідеальний газ в твердому тілі. Відповідно, при зростанні температури зростає роль ангармонічних ефектів і необхідно враховувати взаємодію між фононами, при якій один фонон може розділятися на два і більше, або утворюватися один фонон з двох. Цей процес називають фонон – фононним розсіюванням і використовується для опису розсіювання нормальних коливань решітки.

Ефективний переріз розсіювання фонона  $\sigma_{ph}$  наближено можна записати як  $\sigma_{ph} = \pi r_{ph}^2$ , де  $r_{ph}$  – ефективний радіус. Тоді довжина вільного пробігу фонона  $\lambda_{ph}$  визначається за співвідношенням [4]:

$$\lambda_{ph} = \frac{1}{n_{ph} \sigma_{ph}} \sim \frac{1}{n_{ph} g^2}, \quad (1.2)$$

де  $n_{ph}$  – концентрація фононів,  $g$  – коефіцієнт ангармонізму коливань. Відповідно, застосовуючи елементи кінетичної теорії газів, для фононної теплопровідності напівпровідників, можна записати:

$$k_{ph} = \frac{v \lambda_{ph} c_V}{3}, \quad (1.3)$$

де  $v$  – швидкість фононів (швидкість поширення звуку в кристалі),  $c_V$  – питома теплоємність кристалу. Підставивши сюди  $\lambda_{ph}$  із (1.2), отримуємо:

$$k_{ph} \sim \frac{c_V v}{n_{ph} g^2}. \quad (1.4)$$

В області високих температур концентрація фононів змінюється як  $n_{ph} \sim T$ , теплоємність згідно із законом Дюлонга-Пті є константою, а швидкість  $v$  практично в усьому діапазоні не залежить від температури. Тому коефіцієнт теплопровідності для напівпровідників при високих  $T$  є обернено пропорційним до абсолютної температури:

$$k_{ph} \sim \frac{c_V v}{T g^2} \sim \frac{1}{T}. \quad (1.5)$$

При температурах нижче дебаєвської  $\theta_D$ , концентрація фононів швидко зменшується зі зниженням  $T$  [10]. Відповідно,  $\lambda_{ph}$  різко зростає і при значеннях  $T \sim \theta_D/20$  досягає величини, порівняної з характерним розміром кристалу, тому подальше зниження температури не призводить до збільшення  $\lambda_{ph}$ . Натомість в цьому діапазоні температур залежність теплопровідності визначається теплоємністю кристалу  $c_V$ , яка при низьких температурах пропорційна  $c_V \sim T^3$ . Отже,

$$k_{ph} \sim T^3. \quad (1.6)$$

На рис. 1.2 показано температурну залежність коефіцієнта теплопровідності кремнію [9], яка експериментально підтверджує співвідношення (1.5) та (1.6). Така залежність  $k_{ph}$  обумовлена дією двох конкуруючих факторів: з одного боку, при зростанні температури збільшується і концентрація фононів  $n_{ph}$ , що призводить до росту  $k_{ph}$ . Водночас, подальше збільшення  $T$ , а отже, і  $n_{ph}$  супроводжується зростанням ймовірності фонон–фононного розсіювання і відповідним зменшенням  $\lambda_{ph}$ , результатом чого є спад теплопровідності  $k_{ph}$ . При невисоких  $T$  значний вплив має перший процес і  $k_{ph}$  зростає з температурою, а при високих  $T$  домінуючим є другий процес і  $k_{ph}$ , пройшовши через максимум, спадає далі з ростом  $T$ .

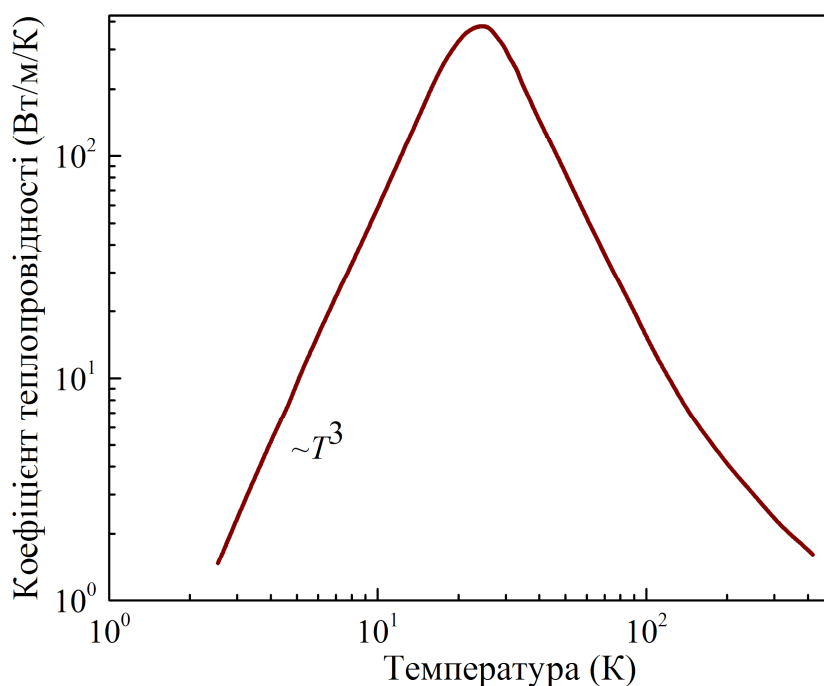


Рис. 1.2. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності монокристалічного Si (адаптовано із роботи [9]).

*Теплопровідність металів.* В металах теплопровідність складається з двох компонентів – фононної  $k_{ph}$  та електронної  $k_e$ :

$$k = k_{ph} + k_e. \quad (1.7)$$

Відомо, що в чистих металах  $k_{ph}$  становить лише кілька відсотків від загальної теплопровідності [11], тому їх теплопровідність майже повністю визначається внеском електронного газу.

Теплопровідність електронного газу можна оцінити користуючись тим же підходом, що й для фононів:

$$k_e = \frac{c_e v_e \lambda_e}{3}, \quad (1.8)$$

де  $c_e$  – теплоємність електронного газу,  $v_e$  – швидкість електронів,  $\lambda_e$  – довжина вільного пробігу електронів. Так само як і частинка звичайного газу, термічно збуджений електрон поглинає енергію порядку  $kT$ , тому поглинута електронним газом енергія:

$$E_e \approx kT \Delta N, \quad (1.9)$$

де  $\Delta N$  – кількість термічно збуджених електронів, які розміщені безпосередньо біля рівня Фермі  $E_F$ :

$$\Delta N \approx N \frac{kT}{2E_F}, \quad (1.10)$$

Відповідно,

$$E_e \approx NkT \frac{kT}{2E_F}. \quad (1.11)$$

Оскільки теплоємність електронного газу за теорією твердого тіла визначається як

$$c_e = \frac{dE_F}{dT} \approx Nk \frac{kT}{E_F} \approx \pi^2 Nk \frac{kT}{2E_F}, \quad (1.12)$$

то для коефіцієнта теплопровідності отримаємо:

$$k_e = \frac{\pi^3}{3} \frac{Nk^2}{m_e n_e} \lambda_e T, \quad (1.13)$$

де  $m_e$  і  $n_e$  – відповідно маса та концентрація електронів.

Для чистих металів при не надто низьких температурах  $\lambda_e$  визначається процесами розсіюванням електронів на фононах, тому за даних умов  $\lambda_e$  буде обернено пропорційною до концентрації фононів  $n_{ph}$ :  $\lambda_e \sim \frac{1}{n_{ph}}$ . Так як при високих температурах  $n_{ph} \sim T$ , то з (1.13) знаходимо, що  $k_e = \text{const}$ , тобто коефіцієнт теплопровідності чистих металів при високих температурах не залежить від температури.

В області низьких температур  $n_{ph} \sim T^3$ , тому довжина вільного пробігу електронів  $\lambda_e \sim \frac{1}{T^3}$ . Підставивши цю пропорційність в (1.13) отримаємо, що  $k_e \sim \frac{1}{T^2}$ . Водночас, при температурах близьких до абсолютного нуля, концентрація фононів стає настільки малою, що електрони здебільшого розсіюються на домішкових атомах, які присутні в будь-якому металі. В

такому разі  $\lambda_e \sim \frac{1}{N_i}$  ( $N_i$  – концентрація домішкових атомів) перестає залежати від температури, а коефіцієнт теплопровідності металу, відповідно до рівняння (1.13), матиме залежність  $k_e \sim T$ . Наведені міркування підтверджуються експериментальною залежністю коефіцієнта теплопровідності міді, показаною на рис. 1.3.

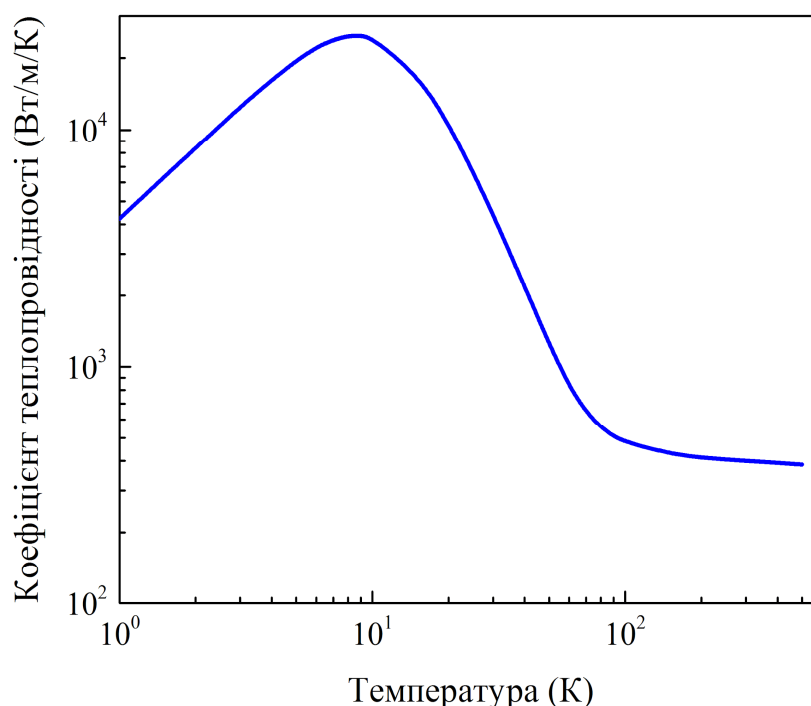


Рис. 1.3. Температурна залежність теплопровідності міді (адаптовано з роботи [12]).

### ***1.3. Теплові властивості напівпровідникових нанониток***

Завдяки розвитку нових методів синтезу та інженерних технологій, на сьогодні існує широкий спектр наноматеріалів, що володіють принципово іншими фізичними властивостями у порівнянні з об'ємними аналогами [13]. Серед них виділяються напівпровідникові нанонитки, які розглядаються як перспективні матеріали для застосувань в компонентах електронної

техніки [14], при виготовленні та вдосконаленні Li-Ion акумуляторів [15], сонячних елементах [16], водневій енергетиці [17], сенсорній техніці [18], термоелектричних системах [19] тощо. Особливої уваги заслуговують нанонитки кремнію, оскільки методи їх синтезу є сумісними з існуючою кремнієвою технологією, що дозволяє створювати структури з різними геометричними параметрами [20].

Теплопровідність нанониток має суттєві відмінності від об'ємних аналогів, завдяки чому вказані структури розглядаються як перспективні матеріали для підвищення термоелектричної добротності чи створення ефективних теплових бар'єрів. Велику роль у процесах фононного транспорту в нанонитках відіграють їхні розміри і стан поверхні [21-23], що стає особливо помітним коли розміри системи стають порівняними з довжиною вільного пробігу фононів. У такому випадку, механізм розсіювання фононів на границях поділу стає домінуючим, а процес теплоперенесення не описується законом Фур'є [24]. Перші експерименти з кремнієвими нанонитками засвідчили, що їх теплопровідність майже в 100 разів менша, ніж для об'ємного Si [25], що сприяє деякому збільшенню термоелектричної добротності для елементів на основі нанониток. Подальші дослідження продемонстрували вплив інших параметрів (розміри, кристалографічна орієнтація, композитний склад і ін.) на процеси теплового транспорту в нанонитках, які можуть бути використані при розробці термоелектричних елементів та систем теплового контролю на їх основі. Нижче будуть розглянуті основні результати таких досліджень.

#### ***1.4. Вплив геометричних параметрів напівпровідникових нанониток на їх теплотранспортні характеристики***

Зі зменшенням розміру (довжини  $L_{NW}$ ) нанониток до величини, що співрозмірна з довжиною вільного пробігу фононів, в теплопровідності таких

структур можуть спостерігатися зміни, нехарактерні для об'ємних зразків. Зокрема, літературні дані для кремнієвих нанониток вказують на неоднозначний характер залежності їх коефіцієнта теплопровідності від довжини. Так, за допомогою молекулярно-динамічних розрахунків було встановлено, що Si нанонитки володіють слабкою залежністю теплопровідності від довжини [26]. Авторами роботи [27] показано, що в Si нанонитках з діаметром 6,5 нм довжина вільного пробігу фононів складає менше 5 нм, що на декілька порядків менше, ніж в об'ємному Si. З іншого боку, Yang та ін. [28] за допомогою методу нерівноважної молекулярної динаміки продемонстрували, що теплопровідність  $k$  для Si нанониток описується залежністю  $k \sim L^\beta$  навіть при довжині нанонитки 1,1 мкм, що є набагато більшою, ніж довжина вільного пробігу фононів в кремнії, і вказує на відхилення від класичного закону Фур'є (рис. 1.4).

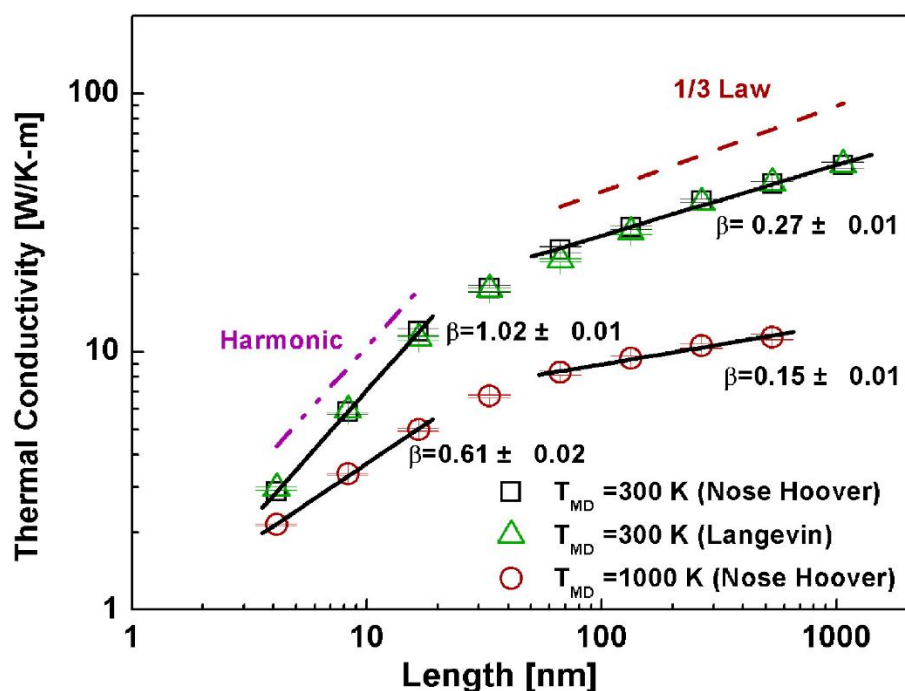


Рис. 1.4. Розрахована методом молекулярної динаміки залежність теплопровідності Si нанониток при кімнатній температурі з різними типами граничних умов (адаптовано з роботи [28]).

В деяких інших дослідженнях спостерігалася сильна залежність теплового транспорту в нанонитках від довжини та його балістичний режим. Зокрема, було виявлено надзвичайно малу ( $\sim 0.04\%$ ) концентрацію низькочастотних фононів (з частотами нижче  $0,3$  ТГц), які дають внесок в теплопровідність SiGe нанониток. Показано, що це призводить до транспортної балістичної відстані понад  $8.3$  мкм для різних типів структури та концентрацій домішок [29]. Додаткові дослідження засвідчили, що в неоднорідних нанонитках з надгратками типу Si/Ge також присутня мікроскопічна балістична теплопровідність [30].

Ефективна теплопровідність в нанонитках є функцією не лише фонон-фононного розсіювання, як в об'ємних матеріалах, але й залежить від розсіювання на границях [31–35]. Зокрема, мала площа поперечного перерізу нанониток призводить до більшого відношення площі поверхні до об'єму структури і відповідного зменшення теплопровідності за рахунок розсіювання фононів на границі поділу [36-37]. Перші дослідження для Si та SiGe нанониток показали, що їх теплопровідність сильно змінюється з діаметром, демонструючи тенденцію до зменшення при зменшенні поперечних розмірів [23,38]. Така залежність спостерігалася й експериментально в Si нанонитках з діаметром від  $40$  до  $120$  нм при температурі до  $700$  К. Подальше збільшення температури та зменшення діаметру проявляється в збільшенні внеску в теплопровідність високочастотних (оптичних) фононів і, відповідно, збільшенні теплопровідності [39]. Разом з тим, для ультратонких нанониток кремнію було виявлено аномальні залежності теплопровідності від діаметру [40-41], що полягали в зростанні коефіцієнта теплопровідності при зменшенні діаметру структури (рис.1.5). Це пояснюється дією двох конкуруючих механізмів: гідродинамічного потоку фононів, який виникає в ультратонких нанонитках внаслідок домінування нормальних  $N$ -процесів фононного розсіювання з одного боку, та розсіювання на границях, яке виникає при появі  $U$ -процесів – з іншого. Мінімальною теплопровідністю володіють нанонитки з діаметром близько  $2$  нм [41].

Також теплопровідність нанониток є чутливою до кристалографічної орієнтації, демонструючи суттєву анізотропію. Експериментально синтезовані Si нанонитки зазвичай мають орієнтацію в напрямках  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  або  $\langle 112 \rangle$  [42]. Згідно атомістичних розрахунків, Si нанонитки орієнтовані вздовж напрямку  $\langle 110 \rangle$  характеризуються теплопровідністю, що на 50%–70% вища, ніж у нанониток з орієнтацією  $\langle 100 \rangle$  і  $\langle 111 \rangle$  [43]. Причина цього полягає в тому, що через анізотропність теплоперенесення в Si нанонитках фонони в нанонитці з напрямком  $\langle 110 \rangle$  мають вищу групову швидкість ніж в інших напрямках [43].

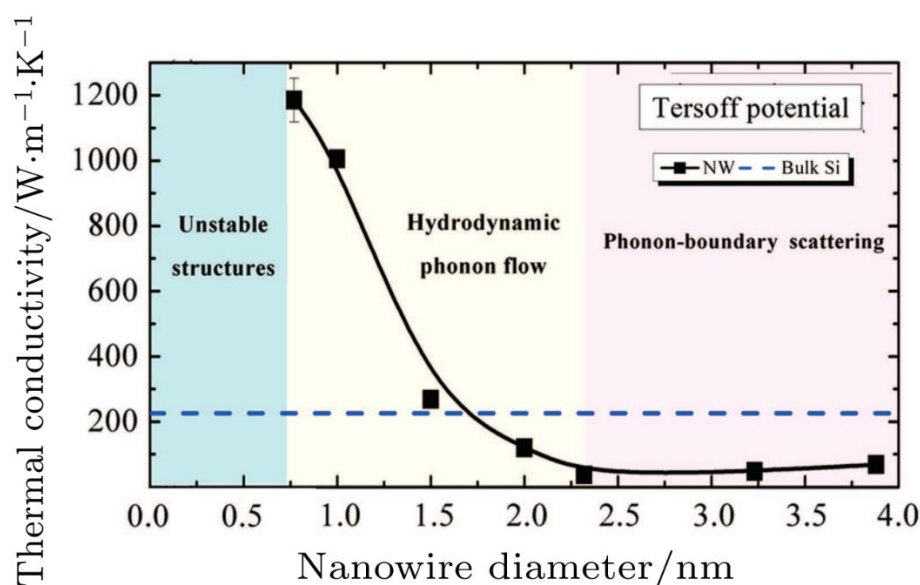


Рис. 1.5. Розрахована методом рівноважної молекулярної динаміки залежність теплопровідності ультратонких Si нанониток від їх діаметру (адаптовано з роботи [41]).

Іншим геометричним параметром, що визначає теплопровідність нанониток є форма поперечного перерізу. Зокрема, на основі молекулярно-динамічних розрахунків було виявлено, що при незмінній площі поперечного перерізу найнижча теплопровідність спостерігається в нанонитках з трикутною формою [44]. Окрім розсіювання фононів на зовнішній поверхні нанониток, для керування тепловим транспортом було запропоновано ввести

додаткове розсіювання на поверхні, шляхом створення малої порожнини в центрі нанонитки [45]. З'ясувалося, що введення такої порожнини площею 1% від площі перерізу нанонитки може призвести до зменшення теплопровідності на 35%. Цей ефект пояснюється більшою локалізацією коливальних мод на внутрішній та зовнішній поверхнях структури.

### ***1.5. Фононний транспорт в SiGe нанонитках на основі твердих розчинів та складних структур***

Численні дослідження показали, що зміна геометрії нанониток та введення додаткового розсіювання фононів на границях поділу є недостатніми чинниками для досягнення теплопровідності, необхідної для використання структур в термоелектричних перетворювачах чи системах контролю теплових потоків. Тому було запропоновано додаткові методи контрольованого тюнінгу теплопровідності нанониток, одними з яких є створення надграток та структур на основі твердих розчинів, зокрема,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  [46, 47]. На основі розрахунків методом молекулярної динаміки було показано, що теплопровідність  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  нанониток сильно залежить від вмісту кремнію (германію) (рис. 1.6) [48]. Коли частка Si складає 50%, теплопровідність виявляється майже на 78% нижчою, ніж в чистому Si. В цьому випадку ефект зменшення теплопровідності загалом спричинений локалізацією фононних мод внаслідок розсіювання на атомах іншого сорту.

З використанням кінетичного рівняння Больцмана, Li та Mingo виявили [49], що наявність домішок може посилювати анізотропію теплопровідності нанониток на основі твердого розчину  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Наприклад, для нанонитки  $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$  з діаметром 100 нм була отримана теплопровідність при кімнатній температурі в напрямку  $\langle 001 \rangle$  на 16% вища, ніж в напрямку  $\langle 111 \rangle$ . При зниженні температури анізотропія теплопровідності сягала 87% при будь-якому вмісті Si та Ge. Така анізотропія зумовлена ефектом

фокусування фононів з великою довжиною вільного пробігу, при якому низькочастотні фонони сфокусовані в напрямку  $\langle 001 \rangle$ , а фонони з проміжною частотою – в напрямку  $\langle 111 \rangle$  [49].

Створення надграток також дозволяє суттєво зменшити теплопровідність нанониток. Зокрема, за допомогою нерівноважної молекулярної динаміки Ну і Poulidakos [50] виявили, що в результаті комбінації розсіювання фононів на поверхні нанониток та інтерфейсах між Si та Ge шарами, значення теплопровідності в Si/Ge надграткових нанонитках на порядок (майже на 92%) є нижчим, ніж в монокристалічних Si нанонитках. Подальше зменшення теплопровідності таких структур було досягнуто варіацією періодів надграток та створенням ієрархічної структури [51].

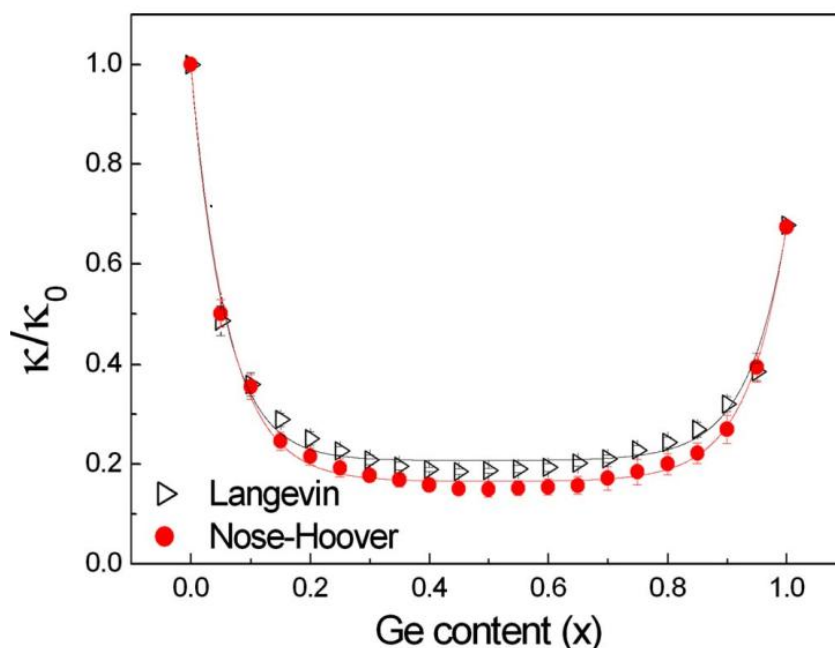


Рис. 1.6. Залежність теплопровідності нанониток  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  від вмісту германію ( $T=300$  К) (адаптовано з роботи [48]).

Одним з прогресивних методів керування теплопровідністю нанониток є варіація типу структури матеріалу. Структурні зміни зумовлюють додаткове розсіювання фононів на границях, розсіювання на дефектах, та локалізацію

фононів, що в свою чергу змінює особливості теплоперенесення в нанонитках. Зокрема, значний науковий інтерес привертають механізми теплоперенесення в нанонитках із гетероструктурою типу «ядро-оболонка», що пояснюється унікальними властивостями розсіювання тепла, які можуть грати значну роль для термоелектричних застосувань [52-54]. Теоретично було показано [55], що осадження тонкого шару Ge на кристалічній Si нанонитці може призвести до зменшення теплопровідності при кімнатній температурі на 75%. Виявлений ефект спричинений затримкою та локалізацією довгохвильових фононних мод на межі поділу Si-Ge та на високочастотних нерозповсюджуваних дифузійних модах. Окрім цього, Chen та ін. [56] виявили цікаву осциляційну поведінку в автокореляційній функції теплового потоку для нанониток типу «ядро-оболонка», яка відсутня у звичайних Si нанонитках. Ця осциляція пов'язана ефектом когерентного резонансу, що, в свою чергу, призводить до локалізації довгохвильових мод і зменшення теплопровідності. В іншій роботі [57] було також виявлено зменшення на 25% теплопровідності нанониток типу «ядро-оболонка», при цьому показано, що існує критична товщина оболонки при якій теплопровідність сягає мінімуму. Отримані дані підтвердилися пізніше експериментальними результатами [58].

Заслужують також на увагу дослідників пористі структури, серед яких пористі плівки та монокристалічні нанонитки, що вже були запропоновані для використання в багатьох приладах починаючи від літій-іонних акумуляторів і закінчуючи сонячними елементами. Пористість структури може зумовлювати спад теплопровідності завдяки суттєвому зменшенню групової швидкості фононів яке, в свою чергу, спричинене фононними когерентними ефектами [59] та сильною локалізацією фононів [60]. Weisse та ін. [61] довели, що в Si нанонитках з діаметром більшим, ніж довжина вільного пробігу фонона, пористість суттєво пригнічує теплопровідність, зокрема, у високопористих Si нанонитках теплопровідність може сягати значення 1 Вт/(м·К). Це пояснюється тим, що наявність пор затримує фонони з великою довжиною вільного пробігу [62].

## ***1.6. Деформаційний вплив на фононний транспорт в напівпровідниках та наноструктурах***

Одним з ефективних інструментів для контрольованого впливу на властивості твердих тіл, зокрема, їх теплопровідність, є деформація. З точки зору фундаментального матеріалознавства, деформацією твердих тіл вважається будь-яке зміщення їх частинок з однієї конфігурації в іншу. Деформації можуть виникати як внаслідок механічної дії зовнішніх сил, так і внутрішньо при синтезі матеріалу. Однак внутрішні деформації зазвичай мають несуттєвий вплив на властивості матеріалу, тоді як зовнішні деформації проявляють помітні ефекти на електротранспортні, теплотранспортні, оптичні або хімічні процеси в твердому тілі [63-67].

На сьогодні сформувався окремий напрямок досліджень під назвою «стрейнтроніка» (від англ. «straintronics»), який фокусується на використанні фізичних явищ в твердих тілах під впливом деформацій для розробки та створення пристроїв наступного покоління для збереження інформації, сенсорів, та технологій енергозбереження [68-70]. Тому методи маніпулювання властивостями матеріалів за допомогою деформації є надзвичайно перспективними для дослідження і прикладних застосувань твердотільних структур в сучасних приладах.

Деформація матеріалу під впливом зовнішніх сил поділяється на два типи: пружна та пластична. Функціонально, пластичні деформації не є корисними для застосувань в приладах, оскільки матеріал в цьому випадку підлягає незворотнім змінам, тоді як при пружній деформації конфігурація частинок завжди повертається до початкового стану. Для зміни властивостей наноструктур використовують поздовжні деформації, деформації кручення, та згину. Одним з найбільш вивчених є деформаційний вплив на електропровідність наноматеріалів [71-75]. Майже у всіх наноматеріалах спостерігається значний зсув енергії дна зони провідності навіть при

невеликих значеннях механічних напружень. Те ж саме стосується змін в електричному опорі наноматеріалів. Ці ефекти можуть бути використані для різноманітних застосувань, зокрема, для маніпуляції енергією зони провідності, лазерної генерації, функціонування транзисторів та поліпшення продуктивності пристроїв у гнучких оптоелектронних системах [76-77].

Поки маніпулювання властивостями наноматеріалів за допомогою деформації демонструє величезний потенціал для сучасних пристроїв, також важливо розширити огляд впливу деформації на об'ємні матеріали. Вивчення впливу деформації надає уявлення про макроскопічну поведінку властивостей матеріалу і відкриває можливості оптимізації їх властивостей в різних застосуваннях. В одному з таких досліджень було вивчено вплив двовісного розтягу на теплопровідність об'ємного InAs [78], де на зразок накладалася сила в двох перпендикулярних один відносно одного напрямках. В цій роботі було встановлено, що теплопровідність InAs може знизитися приблизно на 20% вздовж напрямку площини деформації за рахунок комбінації двох факторів: розсіювання фононів на деформованих площинах та зменшення загальної швидкості акустичних і повздовжніх фононів. В іншій роботі [79] досліджувався вплив двовісного стискання на зразок InSb та було отримано теплопровідність на 30% нижчу, ніж теплопровідність недеформованого зразка. Зростання темпів розсіювання поздовжніх фононів пояснено зсувом частот акустичних фононів до нижчих значень. Цей зсув збільшує фазовий простір для розсіювання та кількість елементів трьохфононного зв'язку, що беруть участь у розсіюванні поздовжніх фононів всередині зони Бріллюена. Підвищення розсіювання акустичних фононів виникає за рахунок збільшення частоти поздовжніх і оптичних фононів, що, в свою чергу, створює додаткові механізми для поглинання та розсіювання акустичних фононів. Такі результати вказують на те, що маніпулюючи структурою решітки за допомогою деформацій розтягу, можна досягти покращення термоелектричної добротності різних напівпровідникових матеріалів, що підвищує їхню придатність для практичних застосувань.

Спостерігаючи вплив деформацій на нанорозмірних масштабах можна виявити унікальні зміни в поведінці властивостей нанокompозитів та надграток, які не проявляються в об'ємних матеріалах. Зокрема, V. Samvedi і V. Tomar [80] дослідили зміни теплопровідності у нанокompозитах та надгратках Si/Ge під впливом деформацій розтягу та стиснення, а також залежність від товщини, розміру наночастинок Ge, зсуву в упорядкуванні наночастинок та орієнтації матриці. Одними з ключових спостережень були великі розбіжності в теплопровідності нанокompозитів і надграток при нульовій деформації та під впливом деформації розтягу і стиснення. Таким результатом сприяв контраст у фононному спектрі та структури ґратки. У нанокompозитах зміна теплопровідності пов'язана з більшою часткою атомів розташованих на границях поділу. Дане дослідження дає уявлення про методи ефективного контролю теплопровідності в наноматеріалах.

Одними з найпопулярніших об'єктів для дослідження впливу деформації на властивості наноматеріалів є наноплівки та графеноподібні матеріали. 2D-матеріали, включаючи графен або інші наноплівки, мають надзвичайні механічні властивості, включаючи високу міцність та гнучкість, з чим і пов'язана їхня популярність в дослідженнях впливу деформації на фізичні властивості [81- 82]. W.-L. Tao та ін. [83] використовуючи розрахунки перших принципів систематично дослідили вплив деформації на різні властивості моношару  $MgI_2$ , зокрема, термодинамічну стійкість, коефіцієнт Зеєбека, коефіцієнт потужності, теплопровідність та термоелектричну добротність. Згідно їхніх результатів можна зробити наступні висновки: 1) збільшення механічного напруження або деформації моношару  $MgI_2$  призводить до поступового зменшення максимальної частоти фононів; 2) внаслідок деформації розтягу коефіцієнт Зеєбека моношару  $MgI_2$  збільшується від 140,86  $\mu V/K$  без деформації до 231,58  $\mu V/K$  при 4% деформації розтягу; 3) коефіцієнт потужності моношару  $MgI_2$  досягає піку при 4% деформації розтягу, що свідчить про оптимальну термоелектричну ефективність у цих умовах; 4) теплопровідність ґратки моношару  $MgI_2$  поступово зменшується зі

збільшенням деформації розтягу; 5) значення термоелектричної добротності  $ZT$  поступово зростає зі збільшенням деформації, досягаючи максимуму 1,39 при 300 K під 9% деформації розтягу. У. Ну та ін. [84] спрямували своє дослідження на вивчення дифузійної теплопровідності багат шарового графену подібного до алмазу шляхом поєднання обчислень з перших принципів і транспортного рівняння Больцмана для фононів. В їхніх результатах повідомляється про залежність, при якій теплопровідність зменшується зі збільшенням деформації. Наприклад, при 5% деформації розтягу теплопровідність при кімнатній температурі становить лише приблизно 50% від значення для зразка без деформації, а при 20% деформації вона зменшується до близько 11%. Крім того, напруження розтягу впливають на гідродинамічність. Наприклад, при 5% нарузі недооцінка за часом релаксації теплопровідності зменшується до 20%.

В той час як вплив деформацій на властивості 2D-матеріалів був широко досліджений, з іншого боку зміна властивостей 1D-матеріалів під впливом деформації досі є відкритою темою для досліджень. 1D-матеріали, такі як нанонитки та нанотрубки, проявляють унікальні електронні, термічні та механічні властивості за рахунок їхньої обмеженої розмірності [85-89]. Розуміння змін в теплотранспортних властивостях цих матеріалів під впливом деформації дає змогу створювати та оптимізувати матеріали для різних застосувань, включаючи термоелектричні пристрої та системи терморегуляції в нанорозмірних масштабах. Для кращого розуміння деформаційної зміни властивостей нанотрубок та нанониток застосовуються методи рівноважної та нерівноважної молекулярної динаміки. Зокрема, Хіаобо Лі та ін. [90] за допомогою моделювання методом рівноважної молекулярної динаміки дослідили вплив механічних напружень на теплопровідність різних низькорозмірних матеріалів, включаючи карбонові нанонитки, одностінні карбонові нанотрубки. Автори показали, що теплопровідність карбонових нанониток зменшується монотонно коли деформація змінюється із стиснення до розтягу (рис. 1.7). Проте, для нанотрубок значення теплопровідності має

максимум при певному значенні деформації. Монотонна поведінка теплопровідності в нанонитках пояснюється монотонним зменшенням групової швидкості фононів певних коливальних мод та зменшенням питомої теплоємності кожної моди. В той же час, при деформації стиснення в нанотрубках виникає механічна нестабільність, яка створює прогинання, що спричиняє збільшення фонон-фононного розсіювання.

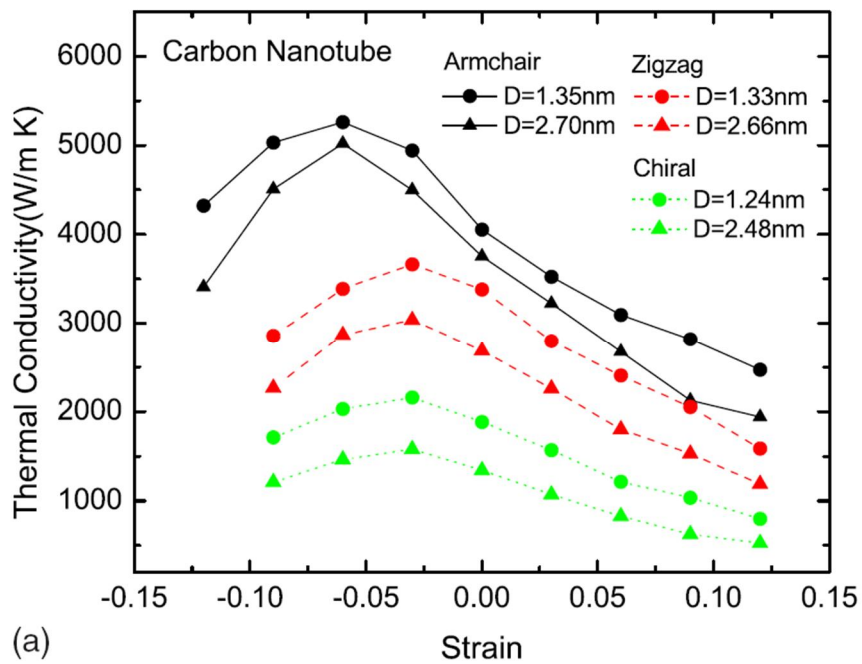


Рис. 1.7. Деформаційний вплив на теплопровідність карбонових нанотрубок та нанониток (адаптовано з роботи [90])

## РОЗДІЛ II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1. Методика генерації модельованих нанониток

В даній роботі досліджувалися кремній-германієві нанонитки декількох різних конфігурацій, що показані на рис. 2.1. Модельованими структурами були: суцільні нанонитки циліндричної форми з довжиною  $L_{NW}$  і радіусом  $R_{NW}$  (рис.2.1, *a*); порожнисті нанонитки, які в центрі містили циліндричну порожнину радіусом  $R_{core}$  (рис.2.1, *b*); нанонитки на основі твердого розчину  $Si_{1-x}Ge_x$  з довжиною  $L_{NW}$  і радіусом  $R_{NW}$  (рис.2.1, *c*); нанонитки типу «ядро-оболонка», які складались із циліндричного ядра з одного матеріалу (Si або Ge), оточеного оболонкою з іншого матеріалу (Ge або Si) (рис.2.1, *d*).

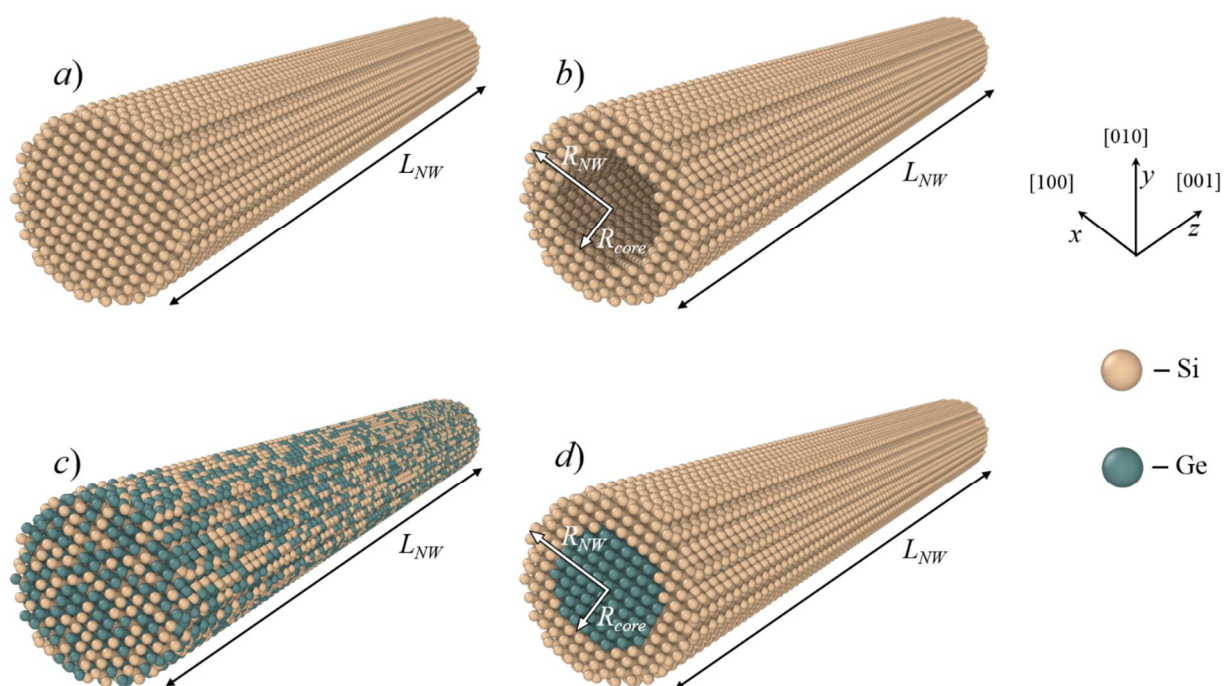


Рис. 2.1. Моделі досліджуваних нанониток: *a*) суцільна циліндрична Si нанонитка; *b*) порожниста Si нанонитка; *c*)  $Si_{1-x}Ge_x$  нанонитка; *d*) нанонитка типу «ядро/оболонка».

Для генерації нанониток використовувався вбудований модуль програмного пакету молекулярної динаміки LAMMPS [91]. У випадку суцільних нанониток створювалася циліндрична область, яка заповнювалася атомами кремнію (германію), розміщеними у вузлах кристалічної решітки типу алмаз з періодом решітки  $a=5,432 \text{ \AA}$  для Si. Радіус нанониток дорівнював  $R_{NW}=5 \cdot a \approx 27 \text{ \AA}$ , а довжина  $L_{NW}$  в різних комп'ютерних експериментах варіювалася в межах від  $50 \cdot a$  до  $120 \cdot a$  (від  $\approx 272 \text{ \AA}$  до  $\approx 652 \text{ \AA}$ ). Відповідно, кількість атомів в структурах становила близько  $2 \cdot 10^4 - 7 \cdot 10^4$ . Вісь досліджуваних нанониток співпадала з кристалографічним напрямком [001].

Для генерації порожнистих нанониток в суцільній структурі створювалася коаксіальна циліндрична область з радіусом  $R_{core}$ . Далі всі атоми, що лежать у вказаній області видалялися, утворюючи порожнину. Радіус порожнини  $R_{core}$  варіювався від 0 (суцільна нанонитка) до  $R_{NW} - a$ , тобто мінімальна товщина стінки такої нанонитки становила один період решітки.

Для створення нанониток на основі твердого розчину  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  початково генерувалася суцільна кремнієва нанонитка. На наступному кроці певна частка  $x$  атомів кремнію у вузлах кристалічної решітки випадковим чином замінювалися на атоми германію. Геометричні параметри цих структур були такими ж, як і для суцільних нанониток.

Нанонитки типу «ядро-оболонка» генерувалися аналогічно до порожнистих структур. Однак, в циліндричній області з радіусом  $R_{core}$  атоми не видалялися, а змінювався їхній тип, тобто атоми кремнію замінювалися на атоми германію чи навпаки. При цьому на початковому етапі параметр кристалічної решітки в ядрі та оболонці був однаковим і дорівнював параметру решітки кремнію. Релаксація напружень, що виникають при такому підході до створення структури, здійснювалася в подальшому при її витримці за постійних тиску і температури. Таким чином утворювалися нанонитки з

різним типом атомів в ядрі нанонитки та її оболонці. Варіюючи радіус ядра змінювалося співвідношення між об'ємами ядра та оболонки атомів.

## **2.2. Методика розрахунку механічних властивостей нанониток**

Дослідження стійкості кремній-германієвих нанониток до зовнішнього механічного навантаження в роботі здійснювалися за допомогою методу молекулярної динаміки шляхом одновісного розтягу наноструктур. На першому етапі виконувалася мінімізація енергії згенерованої нанонитки методом спряженого градієнту. Після цього структура врівноважувалася в умовах  $NVT$ -ансамблю (постійні кількість частинок  $N$ , об'єм системи  $V$  і температура  $T$ ) за допомогою термостату Nosé-Hoover впродовж періоду  $5 \cdot 10^5$  часових кроків, де кожний крок розділений інтервалом 1 фс. Для інтеграції рівнянь руху застосовувався алгоритм Верле. Далі система переводилася в умови  $NPT$ -ансамблю (постійні кількість частинок  $N$ , тиск  $P$  і температура  $T$ ) і витримувалася впродовж ще  $5 \cdot 10^5$  часових кроків для релаксації залишкових напружень в структурах і досягнення рівноваги. На рис. 2.2 показано зміну енергії системи (в розрахунку на один атом) від часу релаксації для декількох досліджуваних нанониток. Якщо з ростом часу енергія системи перестає суттєво змінюватися, таку структуру вважали відрелаксованою і процес врівноваження завершувався.

Після досягнення рівноваги в системі, для моделювання механічної поведінки здійснювалась деформація нанонитки з деякою постійною швидкістю  $d\varepsilon/dt$ . В роботі було використано значення  $d\varepsilon/dt=10^8-10^9 \text{ c}^{-1}$ , що є типовим для молекулярно-динамічних досліджень. Деформація структури реалізувалась шляхом постійної зміни розміру модельованої комірки і переназначенням координат всіх атомів на кожному часовому кроці. Відносна деформація  $\varepsilon$  нанонитки розраховувалася за співвідношенням:

$$\varepsilon = \frac{(L_{NW} - L)}{L_{NW}}, \quad (2.1)$$

де  $L_{NW}$  і  $L$  – це довжина нанонитки до і після розтягу, відповідно. Загальне напруження  $\sigma$  в системі розраховувалося з використанням теореми віріала за формулою:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \left( \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^N U(r^{\alpha\beta}) \frac{\Delta x_i^{\alpha\beta} \Delta x_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right), \quad (2.2)$$

де  $N$  – загальна кількість атомів в структурі,  $r^{\alpha\beta}$  – відстань між атомами  $\alpha$  і  $\beta$ ,  $U$  – потенціальна енергія їх взаємодії,  $V$  – об'єм нанонитки.

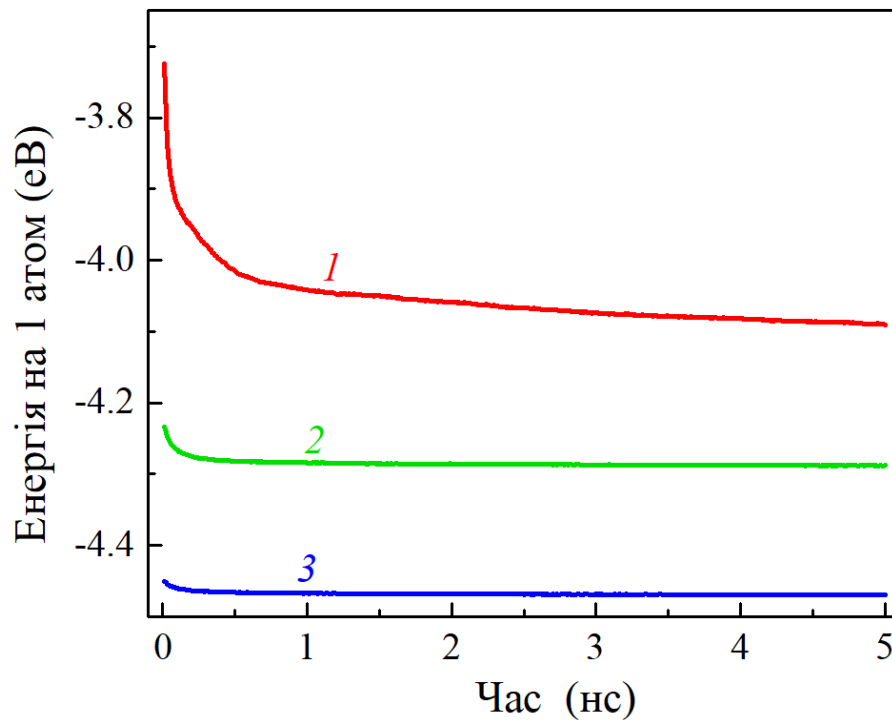


Рис. 2.2. Приклад зміни енергії в розрахунку на один атом при релаксації нанониток різної конфігурації

Всі розрахунки методом молекулярної динаміки в роботі проводилися за допомогою програмного пакету LAMMPS [91]. Візуалізація атомних конфігурацій та частковий аналіз отриманих результатів здійснювався з використанням середовища OVITO [92].

При виконанні молекулярно-динамічних моделювань механічної поведінки нанониток, для опису взаємодії між атомами кремнію і/або германію використовувався потенціал MEAM (Modified Embedded Atom Method). Цей потенціал був випробуваний при дослідженні процесів руйнування [93-95], одновісного розтягу [96], розрахунку пружних та пластичних деформацій в об'ємному Si та кремнієвих нанонитках [97], і показав найкраще узгодження з експериментами. Загальна енергія системи в формалізмі потенціалу MEAM визначається як:

$$U = \sum_i \left\{ F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi_{ij}(r_{ij}) \right\}, \quad (2.3)$$

де  $F$  – енергія занурення,  $\rho$  – електронна густина,  $\varphi$  – потенціал парної взаємодії,  $r_{ij}$  – відстань між атомами з номерами  $i$  та  $j$ . Вказані величини визначаються наступними співвідношеннями:

$$F(\bar{\rho}_i) = AE_c (\bar{\rho}_i / \bar{\rho}_i^0) \ln(\bar{\rho}_i / \bar{\rho}_i^0), \quad (2.4)$$

$$\bar{\rho}_i = \bar{\rho}_i^{(0)} G(\Gamma), \quad (2.5)$$

$$G(\Gamma) = \frac{2}{1 + e^{-\Gamma}}, \quad \Gamma = \sum_{k=1}^3 t_i^{(k)} \left( \frac{\bar{\rho}_i^{(k)}}{\bar{\rho}_i^{(0)}} \right)^2, \quad (2.6)$$

$$(\bar{\rho}_i^{(0)})^2 = \left[ \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(0)} \right]^2, \quad (2.7)$$

$$(\bar{\rho}_i^{(1)})^2 = \sum_{\alpha} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} \rho_j^{a(1)} \right]^2, \quad (2.8)$$

$$(\bar{\rho}_i^{(2)})^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta}}{r_{ij}^2} \rho_j^{a(2)} \right]^2 - \frac{1}{3} \left[ \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(2)} \right]^2, \quad (2.9)$$

$$(\bar{\rho}_i^{(3)})^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} r_{ij}^{\gamma}}{r_{ij}^3} \rho_j^{a(3)} \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\alpha} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} \rho_j^{a(3)} \right]^2, \quad (2.10)$$

$$\rho_i^{a(k)}(r_{ij}) = e^{-\beta_i^{(k)}(r_{ij}/r_e - 1)}, \quad (2.11)$$

$$E^u(r) = -E_c(1 + a^* + d(a^*)^3), \quad (2.12)$$

$$a^* = \alpha(r/r_e - 1), \quad (2.13)$$

$$\alpha = \sqrt{9B\Omega / E_c}. \quad (2.14)$$

Відповідні параметри потенціалу MEAM для кремнію представлені в таблиці 2.1. Аналогічні параметри для Ge наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.1. Параметри потенціалу MEAM для Si [98].

$A$	0.58	$B(\text{dyne/cm}^2)$	$0.99 \cdot 10^{12}$
$r_e(\text{\AA})$	2.35	$E_c(\text{eV})$	4.63
$\beta^{(0)}$	3.55	$t^{(0)}$	1.0
$\beta^{(1)}$	2.57	$t^{(1)}$	1.8
$\beta^{(2)}$	0.0	$t^{(2)}$	5.25
$\beta^{(3)}$	7.5	$t^{(3)}$	-2.61
$C_{\max}$	2.8	$C_{\min}$	1.41

Таблиця 2.2. Параметри потенціалу MEAM для Ge [99].

$A$	0.58	$B(\text{dyne/cm}^2)$	$0.99 \cdot 10^{12}$
$r_e(\text{\AA})$	2.35	$E_c(\text{eV})$	4.63
$\beta^{(0)}$	3.55	$t^{(0)}$	1.0
$\beta^{(1)}$	2.57	$t^{(1)}$	1.8
$\beta^{(2)}$	0.0	$t^{(2)}$	5.25
$\beta^{(3)}$	7.5	$t^{(3)}$	-2.61
$C_{\max}$	2.8	$C_{\min}$	1.41

### ***2.3. Методика розрахунку коефіцієнта теплопровідності нанониток методом нерівноважної молекулярної динаміки***

Розрахунки теплофізичних властивостей досліджуваних нанониток різних конфігурацій виконувалися в роботі переважно з використанням методу нерівноважної молекулярної динаміки. В таких дослідженнях згенерована нанонитка розміщувалася в модельованій комірці в формі прямокутного паралелепіпеда, розміри якого в поперечному напрямку становили  $L_x=L_y=20 \cdot R_{NW}$ , а поздовжній розмір дорівнював довжині нанонитки:  $L_z=L_{NW}$ . На всіх гранях комірки при моделюванні накладалися періодичні граничні умови. Таким чином реалізувалася ситуація ізольованої нанонитки.

На початковому етапі, кожна досліджувана нанонитка проходила стадію релаксації, що включала мінімізацію енергії методом спряженого градієнта, та послідовну витримку в умовах  $NVT$ - та  $NPT$ -ансамблю для усунення залишкових напружень і деформацій, що виникають в структурі через появу великої кількості поверхневих атомів, які мають інше оточення та енергію у порівнянні з атомами в об'ємі нанонитки. Час витримки в  $NVT$ - та  $NPT$ -ансамблях був різним для нанониток різних конфігурацій і варіювався в межах від 500 пс до 1,5 нс.

Далі проводився розрахунок коефіцієнта теплопровідності  $k$  нанонитки вздовж її осі з використанням алгоритму Мюллер-Плата [100]. В рамках цього підходу, коефіцієнт теплопровідності визначається за законом Фур'є:

$$k = -\frac{q_z}{\left(\frac{dT}{dz}\right)}, \quad (2.15)$$

де  $q_z$  – густина теплового потоку вздовж осі  $z$  нанонитки,  $dT/dz$  – градієнт температури в цьому ж напрямку.

Створення теплового потоку в алгоритмі Мюллер-Плата реалізується наступним чином. Спочатку здійснюється розбиття досліджуваної нанонитки вздовж осі  $z$  на тонкі шари, перпендикулярні до цієї осі. Центральний шар називають «гарячим», а один з крайніх (лівий чи правий) – «холодним» (рис. 2.3). В процесі динаміки періодично, через певну кількість часових кроків, визначається атом в «гарячому» шарі, що має мінімальну швидкість (і, відповідно, кінетичну енергію)  $v_h$ . Аналогічно визначається номер атома з «холодного» шару, який характеризується максимальною швидкістю (кінетичною енергією)  $v_c$ . Далі між визначеними атомами відбувається штучний обмін їхніми швидкостями (енергіями).

Періодичне повторення описаних процесів приводить до того, що в «гарячому» шарі середня кінетична енергія атомів буде вищою, а в «холодному» шарі – нижчою, ніж в інших частинах структури. Це еквівалентно появі в структурі теплового потоку  $q_z$  величиною

$$q_z = \frac{1}{2St} \sum_{N_{transfers}} \frac{1}{2} m (v_c^2 - v_h^2), \quad (2.16)$$

де  $t$  – час, впродовж якого відбуваються обміни швидкостями між атомами,  $S$  – площа поперечного перерізу зразка,  $m$  – маса атома. Коефіцієнт «2» в

знаменнику співвідношення (2.16) виникає у зв'язку з тим, що тепловий потік генерується вздовж осі нанонитки у двох напрямках від центрального «гарячого» шару. В розрахунках даної роботи обмін швидкостями між атомами здійснювався один раз на 400-500 часових кроків (в залежності від конфігурації досліджуваної нанонитки). Для обміну кожного разу обиралася одна пара атомів.

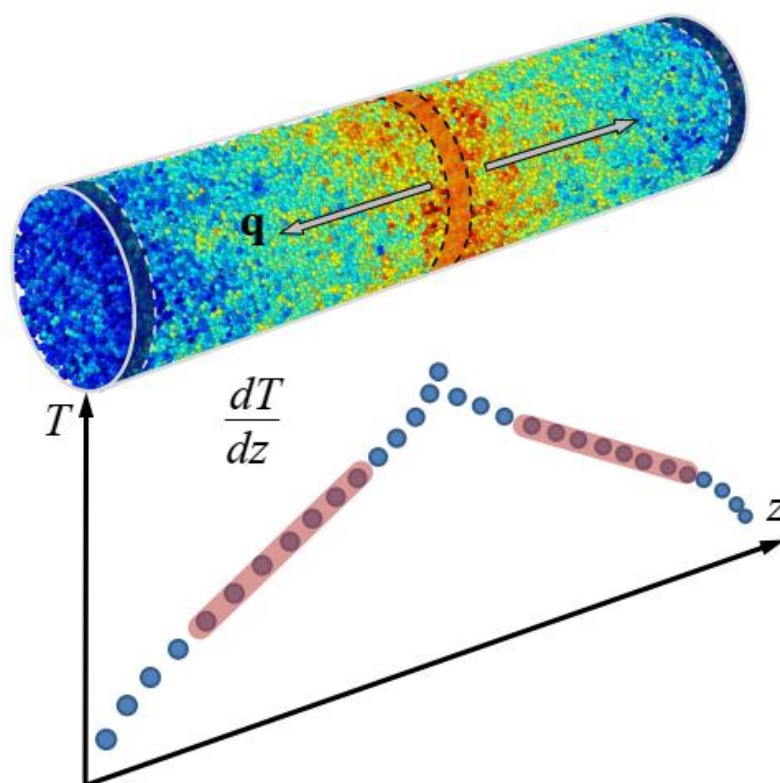


Рис. 2.3. Схема реалізації алгоритму Мюллер-Плата для визначення коефіцієнта теплопровідності нанонитки. В верхній частині пунктиром показано центральний і два крайні шари. Стрілками позначено напрямки теплового потоку  $q_z$  в нанонитці. В нижній частині схематично зображено розподіл температури вздовж нанонитки. На залежності  $T(z)$  виділено лінійні ділянки, з яких визначається градієнт температури

В результаті описаних багатократних обмінів швидкостями, середня кінетична енергія атомів, а, отже, і температура «гарячого» шару буде вищою,

ніж середня температура зразка. Відповідно, температура «холодного» шару виявиться нижчою, ніж її середнє значення по зразку. Оскільки між атомами з сусідніх шарів існує взаємодія, то в інших шарах нанонитки температура матиме деякі проміжні значення. Температуру  $T_i$  кожного  $i$ -го шару можна обчислити за співвідношенням:

$$T_i = \frac{1}{t_{av}} \sum_t \left( \frac{1}{3} N_i k_B \sum_{j=1}^{N_i} M_j v_j^2 \right), \quad (2.17)$$

де  $N_i$  – кількість атомів в  $i$ -му шарі,  $k_B$  – постійна Больцмана,  $t_{av}$  – час усереднення при розрахунку температури.

Розрахунок теплопровідності за алгоритмом Мюллер–Плата передбачає встановлення в структурі деякого стаціонарного теплового потоку. В розрахунках даної роботи для визначення величини теплового потоку аналізувалася часова зміна повної енергії системи  $E(t)$ , лінійна залежність якої має вказувати на появу стаціонарних умов. На рис. 2.4 показано типову залежність  $E(t)$ , отриману при моделюванні теплопровідності кремнієвої суцільної нанонитки при температурі 300 К. Кутовий коефіцієнт цієї залежності, розділений на  $2S$ , дорівнюватиме тепловому потоку  $q_z$  в структурі.

Після встановлення стаціонарного режиму, в структурі з'явиться градієнт температури  $dT/dz$ , для розрахунку якого на залежності  $T(z)$  (рис. 2.3) вибираються лінійні ділянки з метою усунення впливу границь зразка. Як приклад, на рис. 2.5 показано типовий вигляд залежності  $T(z)$ , отриманий в роботі для суцільної Si нанонитки при температурі 300 К. За відомими тепловим потоком  $q_z$  та температурним градієнтом  $dT/dz$  в роботі розраховується коефіцієнт теплопровідності нанонитки відповідно до співвідношення (2.15).

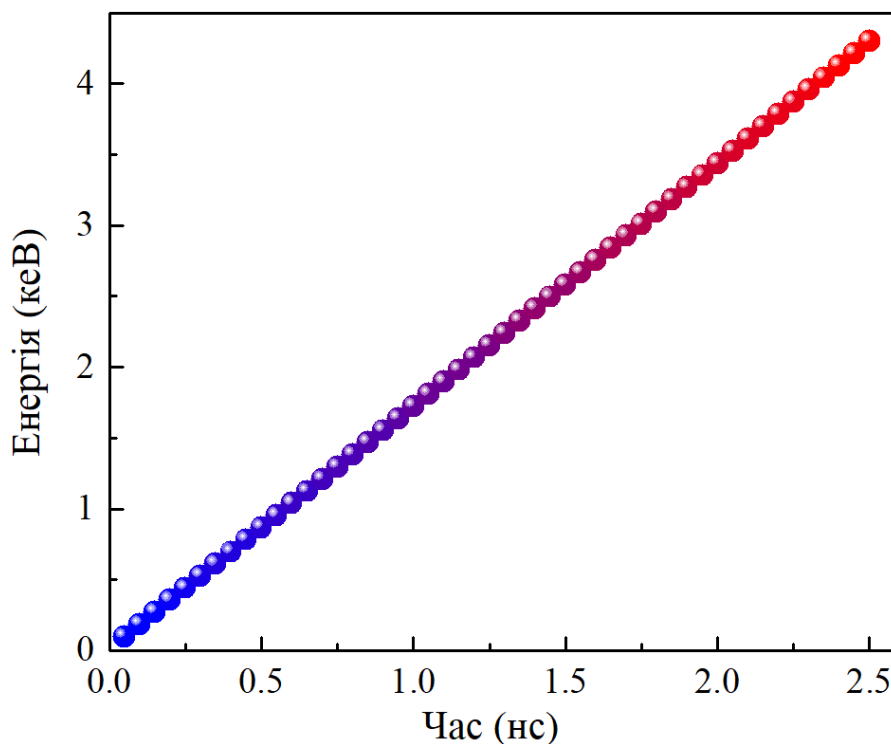


Рис. 2.4. Розрахована в рамках алгоритму Мюллер-Плата часова залежність енергії  $E(t)$ , що передається між «гарячим» та «холодним» шарами під час обміну швидкостями між атомами.

Варто додатково зауважити, що коефіцієнт теплопровідності, розрахований за методом Мюллер-Плата, є чутливим до розміру структури, зокрема, довжини нанонитки [10]:

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k} + \frac{\alpha}{L_c}, \quad (2.18)$$

де  $k_0$  – розрахований коефіцієнт теплопровідності для структури з розміром  $L_c$ ,  $k$  – екстрапольоване значення коефіцієнта теплопровідності для зразка нескінченної довжини ( $L_c \rightarrow \infty$ ),  $\alpha$  – коефіцієнт пропорційності, що не залежить від розміру  $L_c$ . Тому для одержання теплопровідності досліджуваних матеріалів будуються залежності оберненої величини  $1/k_0$  від оберненої довжини  $1/L_c$ , які далі екстраполюються для  $L_c \rightarrow \infty$ . Однак, при вивченні впливу окремих фізичних факторів, включаючи механічні деформації, на

теплотранспортні властивості структур часто обмежуються лише порівнянням значень теплопровідності  $k_0$ , отриманих до та після впливу на матеріал. Подібний підхід був задіяний і в більшості досліджень даної роботи.

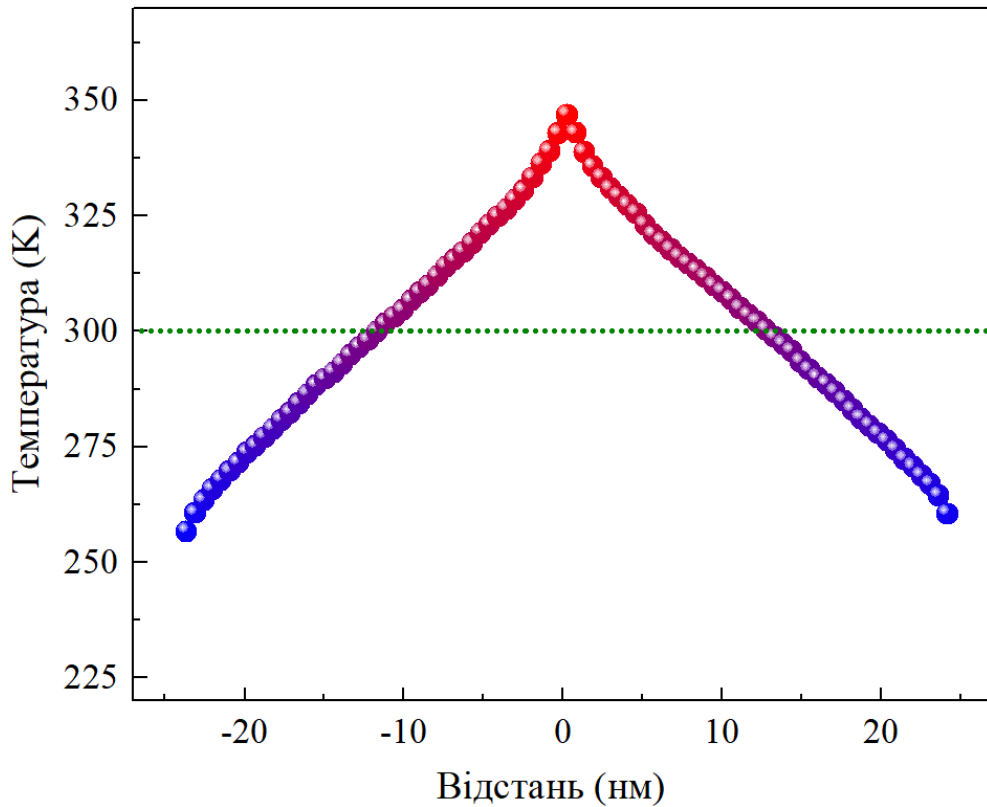


Рис. 2.5. Розрахований розподіл температури  $T(z)$  вздовж осі кремнієвої суцільної нанонитки. Середня температура зразка дорівнює 300 К (пунктирна лінія).

При моделюванні теплотранспортних властивостей кремній-германієвих нанониток для опису міжатомної взаємодії використовувався потенціал Tersoff [101]. В підході Tersoff потенціальна енергія міжатомної взаємодії в системі визначається співвідношенням:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} f_c(r_{ij}) \left[ A_{ij} e^{-\lambda_{ij} r_{ij}} - b_{ij} B_{ij} e^{-\mu_{ij} r_{ij}} \right]. \quad (2.19)$$

Перший та другий доданки в квадратних дужках виразу (2.19) описують відповідно енергію відштовхування та притягання, а функція  $f_c(r_{ij})$  відповідає за обрив потенціалу на великих відстанях від обраного атома та розраховується в наступний спосіб:

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[ \pi \frac{(r_{ij} - R_{ij})}{S_{ij} - R_{ij}} \right], & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij}, \\ 0, & r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad (2.20)$$

В рівняннях (2.19) – (2.20) через  $r_{ij}$  позначено відстань між атомами з номерами  $i$  та  $j$ , а всі константи гетерополярних взаємодій Si-Ge обчислюються за правилами змішування:  $A_{ij}=(A_i \cdot A_j)^{1/2}$ ,  $B_{ij}=(B_i \cdot B_j)^{1/2}$ ,  $R_{ij}=(R_i \cdot R_j)^{1/2}$ ,  $S_{ij}=(S_i \cdot S_j)^{1/2}$ ,  $\mu_{ij}=(\mu_i \cdot \mu_j)^{1/2}$ ,  $\lambda_{ij}=(\lambda_i \cdot \lambda_j)^{1/2}$ .

Доданок, що описує притягання між атомами в формулі (2.19) модулюється функцією вигляду:

$$b_{ij} = \chi_{ij} \left( 1 + \beta_i^{n_i} \zeta_{ij}^{n_i} \right)^{-1/2n_i}. \quad (2.21)$$

Завдяки цьому сила взаємодії кожної пари атомів стає залежною від локального оточення. Функція  $\zeta_{ij}$  враховує кутову залежність сили взаємодії, що має місце в кристалах з ковалентними зв'язками:

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}), \quad (2.22)$$

де

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2}. \quad (2.23)$$

Параметр  $\chi_{ij}$  характеризує міцність гетерополярних зв'язків.

Числові значення коефіцієнтів потенціалу Tersoff для Si та Ge, що використовувалися в розрахунках даної роботи, наведено в табл. 2.3.

Таблиця 2.3. Значення параметрів коефіцієнтів потенціалу Tersoff для системи Si–Ge [102]

Параметр	Матеріал	
	Si	Ge
$A$ , eV	1830.8	1769
$B$ , eV	471.18	218.787
$\lambda$ , Å <sup>-1</sup>	2.4799	2.4451
$\mu$ , Å <sup>-1</sup>	1.7322	1.7047
$\beta$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$9.0166 \cdot 10^{-7}$
$n$	0.78734	0.75627
$c$	$1.0039 \cdot 10^5$	$6.46921 \cdot 10^4$
$d$	16.217	15.652
$h$	-0.59825	-0.43884
$R$ , Å <sup>-1</sup>	2.7	2.8
$S$ , Å <sup>-1</sup>	3.0	3.1

#### ***2.4. Метод рівноважної молекулярної динаміки для розрахунку теплопровідності нанониток***

Окремі розрахунки теплопровідності досліджуваних нанониток в роботі були проведені з використанням методу рівноважної молекулярної динаміки. Метод ґрунтується на формалізмі Гріна-Кубо [103], в рамках якого теплопровідність визначається за співвідношенням:

$$k_{ij} = \frac{1}{Vk_B T^2} \int_0^\infty \langle J_i(0) \cdot J_j(t) \rangle dt, \quad (2.24)$$

де  $V$  – об'єм системи,  $k_B$  – постійна Больцмана,  $T$  – абсолютна температура, а  $\langle J_i(0) \cdot J_j(t) \rangle$  – це автокореляційна функція теплового потоку, який дорівнює:

$$\vec{J}(t) = \frac{1}{V} \left[ \sum_{j=1}^N \vec{v}_j E_j - \sum_{\alpha=1}^2 h_\alpha \sum_{j=1}^{N_\alpha} \vec{v}_{\alpha j} \right] + \frac{1}{V} \left[ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^N \vec{r}_{ij} (\vec{v}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij}) \right]. \quad (2.25)$$

Тут  $\vec{v}_j$  та  $E_j$  – швидкість та енергія  $j$ -ої частинки,  $\vec{r}_{ij}$ ,  $\vec{F}_{ij}$  – відстань та сила взаємодії між  $i$ -ою та  $j$ -ою частинками,  $N$  – загальна кількість частинок в системі,  $N_\alpha$  – кількість частинок сорту  $\alpha$ ,  $h_\alpha$  – середня парціальна ентальпія компонента  $\alpha$ .

На практиці, верхня межа інтегрування дорівнювала деякому значенню  $t_c$ , а крок інтегрування дорівнював часу  $t_s$ , впродовж якого акумулювалися значення автокореляційної функції. В розрахунках система спочатку врівноважувалася аналогічно до того, як це описано в методі нерівноважної динаміки, а розрахунок теплопровідності виконувався в умовах  $NVE$ -ансамблю. При моделюванні використовувалися значення  $t_c=50-100$  нс,  $t_s=10-20$  пс.

Статистична обробка результатів розрахунку коефіцієнта теплопровідності  $k$  методами нерівноважної та рівноважної молекулярної динаміки в роботі виконувалася в наступний спосіб. Для однієї й тієї ж структури при заданій температурі проводилося 3-5 незалежних симуляції з різними розподілами початкових швидкостей. Далі величина теплопровідності нанонитки визначалася як середньоарифметичне значення з отриманих в кожній симуляції коефіцієнтів  $k$ . В кожному випадку проводився розрахунок середньоквадратичної похибки, яка відображалася на графічних

залежностях коефіцієнта теплопровідності. У виняткових випадках, коли тривалість розрахунку була суттєвою і не дозволяла накопичити достатню кількість значень  $k$  для їх статистичної обробки, на графіки наносилися точки, що відповідають одиничним симуляціям.

## **2.5. Методика розрахунку густини коливальних станів та коефіцієнтів участі фононів для аналізу процесів теплоперенесення в нанонитках**

Для проведення аналізу отриманих залежностей коефіцієнта теплопровідності нанониток різної конфігурації, в роботі додатково розраховувалися окремі фононні характеристики, зокрема, густина коливальних станів  $g(\omega)$ , що визначається як кількість коливальних мод в одиничному інтервалі частот. Розрахунок залежності  $g(\omega)$  здійснювався шляхом Фур'є-перетворення автокореляційної функції швидкостей [104]:

$$g(\omega) = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \frac{\langle v_j(t)v_j(0) \rangle}{\langle v_j(0)v_j(0) \rangle} dt, \quad (2.26)$$

де  $v_j(t)$  – компоненти вектора швидкості атома в момент часу  $t$ . Для отримання автокореляційної функції швидкостей в процесі молекулярної динаміки проводився запис швидкостей кожного атома через певні проміжки часу. За цими даними в пакеті LAMMPS виконувалися розрахунки залежності  $g(\omega)$  згідно зі співвідношенням (2.26).

Іншим параметром, що дозволяє проаналізувати поведінку коливальних мод в структурі є коефіцієнт участі фононів  $PR_\lambda$  (phonon participation ratio), що визначається як [105]

$$PR_{\lambda}^{-1} = N \sum_i \left( \sum_{\alpha} \varepsilon_{i\alpha,\lambda}^* \varepsilon_{i\alpha,\lambda} \right)^2, \quad (2.27)$$

де  $N$  – загальна кількість атомів,  $\varepsilon_{i\alpha,\lambda}$  – компонента власного вектора, що відповідає коливальній моді з номером  $\lambda$ , за індексом  $i$  відбувається підсумовування по всіх атомах, а індекс  $\alpha$  відповідає декартовим координатам  $x, y, z$ . Коефіцієнт участі  $PR_{\lambda}$  показує частку атомів, що беруть участь у заданому коливанні  $\lambda$ , а його значення лежить в інтервалі між 1 і  $1/N$ ; тобто  $PR_{\lambda}=1$ , якщо всі атоми коливаються з однаковими амплітудами на даній коливальній моді, тоді як  $PR_{\lambda}=1/N$  для моди, в якій задіяний лише один атом. Прийнято вважати, що коливальні моди з  $PR_{\lambda} \geq 0,5-0,6$  є делокалізованими, тобто такими, що поширюються через структуру і мають ненульовий внесок в фонону теплопровідність матеріалу. З іншого боку, коливальні моди із значенням  $PR_{\lambda} \leq 0,5$  розглядаються як локалізовані.

## **2.6. Методика розрахунку часу релаксації фононів в нанонитках**

Розрахунок часу релаксації фононів виконувався за методикою, запропонованою в роботі [106] з використанням програмного пакету Jazz. Перший етап розрахунку передбачає аналіз нормальних мод, так як розрахунки проводяться для всіх коливальних мод. При низьких температурах, нормальні моди визначаються динамічною матрицею, що отримується з матриці Гессіану потенціальної енергії шляхом чисельного диференціювання сил.

Нехай  $u_{i\alpha}$  – це зміщення атома  $i$  (з масою  $m_i$ ) з положення рівноваги вздовж напрямку  $\alpha$ . Тоді динамічна матриця [107] визначається співвідношенням:

$$D_{i\alpha, j\beta} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 V}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} \quad (2.28)$$

Власні вектори  $D$  матриці відповідають нормальним модам з частотою  $\omega_k$

$$\omega_k^2 \eta_{i\alpha}^{(k)} = \sum_{j\beta} D_{i\alpha, j\beta} \eta_{j\beta}^{(k)} \quad (2.29)$$

Матриця  $Y$ , яка сформована з власних векторів

$$Y_{i\alpha, k} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \eta_{i\alpha}^{(k)}, \quad (2.30)$$

перетворюється з амплітуд нормальних мод до атомарних зміщень:

$$u_{i\alpha} = \sum_{k(\text{osc})} Y_{i\alpha, k} A_k, \quad (2.31)$$

де  $A_k$  - набір амплітуд і осциляцій, і  $u_{i\alpha}$  - набір атомарних зміщень. Тут сума обмежена кількістю осциляторів (окрім вільних мод). Так само, прискорення атома в кожній коливальній моді можна отримати з атомарних сил як

$$\ddot{A}_k = \sum_{i\alpha} \frac{F_{i\alpha}}{m_i} Y_{i\alpha, k}. \quad (2.32)$$

При використанні пакету Jazz, усереднення по ансамблю всіх атомів відбувається згідно канонічної функції розподілу  $\exp(-U/T)$ , де  $U$  – потенціальна енергія системи, а  $T$  – її температура. Центр маси системи залишається незмінним, тому окрім канонічного ансамблю встановлюється додаткове обмеження. Це обмеження дозволяє спростити усереднення, так як існують вільні моди.

Наступним етапом розрахунків є випадкова генерація Монте-Карло в підпросторі амплітуд нормальних мод, без врахування вільних мод. Потім

зміщення, знайдені за формулою (2.31), додаються до положень рівноваги і передаються в LAMMPS, де проходить розрахунок енергії і сил зміненої конфігурації. Для кожної моди розраховуються усереднені значення:

$$\begin{aligned} S_{1,k} &= \langle A_k^2 \rangle \\ S_{2,k} &= \langle A_k \ddot{A}_k \rangle, \\ S_{3,k} &= \langle \ddot{A}_k^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.33)$$

звідки обчислюються моменти для кожної коливальної моди:

$$\begin{aligned} \mu_{2,k} &= \frac{S_{2,k}}{S_{1,k}} \\ \mu_{4,k} &= \frac{S_{3,k}}{S_{1,k}} \\ \gamma_{4,k} &= \frac{S_{3,k} S_{1,k}}{(S_{2,k})^2} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Отримати величину  $S_2$  можна в явному вигляді за допомогою теореми віріала як величину пропорційну до  $T$ . Проте, величина  $\gamma$  збігається з часом усереднення швидше, якщо використати однакову генерацію для всіх трьох сум в рівнянні (2.33), на відміну від використання однакової величини для однієї суми, а усереднені значення для інших двох. Зокрема, якщо обчислити всі три величини  $S$  однаковим способом, то  $\gamma_4 \geq 1$  навіть при низьких температурах де  $\gamma_4$  наближається до 1. Тоді кінцева формула для часу життя мод отримується зі співвідношення (2.29)

$$\tau_k = \frac{1.41}{\sqrt{\mu_{2,k} (\gamma_{4,k} - 1)}} \quad (2.35)$$

## РОЗДІЛ III. ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ НЕОДНОРІДНОСТЕЙ НА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ Si-Ge НАНОНИТОК З РІЗНИМИ ДОМІНУЮЧИМИ МЕХАНІЗМАМИ ФОНОННОГО РОЗСІЮВАННЯ

### *3.1. Тепловий транспорт в кремнієвих нанонитках з аморфною оболонкою окислу SiO<sub>2</sub>*

Завдяки сумісності методів синтезу з існуючою кремнієвою технологією з одного боку, та унікальним фізичним властивостям – з іншого, Si нанонитки неперервно інтегруються в елементи сучасної електроніки, сенсорної та оптоелектронної техніки. Такі одновимірні структури вже слугують основою для новітніх польових транзисторів [14], застосовуються для вдосконалення сонячних елементів [108], ультрачутливих електромеханічних та біологічних сенсорів [109]. Крім того, кремнієві нанонитки мають потенціал для покращення функціональних параметрів світловипромінюючих пристроїв [110], Li-Ion акумуляторів [111] та термоелектричних модулів [112, 25].

Одним з важливих параметрів для практичного використання нанониток Si є величина коефіцієнта теплопровідності, тому контроль теплового транспорту має принципове значення для функціонування пристроїв на їх основі. Серед багатьох способів впливу на теплотранспортні властивості нанониток, що були розглянуті в Розділі I, виділяються методи, які ґрунтуються на зміні геометричних параметрів структури, зокрема, використання структур типу «ядро-оболонка» [113]. Доведено, що створення на поверхні кремнієвої нанонитки тонкої Ge оболонки приводить до зниження коефіцієнта теплопровідності майже на 75% [55]. При заміні кристалічної оболонки на аморфну шляхом аморфізації приповерхневого Si шару ефект зменшення теплопровідності посилюється до 80% [114]. Створення оболонки на поверхні нанонитки зумовлює появу додаткового механізму розсіювання фононів на межі поділу ядро-оболонка. Однак, фізичні механізми подібного

зменшення теплопровідності в нанонитках, зокрема, з аморфними оболонками вивчені далеко не повністю.

З іншого боку, поява аморфної оболонки в нанонитках кремнію відносно легко може бути реалізована в процесі їх синтезу через утворення шару природного окислу  $\text{SiO}_2$  з одночасною можливістю контрольованої варіації його товщини. В даному підрозділі представлені результати досліджень теплових властивостей кремнієвих нанониток з аморфною оболонкою  $\text{SiO}_2$ . Зокрема, вплив товщини оболонки  $\text{SiO}_2$  на величину коефіцієнта теплопровідності нанониток та його температурні залежності.

Розглядалися циліндричні нанонитки, що містили кристалічне кремнієве ядро радіусом  $R_{core}$ , зовні оточене аморфною оболонкою аморфного  $\text{SiO}_2$  товщиною  $d$  (рис. 3.1). На першому етапі побудови модельованої структури генерувалась нанонитка з аморфного діоксиду кремнію. Для цього використовувалась структура кристалічного кварцу  $\alpha\text{-SiO}_2$  тригональної сингонії з параметрами решітки  $a = 4,19 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,40 \text{ \AA}$ .

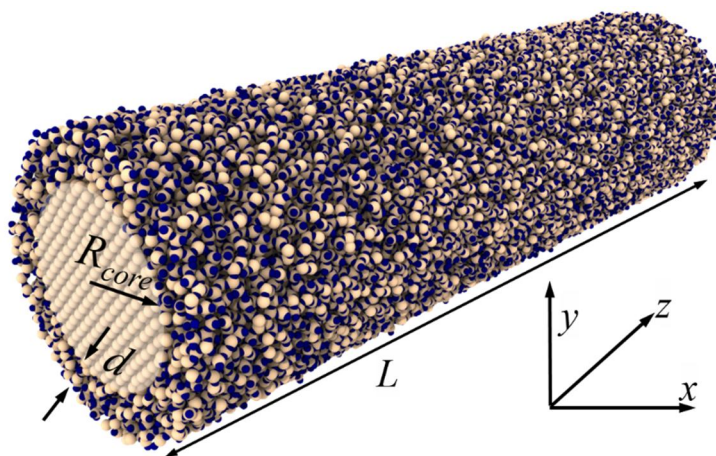


Рис. 3.1. Схема досліджуваної нанонитки  $\text{Si/SiO}_2$  типу «ядро-оболонка». Атоми Si та O зображено світлими і темними кружечками, відповідно.

Початково здійснювалася її аморфізація шляхом витримки системи при температурі  $T=3000 \text{ K}$  з подальшим різким охолодженням (швидкість

охолодження –  $10^{11}$  К/с) до кімнатної температури  $T = 300$  К в умовах термостату Ланжевена. Після охолодження всередині аморфної нанонитки видалялись всі атоми Si та O для утворення циліндричної порожнини радіусом  $R_{core}$ , після чого порожнина заповнювалася атомами Si, розміщеними в вузлах кристалічної решітки. Взаємодія між атомами Si та O в нанонитках описувалась за допомогою емпіричного потенціалу Tersoff. Розрахунок теплопровідності виконувався за алгоритмом Мюллер-Плата відповідно до методики, описаної в Розділі II.

На першій стадії досліджень було розраховано температурні залежності коефіцієнта теплопровідності  $k$  для нанониток Si з аморфною оболонкою SiO<sub>2</sub>. На рис. 3.2 представлено отримано залежності  $k(T)$  для трьох нанониток однакового радіусу  $R=3,5$  нм: а) кристалічної Si-нанонитки без аморфної оболонки; б) кремнієвої нанонитки з SiO<sub>2</sub>-оболонкою товщиною  $d=0,5$  нм та в) повністю аморфної SiO<sub>2</sub>-нанонитки без кристалічного Si ядра. Видно, що в усьому досліджуваному інтервалі температур 300-800 К кристалічна Si нанонитка характеризується найбільшою теплопровідністю, аморфна нанонитка SiO<sub>2</sub> має мінімальне значення  $k$ , тоді як для нанонитки типу «ядро-оболонка» притаманними є проміжні значення коефіцієнта теплопровідності. Зі зростанням температури спостерігається монотонне зменшення коефіцієнта  $k$  для нанониток Si та Si/SiO<sub>2</sub>, а для аморфної нанонитки SiO<sub>2</sub> його величина залишається майже незмінною з ростом температури і становить  $k=1,3$  Вт/(м·К), що є наближеним до теплопровідності об'ємного діоксиду кремнію SiO<sub>2</sub> [115].

Апроксимація отриманих залежностей  $k(T)$  функцією  $k=A \cdot T^b$  показує, що  $k \sim T^{0.4}$  для Si нанонитки,  $k \sim T^{0.2}$  для нанонитки Si з аморфною оболонкою SiO<sub>2</sub> та  $k \sim T^0$  для аморфної SiO<sub>2</sub>-нанонитки. Для пояснення таких особливостей врахуємо, що фононну теплопровідність можна оцінити за співвідношенням:

$$k = \frac{c_{ph} \cdot v_{ph} \cdot \lambda_{ph}}{3}, \quad (3.1)$$

де  $c_{ph}$ ,  $\lambda_{ph}$ ,  $v_{ph}$  – фононна питома теплоємність, швидкість і середня довжина вільного пробігу фононів, відповідно. При достатньо високих температурах, що має місце в дослідженнях роботи, теплоємність  $c_{ph}$  твердих тіл та швидкість фононів можна вважати константами. Тому залежність  $k(T)$  в досліджуваному діапазоні температур визначатиметься температурною залежністю середньої довжини вільного пробігу фононів. В кристалічних нанонитках домінуючим механізмом, що обмежує фононний транспорт при зростанні температури, є процеси фонон-фононного розсіювання, а середня довжина вільного пробігу  $\lambda_{ph}$  фононів при цьому буде обернено пропорційною до їх концентрації  $n_{ph}$ . З іншого боку, оскільки при високих температурах концентрація змінюється як  $n_{ph} \sim T$ , то для монокристалічного Si виконуватиметься залежність  $k \sim T^{-1}$ , що підтверджується експериментально [116].

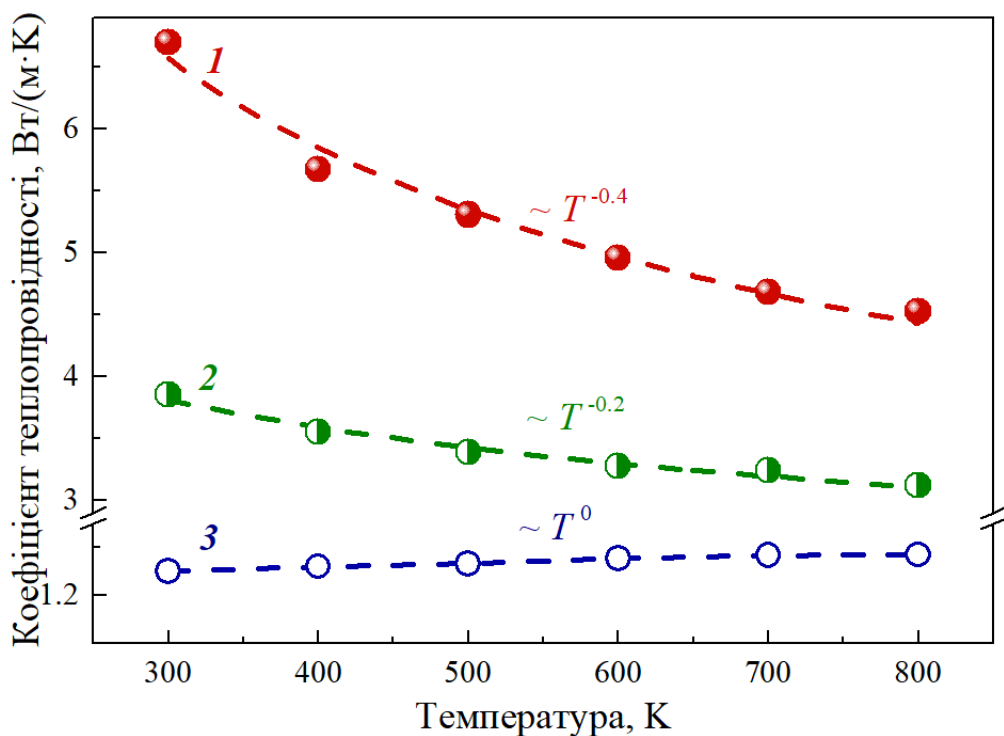


Рис. 3.2. Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності  $k$  для Si (крива 1), Si/SiO<sub>2</sub> (крива 2) та SiO<sub>2</sub> (крива 3) нанониток.

Зі зменшенням характерного розміру системи при переході від нескінченного монокристалу до одновимірної нанонитки, почне проявлятися дія іншого механізму обмеження фононного руху – розсіювання на границях структури. Якщо характерний розмір структури  $L$  стає порівняним із середньою довжиною вільного пробігу фононів, отримаємо пропорційність  $\lambda_{ph} \sim L = const$ , тому  $k \sim T^0$ . Подібна ситуація реалізується, зокрема, в аморфній нанонитці, де теплові коливання обмежуються кількома міжатомними відстанями внаслідок високого ступеня неупорядкованості структури.

З наведених міркувань випливає, що отримана залежність  $k \sim T^{0.4}$  для кремнієвої нанонитки є результатом одночасної дії двох конкуруючих механізмів розсіювання: а) фонон-фононного механізму із залежністю  $k \sim T^{-1}$  та б) розсіювання на поверхні нанонитки, для якого виконується залежність  $k \sim T^0$ . Повільніше зменшення коефіцієнта теплопровідності зі збільшенням  $T$  в нанонитці Si/SiO<sub>2</sub> з аморфною оболонкою можна пояснити такими обставинами. По-перше, нанонитка Si/SiO<sub>2</sub> характеризується меншим радіусом кристалічного ядра порівняно з нанониткою Si, а, відповідно, має менший об'єм теплопровідного матеріалу і більшу питому поверхню, що спричинює вищий темп фононного розсіювання з одночасним зменшенням теплопровідності структури. По-друге, як встановлено в роботі [117], у фононному спектрі гетероструктур Si/SiO<sub>2</sub> містяться нові низькочастотні смуги локалізованих коливань з частотами  $f < 4$  ТГц, які пов'язані з атомами на межі поділу Si/SiO<sub>2</sub>. Випадковий розподіл зазначених коливальних станів на гетеромежі досліджуваної в роботі нанонитки спричинює додаткове розсіювання теплових коливань з відповідним зменшенням їх коефіцієнта теплопровідності.

З метою вивчення впливу товщини  $d$  оксидної оболонки SiO<sub>2</sub> на величину коефіцієнта теплопровідності, в роботі розраховувалися залежності  $k(d/R_{core})$  нанониток Si/SiO<sub>2</sub> з фіксованим радіусом  $R_{core}$  кристалічного Si ядра. На рис. 3.3 показано отримані результати для двох нанониток із  $R_{core} = 1,5$  нм та  $R_{core} = 3$  нм при  $T = 300$  К. Для нанонитки з більшим радіусом кристалічного

ядра характерними є вищі значення коефіцієнта теплопровідності  $k$  у всьому інтервалі значень  $d/R_{core}$ . Цей результат зрозумілий з огляду на те, що нанонитка з меншим радіусом ядра володіє більшою питомою поверхнею, наслідком чого є вищий темп фононного розсіювання на гетеромежі Si/SiO<sub>2</sub>. З ростом товщини  $d$  аморфної оболонки SiO<sub>2</sub> (відповідно, й зростання співвідношення  $d/R_{core}$ ) спостерігається монотонне зменшення коефіцієнта теплопровідності  $k$  досліджуваних нанониток. Зростання співвідношення  $d/R_{core}$  в межах 0,1–0,7 зумовлює зниження теплопровідності для обох нанониток майже в 1,5 рази.

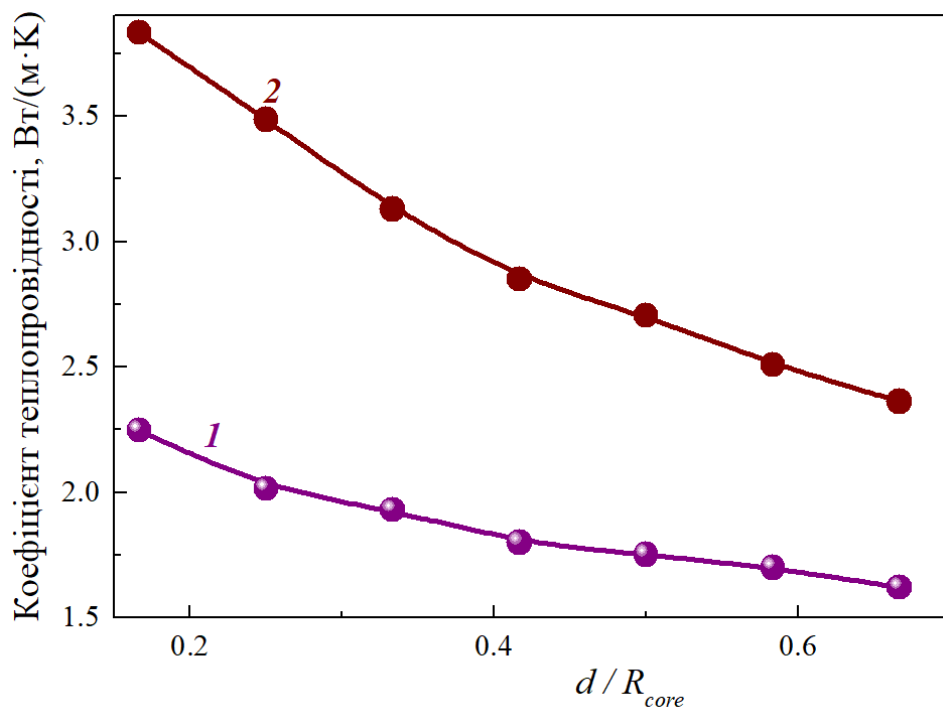


Рис. 3.3. Залежності коефіцієнта теплопровідності нанониток Si/SiO<sub>2</sub> з радіусами кристалічного ядра  $R_{core} = 1,5$  нм (крива 1) та  $R_{core} = 3$  нм (крива 2) від співвідношення  $d/R_{core}$ , розраховані для температури  $T=300$  К.

При поясненні такої поведінки коефіцієнта теплопровідності слід врахувати, що в Si/SiO<sub>2</sub> нанонитках процес теплоперенесення реалізується двома незалежними каналами – кристалічним ядром та аморфною оболонкою. Результуюча теплопровідність структури визначається об'ємною часткою

кожного каналу та величиною його власної теплопровідності і може бути описана за допомогою простого співвідношення [118]:

$$k = \frac{k_{core} \cdot R_{core}^2}{(R_{core} + d)^2} + \frac{k_{shell} \cdot [(R_{core} + d)^2 - R_{core}^2]}{(R_{core} + d)^2}, \quad (3.2)$$

де перший і другий доданки описують відповідно теплопровідність ядра та оболонки, зважену на їхню об'ємну частку в структурі. З наведеного виразу (3.2) випливає, що зростання товщини  $d$  аморфної оболонки при постійному радіусі  $R_{core}$  кристалічного ядра, збільшуватиме об'ємну частку матеріалу з низькою теплопровідністю, що в підсумку й приводить до зменшення сумарної теплопровідності нанонитки.

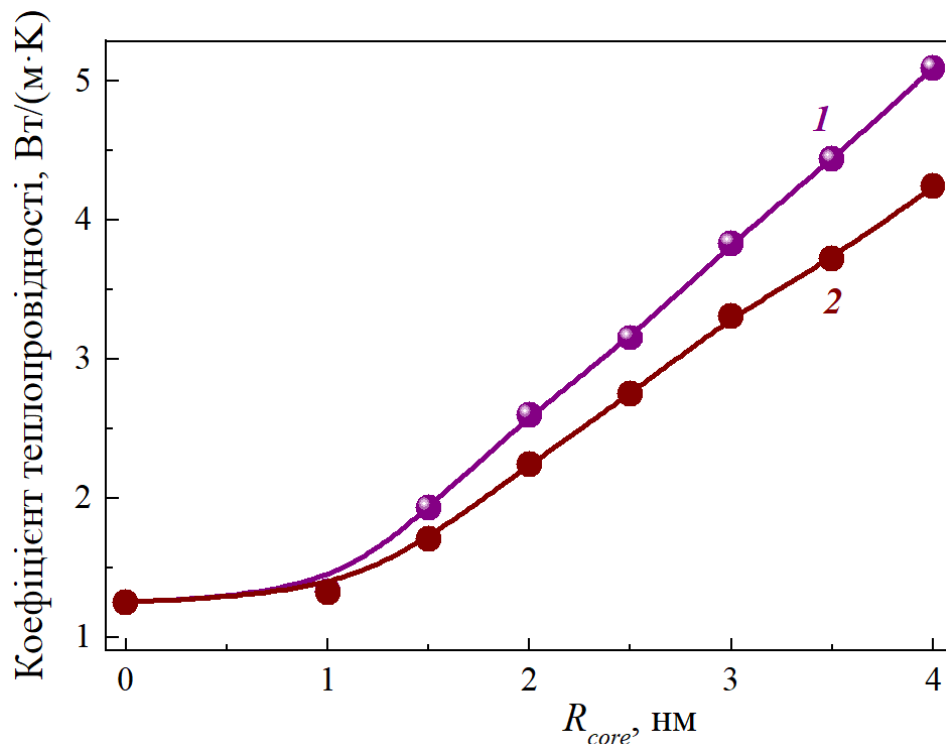


Рис. 3.4. Залежності коефіцієнта теплопровідності Si/SiO<sub>2</sub> нанониток від радіусу  $R_{core}$  кристалічного Si ядра з фіксованою товщиною аморфної оболонки SiO<sub>2</sub>  $d = 0,5$  нм (крива 1) та  $d = 1,0$  нм (крива 2), розраховані для температури  $T=300$  К.

Також аналіз виразу (3.2) в рамках двоканальної моделі теплоперенесення вказує на те, що для фіксованої товщини  $d$  аморфної  $\text{SiO}_2$ -оболонки, результуючий коефіцієнт теплопровідності  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  нанонитки зростатиме зі збільшенням радіусу кристалічного ядра. Цей висновок підтверджується результатами проведених розрахунків, що показані на рис. 3.4 для двох нанониток з фіксованими товщинами  $\text{SiO}_2$ -оболонки:  $d = 0,5$  нм та  $d = 1$  нм. Коефіцієнт теплопровідності аморфної нанонитки  $\text{SiO}_2$  ( $R_{core}=0$ ) приблизно становить  $1,3$  Вт/(м·К) і стрімко збільшується при зростанні частки кристалічного ядра. Зокрема, при збільшенні  $R_{core}$  до 4 нм, величина  $k$  різко зростає до майже  $5$  Вт/(м·К) і  $4$  Вт/(м·К) в нанонитках із  $d = 0,5$  нм та  $d = 1$  нм, відповідно. Отримані результати демонструють можливості контрольованої зміни коефіцієнта теплопровідності нанониток на основі кремнію шляхом варіації товщини оксидної оболонки, що може легко реалізуватися під час технологічного процесу вирощування зазначених структур.

### ***3.2. Роль процесів кластеризації на тепловий транспорт в нанонитках на основі твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$***

Нанонитки на основі твердого розчину  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , де  $x$  – атомна частка германію ( $x=0 - 1$ ), є важливим структурним елементом для наномасштабної електроніки та фотонних систем. Зокрема, такі структури мають перспективи використання при розробці фотодетекторів [119], пристроїв для зберігання енергії [120], високоефективних сонячних батарей [121]. Особливу цінність нанонитки  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  мають для термоелектричних застосувань [122], адже порівняно з нанонитками чистого Si, в експериментах [123,124] і симуляціях [48] виявлено радикальне зниження їх теплопровідності, що є передумовою зростання термоелектричної добротності. Wang та ін. [125] продемонстрували залежність теплопровідності нанониток  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  від діаметру, концентрації

компонент та температури. В роботі [126] повідомлялося, що вплив геометрії поперечного перерізу на теплопровідність нанониток  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  є слабшим, ніж у чистих нанониток Si. Застосовуючи підхід з рівняння Больцмана, Li та Mingo [49] виявили суттєву залежність теплопровідності від кристалографічного напрямку у нанонитках  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

Хоча система Si–Ge в термодинамічній рівновазі утворює неперервну серію твердих розчинів заміщення  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , на сьогодні існують можливості вирощування нанониток SiGe у вигляді комплексних структур, що мають неоднорідний розподіл складу. Було запропоновано ряд методів для синтезу цих нанониток, включаючи хімічне осадження з газової фази [127], метал-каталізований метод зростання [128], комбіновану лазерну абляцію з тепловим випаровуванням [129]. У випадку нанониток твердого розчину  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , було продемонстровано, що неоднорідний розподіл складу може бути отриманий під час термічного окислення [130]. У цьому процесі атоми Ge дифундують і агломеруються у вигляді частинок нанометрового розміру. Серед всіх фізичних властивостей, теплопровідність таких нанониток з неоднорідним розподілом складу є критичною для їхнього застосування в електроніці та термоелектричних пристроях. Незважаючи на те, що останнім часом було опубліковано кілька результатів досліджень теплових властивостей структур системи  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  [131–133], включаючи нанонитки [134,135], фізичні механізми впливу неоднорідностей складу на теплоперенесення у таких нанонитках залишаються невизначеними. У цій частині роботи презентовано результати дослідження теплопровідності нанониток  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з неоднорідним розподілом складу. Особливу увагу приділено вивченню впливу кластеризації Ge на теплопровідність структур.

Для оцінки теплових властивостей нанониток  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з кластерами Ge розглядалися модельні структури, показані на рис. 3.5. На початку створювалася циліндрична нанонитка Si з радіусом  $R=2,7$  нм та довжиною  $L=49$  нм. Далі атоми Si були випадковим чином замінені атомами Ge у рівних співвідношеннях для генерації нанонитки складу  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ . Нарешті,

нанонитки  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  з неоднорідним розподілом складу були створені шляхом перегрупування атомів Ge у нанокластери за допомогою спеціального програмного коду. Такі нанонитки мають в роботі позначення  $\text{Si}+\text{Ge}_n$ , де  $n$  - це кількість атомів Ge у нанокластерах. Для всіх структур SiGe співвідношення атомів Si і Ge зберігалось сталим. Вивчалися нанонитки з кількістю  $n$  атомів Ge у нанокластерах від 10 до 500, як показано на рис. 3.5. Міжатомна взаємодія в системі Si-Ge описувалася за допомогою потенціалу Tersoff, а розрахунки теплопровідності виконувалися методом нерівноважної молекулярної динаміки, що описаний в розділі II.

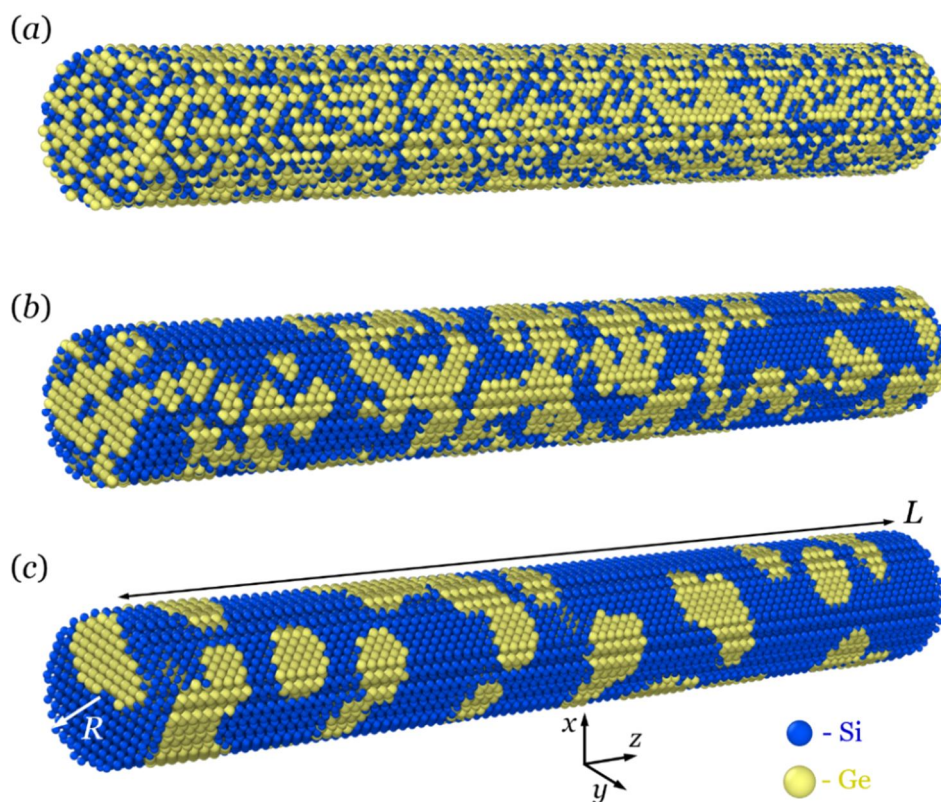


Рис. 3.5. Атомні конфігурації досліджуваних нанониток SiGe: нанонитка з твердого розчину  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  (a); нанонитка  $\text{Si}+\text{Ge}_n$  з кількістю атомів Ge в нанокластерах  $n$ , де  $n=50$  (b) і  $n=500$  (c).

Точність потенціалу Tersoff для прогнозування теплових властивостей нанониток на основі твердого розчину  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  перевірялася шляхом порівняння розрахованої теплопровідності нанониток  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  при кімнатній

температурі з експериментальними даними. На основі результатів нерівноважної молекулярної динаміки було встановлено, що теплопровідність нанонитки  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  при  $T=300\text{ K}$  становить  $2,2\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  і добре узгоджується з експериментальними значеннями  $2 - 4\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ , отриманими різними методами [29, 48, 122].

Далі в роботі оцінювалася теплопровідність  $k$  нанониток  $\text{Si}+\text{Ge}_n$  з нанокластерами Ge при різних температурах. На рис. 3.6 показана температурна залежність теплопровідності модельованих нанониток з різною кількістю  $n$  атомів Ge у нанокластерах. Для порівняння показані також залежності  $k(T)$  чистих Si, Ge та  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  нанониток.

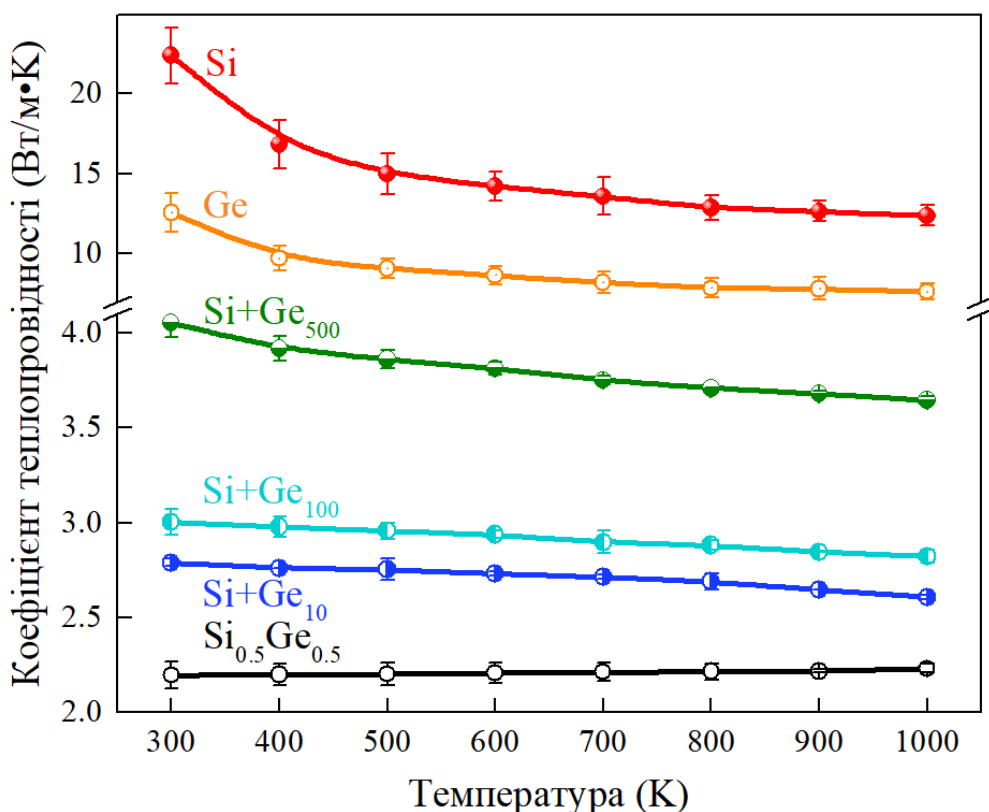


Рис. 3.6. Температурні залежності теплопровідності нанониток  $\text{Si}+\text{Ge}_n$  з кількістю атомів Ge в нанокластерах  $n = 10, n = 100$  і  $n = 500$  у порівнянні з нанонитками з твердого розчину  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  і монокристалічними нанонитками Si та Ge.

Видно, що теплопровідність Si та Ge нанониток монотонно зменшується з температурою. Зокрема, при зміні температури від 300 К до 1000 К, теплопровідність Si нанониток зменшується приблизно на 45%, від 22,4 Вт/м·К до 12,3 Вт/м·К. Подібне зменшення теплопровідності спостерігалось і в попередніх дослідженнях для Si нанониток [50]. З іншого боку, теплопровідність нанониток  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  є значно меншою і залишається сталою на рівні приблизно 2,2 Вт/м·К у всьому діапазоні температур, аналогічно до його об'ємного аналогу [131]. Апроксимація залежності  $k(T)$  степеневою функцією  $k = AT^{-b}$  дає  $b \approx 0,5$  (0,4) для Si (Ge) нанониток та  $b \approx 0$  для нанониток  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ . Ці результати відображають різні характери домінуючих механізмів розсіювання. У контексті чистих Si та Ge нанониток, головною причиною зменшення теплопровідності є співіснування внесків фонон–фонон та поверхневого розсіювання, як описано раніше [50]. У випадку нанониток  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ , вважається, що незалежність теплопровідності від температури походить від локалізованих (таких, що не розповсюджуються в структурі на великі відстані) коливальних мод через локалізацію більшості високочастотних фононів навколо неоднорідностей, пов'язаних з наявністю атомів іншого сорту [48]. Нарешті, теплопровідність  $\text{Si}+\text{Ge}_n$  нанониток повільно зменшується з температурою для невеликої кількості  $n$  атомів Ge в нанокластерах, тоді як ця залежність стає швидшою при зростанні  $n$ . Зокрема, апроксимація залежності  $k(T)$  степеневою функцією  $k = AT^{-b}$  дає  $b \approx 0,05$ ,  $b \approx 0,06$ , та  $b \approx 0,09$  для  $\text{Si}+\text{Ge}_n$  нанониток з  $n$  атомів Ge у нанокластерах, де  $n=10$ ,  $n=100$  та  $n=500$ , відповідно. Ці результати демонструють, що теплопровідність SiGe нанониток може бути чутливою до локальної кластеризації атомів Ge, і що кластеризація Ge призводить до зміни домінуючого механізму розсіювання фононів.

Крім того, кластеризація не лише якісно змінює залежність  $k(T)$ , але і збільшує абсолютні значення теплопровідності нанонитки  $\text{Si}+\text{Ge}_n$  при заданій температурі (рис. 3.7). Наприклад, теплопровідність при  $T=300$  К

збільшується з приблизно 2,2 Вт/(м·К) для  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  нанонитки до приблизно 4,1 Вт/(м·К) для нанонитки  $\text{Si}+\text{Ge}_{500}$ .

Відповідно до проведеного вище аналізу, збільшення розміру нанокластеру Ge в структурах  $\text{Si}+\text{Ge}_n$  має двоякі наслідки для розсіювання фононів. З одного боку, кластери Ge призводять до появи додаткового механізму розсіювання фононів на межі нанонитка/нанокластер, результатом чого є зменшення теплопровідності. З іншого боку, кластеризація Ge зменшує кількість точкових центрів розсіювання, створюючи механізм збільшення теплопровідності порівняно з випадком рівномірного розподілу атомів Ge в матриці Si. Результати, представлені на рис. 3.7, засвідчують, що останній ефект є переважаючим.

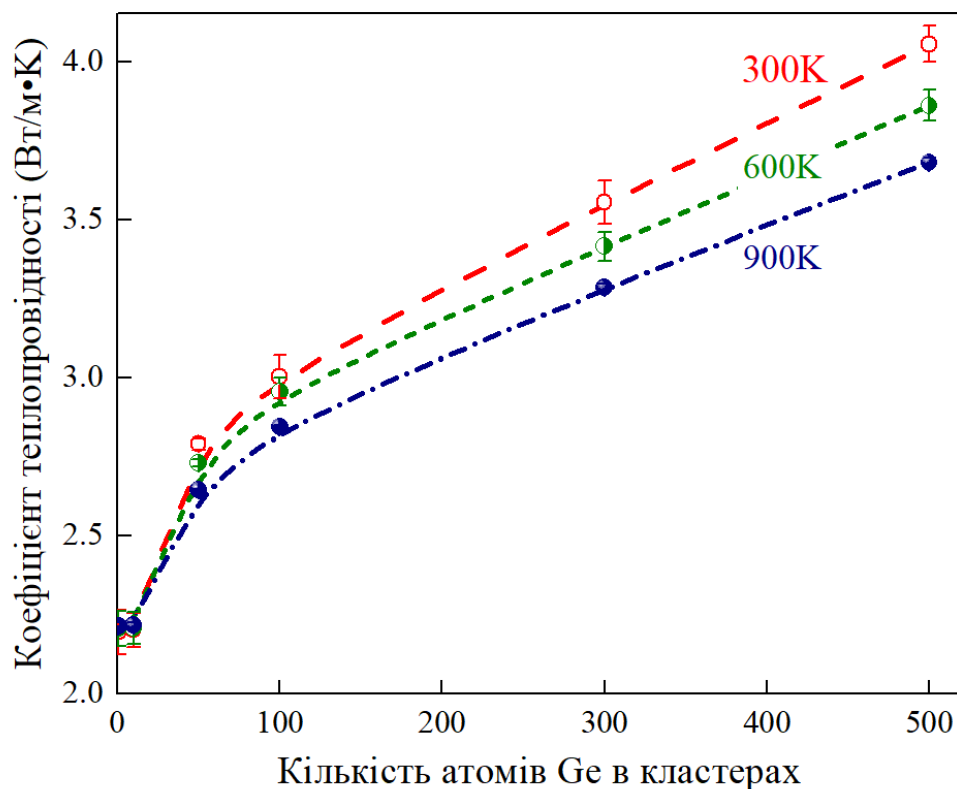


Рис. 3.7. Залежності теплопровідності нанониток  $\text{Si}+\text{Ge}_n$  від кількості атомів Ge в нанокластерах для трьох значень температури:  $T=300\text{K}$ ,  $T=600\text{K}$  та  $T=900\text{K}$ .

Для подальшого аналізу ефекту кластеризації було розраховано густину  $g(\omega)$  коливальних станів нанониток. Як можна побачити з рис. 3.8, загальна форма кривої  $g(\omega)$  для чистих Si та Ge нанониток узгоджується з попередніми теоретичними дослідженнями та стає схожою на густину коливальних станів об'ємного матеріалу [136,137]. У випадку Si (Ge) нанониток, коливальні моди між 5 ТГц та 10,5 ТГц (3,5 ТГц та 6,5 ТГц) можна віднести до поперечних та повздовжніх акустичних мод, тоді як оптичні моди знаходяться приблизно від 12 ТГц (7 ТГц) до 15 ТГц (9 ТГц). Для нанонитки  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ , густина  $g(\omega)$  містить три максимуми: смуги оптичних фононів об'ємного Ge поблизу 9 ТГц, оптичних фононів об'ємного Si поблизу 15 ТГц, та проміжний максимум з частотою приблизно 12,5 ТГц, пов'язаний з коливаннями зв'язків Si–Ge. Крім того, можна бачити широкую смугу поперечних акустичних коливань з частотами 2–6 ТГц.

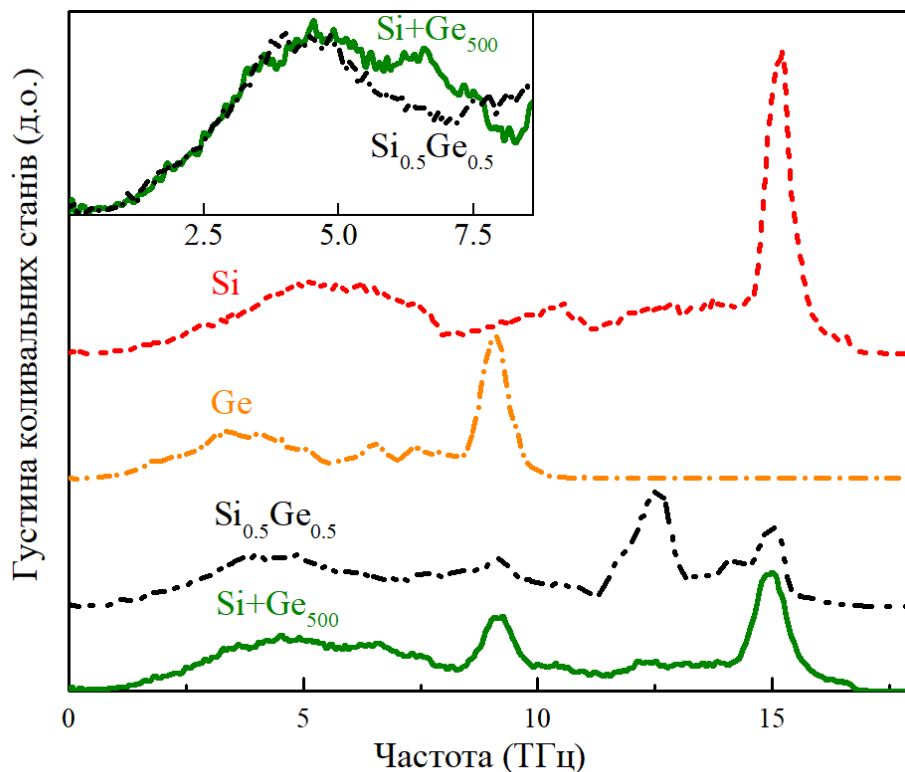


Рис. 3.8. Порівняння густини  $g(\omega)$  коливальних станів для нанониток Si, Ge,  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  та  $\text{Si+Ge}_{500}$ . На вставці показано залежність  $g(\omega)$  в області низьких частот у нанонитках  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  та  $\text{Si+Ge}_{500}$ .

Згідно з рис. 3.8, кластеризація Ge призводить до значного пригнічення смуги коливань Si–Ge і густина коливальних станів нанониток  $\text{Si}+\text{Ge}_n$  містить лише смуги оптичних коливань, що відповідають зв'язкам Si–Si та Ge–Ge. Крім того, рис. 3.8 показує вищу інтенсивність акустичної смуги вище 5,0 ТГц порівняно з нанонитками  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  (вставка на рис. 3.8). Оскільки низькочастотні акустичні коливання переносять тепло більш ефективно, цей ефект може слугувати причиною збільшення теплопровідності структури після кластеризації Ge.

Додатково було проведено аналіз власних коливальних мод різних SiGe нанониток до та після кластеризації з використанням пакету kALDo. Локалізація коливань оцінювалась допомогою коефіцієнта участі фононів  $P_\lambda$  (див. Розділ II). Значення  $P_\lambda$  для кожної коливальної моди в чистих Si нанонитках та нанонитках  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  порівнюються на рис. 3.9.

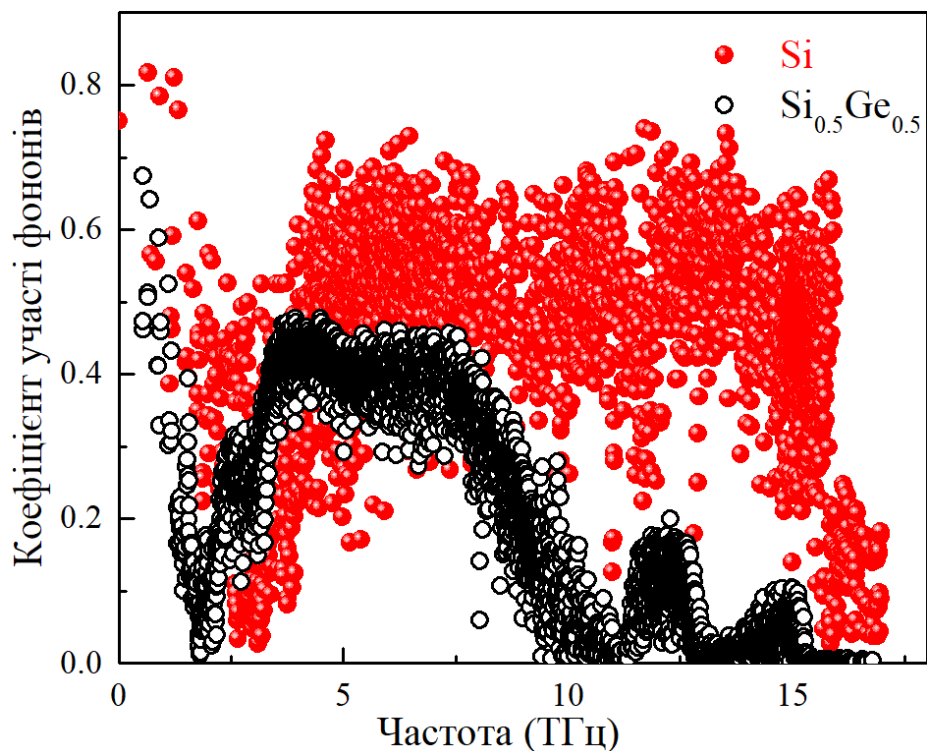


Рис. 3.9. Коефіцієнт участі фононів для нанониток Si та  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ .

Помітно, що для нанониток Si значення  $P_\lambda$  для більшості коливальних мод лежить в межах від  $\approx 0,4$  до  $\approx 0,7$ , вказуючи на делокалізацію таких мод. Ці

результати узгоджуються з розрахунками інших авторів [138]. Однак, ми можемо спостерігати відмінні риси пригнічення теплопереносення в нанонитках  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ , порівняно з Si аналогами, спричинені локалізацією коливальних мод при розсіюванні на атомах іншого сорту. З рис. 3.9 випливає, що для нанониток  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  моди оптичних коливань Ge–Ge, Si–Ge та Si–Si від 10 ТГц до 15 ТГц мають тенденцію до локалізації. Також виявлено, що значення  $P_\lambda$  для акустичних коливань поблизу 3–7 ТГц в  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  нанонитках суттєво зменшується порівняно з Si структурами. В об'ємних кристалах внесок оптичних фононів у теплопровідність є дуже малим, тому вони зазвичай ігноруються. Однак встановлено, що для наноструктур оптичні фонони можуть давати понад 20% теплопровідності при кімнатній температурі [139]. Таким чином, утворення твердого розчину в SiGe нанонитках призводить до помітного локалізаційного ефекту для акустичних та оптичних фононів, що й зумовлює зменшення їх теплопровідності.

В нанонитках  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  з випадковим розподілом атомів Ge більшість значень  $P_\lambda$  не перевищують 0,5, що свідчить про локалізацію цих коливальних мод. Після кластеризації Ge в нанонитках  $\text{Si}+\text{Ge}_n$  спостерігається збільшення коефіцієнту участі як для акустичних, так і для оптичних коливань (рис. 3.10). Більше того, значення  $P_\lambda$  для акустичних коливань у нанонитках  $\text{Si}+\text{Ge}_n$  з кластерами Ge перевищують 0,5, вказуючи на делокалізацію мод. Також спостерігається й збільшення коефіцієнтів участі при зміні кількості атомів Ge у нанокластерах від  $n = 50$  до  $n = 500$ . Тобто, результатом зростання розмірів германієвих кластерів в нанонитках є вищий ступінь делокалізації фононів.

На рис. 3.11 показано середнє значення коефіцієнтів участі всіх коливальних мод в залежності від кількості атомів Ge у нанокластерах. Зі збільшенням кластеризації Ge, середній коефіцієнт участі монотонно зростає, що свідчить про делокалізацію мод через зменшення випадкового розсіювання на точкових джерелах (атомах іншого сорту) і відповідає більшій теплопровідності.

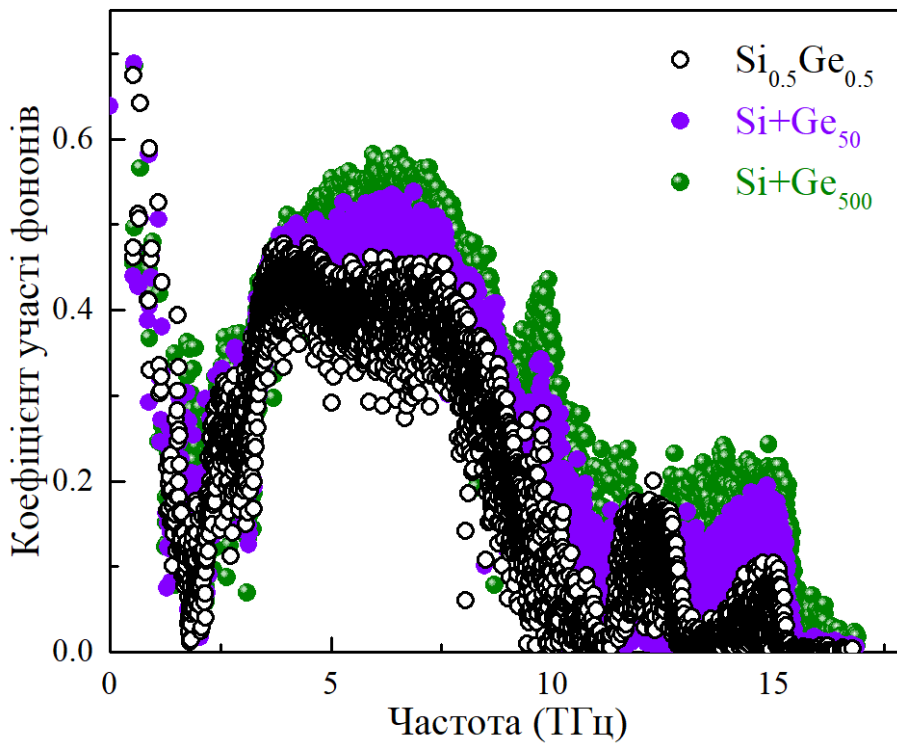


Рис. 3.10. Коефіцієнт участі фононів для нанониток  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  та нанониток з Ge кластерами різного розміру.

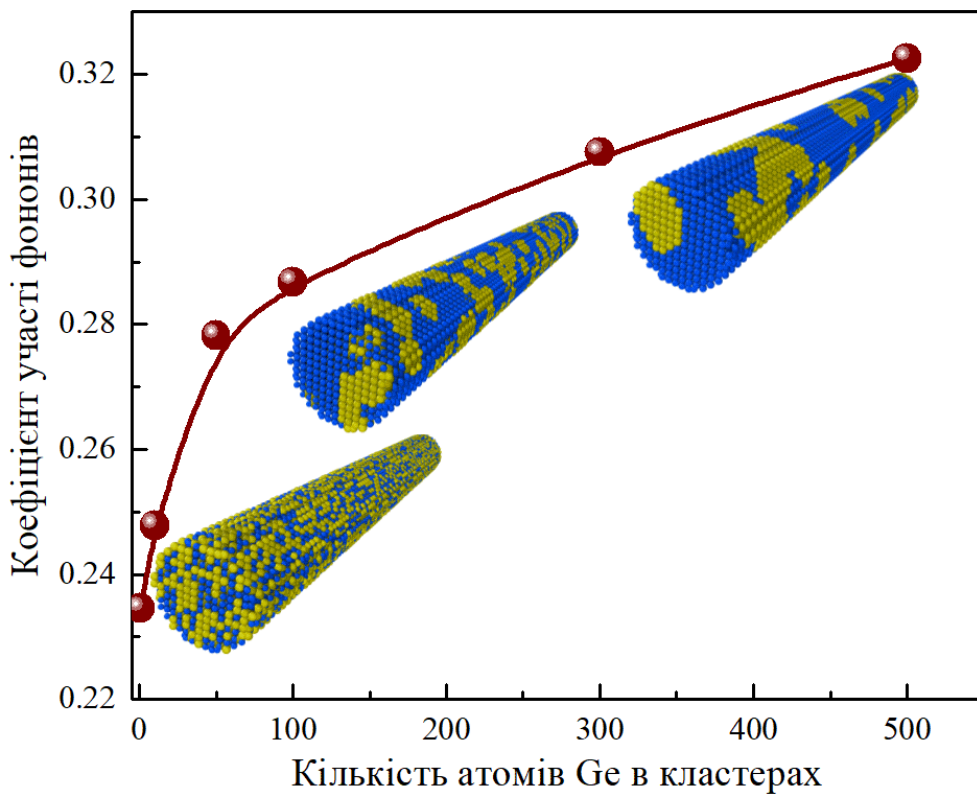


Рис. 3.11. Середній коефіцієнт участі фононів для  $\text{Si}+\text{Ge}_n$  нанониток як функція кількості атомів Ge в нанокластерах.

Отже, наведені в даному розділі результати показують, що збільшення кластеризації Ge призводить до більш вираженої делокалізації фононів у нанонитках  $\text{Si}+\text{Ge}_n$ , наслідком чого є зростання теплопровідності структури. Вигляд залежності середнього коефіцієнту участі від кількості атомів Ge у нанокластерах загалом відповідає змінам у теплопровідності нанониток, показаним на рис 3.7. Таким чином, теплопровідність нанониток SiGe можна регулювати, змінюючи ступінь їх кластеризації.

### ***3.3. Теплопровідність порожнистих нанониток на основі кремнію та германію***

Одним з нещодавно визнаних способів налаштування фізичних властивостей нанониток, включаючи теплопровідність, є порожниста морфологія [140]. Зокрема показано, що введення циліндричної порожнини з різними діаметрами призводить до більшого відношення поверхні до об'єму та, як наслідок, сильного розсіювання фононів на поверхні нанонитки [141]. Порожністі нанонитки розглядаються як перспективні структури для створення наноконденсаторів [142], молекулярних моторів [143], хімічних сенсорів [144] та зберігання водню [145].

Порожністі Si нанонитки значно менше досліджені, ніж монокристалічні аналоги через більш складний процес виготовлення. Можливість існування порожнистих нанониток кремнію була запропонована як теоретично [146], так і експериментально [147]. Синтез таких структур все ще є технологічно складним, але останні повідомлення про виготовлення порожнистих нанониток кремнію за декількома методами показують, що одновимірні наноструктури з порожнистою морфологією є досяжними [147–150]. Зважаючи на те, що порожністі нанонитки відкривають можливості для збільшення питомої поверхні, котра може слугувати джерелом додаткового розсіювання фононів, такі структури потребують дослідження їх

теплотранспортних характеристик з огляду на можливі застосування термоелектричних елементах чи системах теплового менеджменту. На сьогодні теоретичне розуміння та експериментальна база результатів щодо того, як циліндрична порожнина впливає на стабільність і теплові властивості порожнистих нанониток є недостатніми. Тому для часткового заповнення існуючого пробілу, в даному розділі представлено результати досліджень теплового транспорту в порожнистих Si нанонитках.

Моделювалися порожнисті нанонитки круглого поперечного перерізу, атомну конфігурацію яких показано на рис. 3.12. Радіус  $R$  нанониток становив  $R=5a$  ( $a$  – параметр решітки кремнію), довжина  $L=90a$ , а радіус порожнини  $R_C$  варіювався в межах від  $R_C=0$  (суцільна нанонитка) до  $R_C=4a$ . В останньому випадку структура являла собою по суті нанотрубку з товщиною стінки в один період решітки. Об'ємна частка  $\eta$  порожнини зі зміною  $R_C$  визначалася як:

$$\eta = \frac{V_C}{V_{NW}} = \frac{R_C^2}{R^2}, \quad (3.3)$$

де  $V_C$ ,  $V_{NW}$  – об'єми порожнини та нанонитки, відповідно.

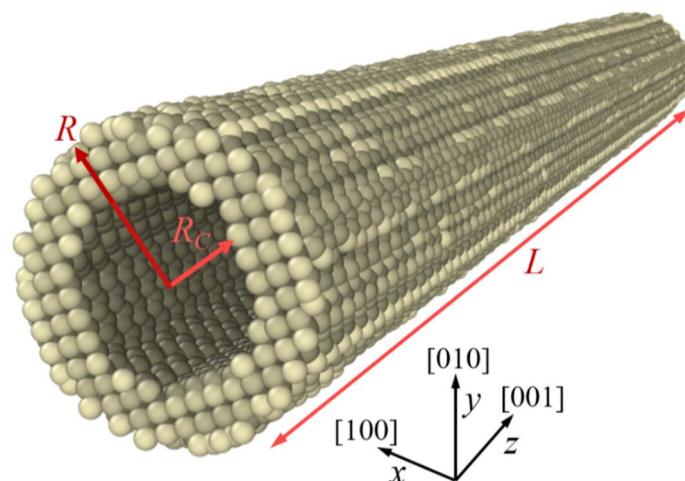


Рис. 3.12. Атомна конфігурація досліджуваних порожнистих нанониток.

В роботі розглядалися два типи порожнистих нанониток: а) кремнієві; б) структури на основі твердого розчину  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ . Розрахунки теплових властивостей порожнистих нанониток виконувалися методом нерівноважної молекулярної динаміки в програмному пакеті LAMMPS; аналіз окремих характеристик здійснювався із залученням пакетів Jazz та OVITO.

На рис. 3.13 представлено результати розрахунків залежностей  $k(T)$  для Si нанониток з різною об'ємною часткою  $\eta$  порожнини. У випадку суцільної нанонитки ( $\eta=0\%$ ) теплопровідність монотонно зменшується із зростанням температури  $T$  в усьому інтервалі  $300\div 1000$  К. Апроксимація залежності  $k(T)$  степеневою функцією вигляду  $k=A\cdot T^{-b}$  дає значення  $b=0,41$ , що вказує на існування двох домінуючих механізмів розсіювання теплових коливань: фонон-фононного із залежністю  $k\sim T^{-1}$  та розсіювання на поверхні нанонитки, для якого  $k\sim T^0$ .

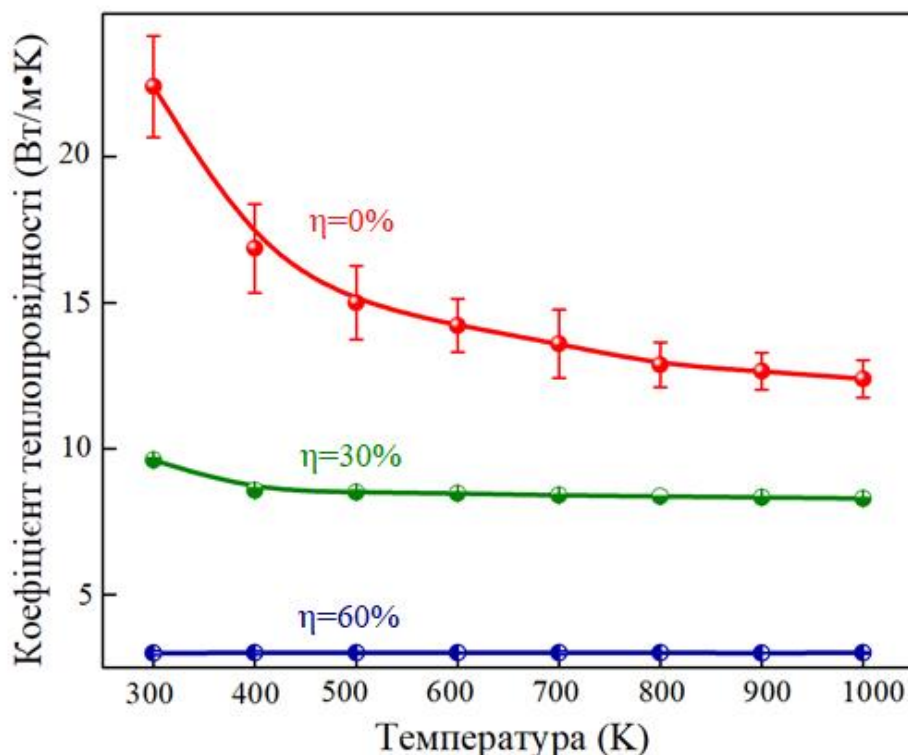


Рис. 3.13. Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності порожнистих кремнієвих нанониток з різними об'ємними частками порожнини  $\eta$ .

При утворенні циліндричної порожнини з невеликою об'ємною часткою, залежність  $k(T)$  зберігає тенденцію до зменшення теплопровідності з температурою. Зокрема, апроксимація кривих  $k(T)$  степеневою функцією  $k=A \cdot T^{-b}$  дає значення коефіцієнта  $b=0,15$  для нанонитки з  $\eta=30\%$ , що можна пояснити збільшенням темпів фононного розсіювання внаслідок зростання площі поверхні нанонитки при появі порожнини.

В нанонитках з великими розмірами порожнини ( $\eta$  понад 50%) спостерігалася інша поведінка температурної залежності коефіцієнта теплопровідності. Насамперед помітним є той факт, що для нанонитки з часткою порожнини  $\eta=60\%$  зростання температури в інтервалі 300-1000 К майже не впливає на величину  $k$ , яку можна вважати константою при даних умовах. Подібна залежність  $k(T)$  є характерною для аморфних твердих тіл і прояв її у випадку порожнистої нанонитки з великою порожниною може свідчити про структурні зміни в матеріалі.

Зі збільшенням розмірів порожнини теплопровідність нанониток при одній і тій же температурі зменшується (рис. 3.14). Наприклад, при кімнатній температурі теплопровідність Si нанонитки спадає майже в 5 разів при зміні об'єму порожнини від  $\eta=0\%$  до  $\eta=90\%$ . При великих об'ємах порожнини теплопровідність структур практично не залежить від температури і складає менше 5 Вт/(м·К). Такі значення коефіцієнта  $k$  є характерними для структур з неупорядкованим розміщенням атомів, що вказує на можливу аморфізацію нанониток з великими порожнинами.

Для подальшого аналізу змін теплопровідності порожнистих нанониток кремнію було проведено розрахунки густини  $g(\omega)$  коливальних станів досліджуваних структур. Відповідні залежності показано на рис. 3.15. В суцільній нанонитці Si проявляються ті ж фононні смуги, що й в об'ємному кремнії: широка смуга поперечних акустичних коливань з максимумом поблизу 5 ТГц, смуга поздовжніх акустичних коливань поблизу 10 ТГц та

смуги поздовжніх і поперечних оптичних коливань з максимумами поблизу 12 і 15 ТГц, відповідно.

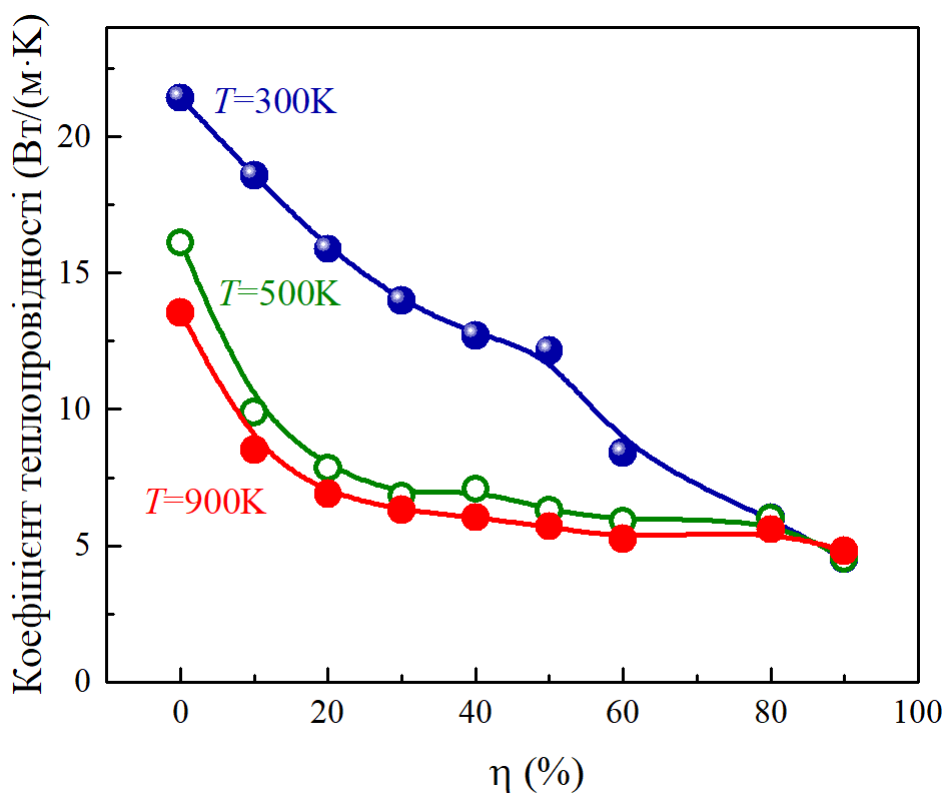


Рис. 3.14. Залежності коефіцієнта теплопровідності  $k$  нанониток Si від об'ємної частки порожнини  $\eta$  при різних температурах.

З появою порожнини відбуваються помітні зміни в фононному спектрі: при збільшенні її об'ємної частки суттєво зменшується інтенсивність смуги поздовжніх акустичних фононів. Водночас з'являються й нові коливальні моди в низькочастотній області спектру. Також помітно, що смуга поперечних акустичних фононів зазнає зсуву в бік менших частот, тобто має місце ефект «пом'якшення» зазначених коливальних мод. Результатом описаного ефекту є зменшення швидкості поширення коливань, в результаті чого теплопровідність набуває менших значень.

Додатково, причини виявлених трансформацій фононного спектру нанониток встановлювалися шляхом аналізу часу життя  $\tau_{ph}$  коливальних мод в досліджуваних структурах. На рис. 3.16 та рис.3.17 показано розраховані

часи життя фононів в об'ємному Si, суцільній нанонитці кремнію (рис.3.16) та нанонитках з порожнинами різного розміру (рис.3.17). В кремнієвих нанонитках час життя  $\tau_{ph}$  фононів зменшується для всього інтервалу дозволених частот порівняно з об'ємним матеріалом, причому максимальне ослаблення  $\tau_{ph}$  відбувається для поперечних акустичних мод. Ця зміна фононного часу життя є наслідком різкого збільшення питомої поверхні нанониток у порівнянні з об'ємним Si.

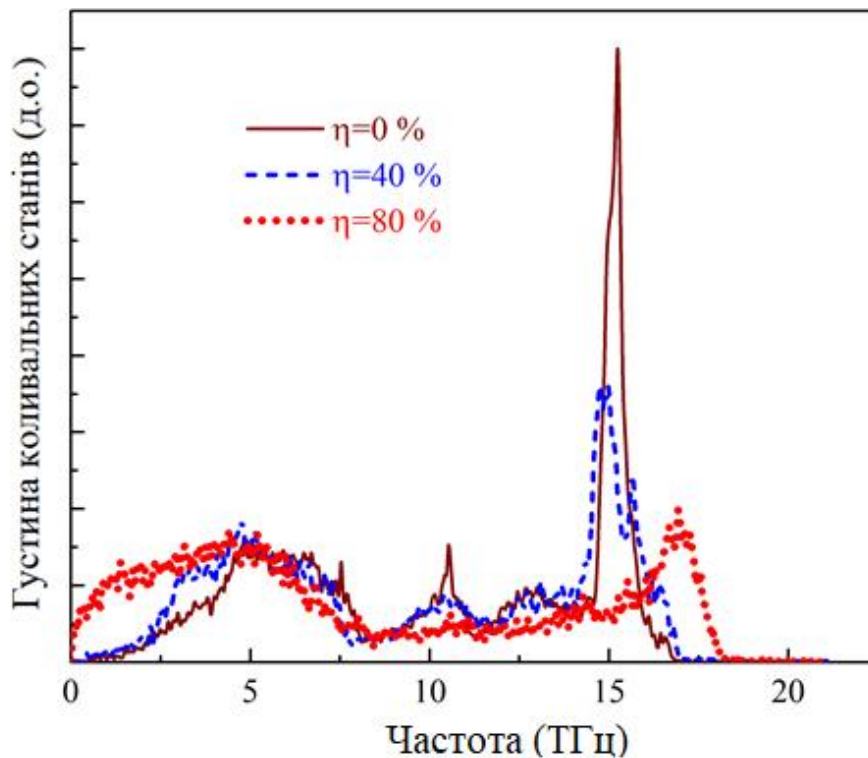


Рис. 3.15. Густина коливальних станів в порожнистих нанонитках Si з різною об'ємною часткою порожнини  $\eta$ .

Для порожнистих нанониток час життя коливальних мод зменшується зі зростанням об'ємної частки  $\eta$  порожнини, що є зрозумілим з огляду на збільшення темпів поверхневого розсіювання. Водночас можна бачити, що в області частот, які відповідають смузі низькочастотних коливань в фононних спектрах порожнистих нанониток (рис.3.15), час життя фононів має найменші значення. Це дозволяє стверджувати, що низькочастотна смуга коливань, яка

з'являється в порожнистих нанонитках, відповідає локалізованим (тобто таким, що не поширюються) коливальним модам. Внесок цих коливальних станів в теплопровідність є несуттєвим, тому з їх появою можна пов'язати і зменшення теплопровідності нанониток.

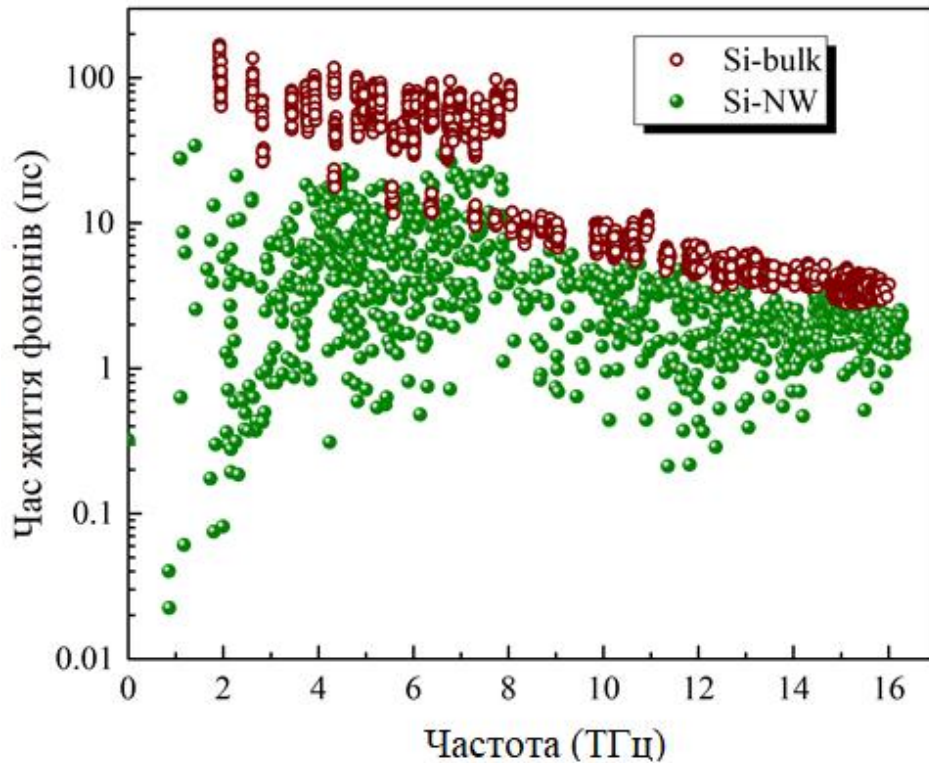


Рис. 3.16. Фононні часи життя в об'ємному кремнії та суцільній нанонитці.

Отримане в роботі зниження теплопровідності в порожнистих нанонитках разом із встановленою появою локалізованих коливальних мод, дозволяють припустити, що головним чинником виявлених змін величини і температурної залежності теплопровідності є структурні трансформації, а саме – аморфізація нанониток. Для підтвердження цього припущення було проаналізовано структурні зміни порожнистих нанониток при зміні розміру порожнини. З цією метою за допомогою вбудованого програмного модуля CNA (Common Neighbor Analysis) пакету OVITO було досліджено локальну кристалічну структуру нанониток. Алгоритм визначає найближчі 12 сусідніх атомів до вибраного атома в решітці типу алмаз та відстані між ними. За цими

даними визначалася частка атомів, які утворюють решітку типу алмаз, тобто кристалічну фазу, та частка атомів, які формують неупорядковану (аморфну) структуру. Відповідна залежність представлена на рис. 3.18.

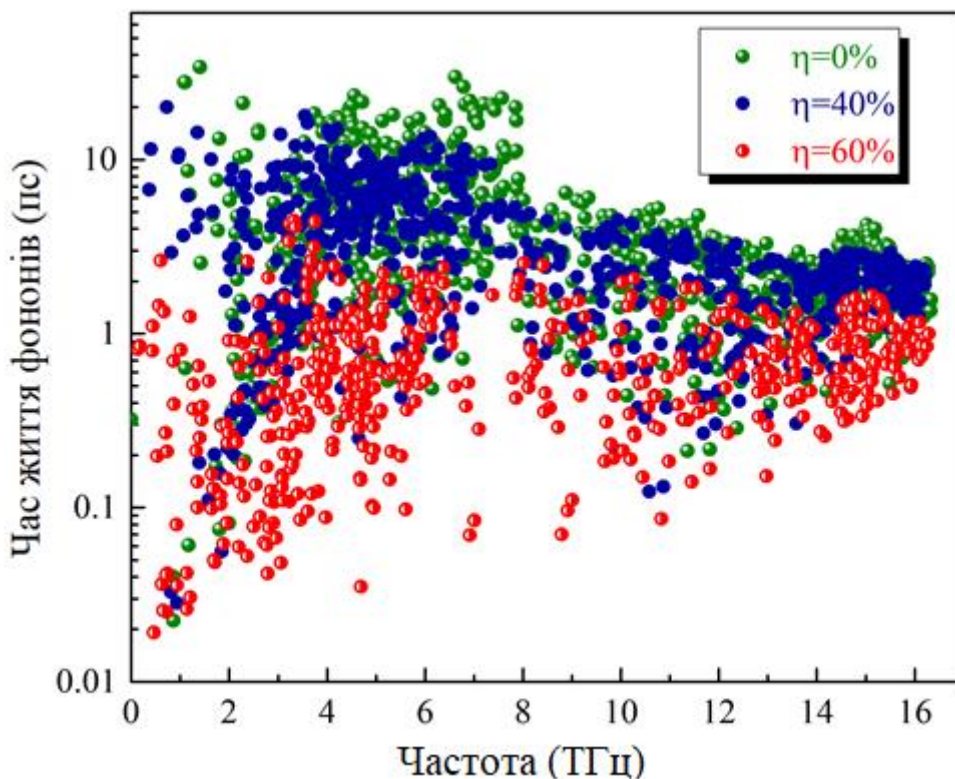


Рис. 3.17. Фононні часи життя в суцільній нанонитці кремнію та нанонитках з порожнинами об'ємної частки  $\eta=40\%$  та  $\eta=60\%$ .

Можна бачити, що для суцільної Si нанонитки частка кристалічної фази дорівнює майже 75%, тоді як інші 25% припадають на неупорядковану структуру, яка здебільшого формується атомами на вільній поверхні нанонитки. Поява структурних недосконалостей відбувається в процесі термалізації нанонитки при постійних тиску і температурі під час молекулярно-динамічного моделювання і пов'язана з реконструкцією поверхні. Зі збільшенням розмірів порожнини, частка кристалічної фази поступово зменшується і при досягненні об'ємної частки понад 50%, відсоток кристалічної фази практично дорівнює, тобто такі нанонитки мають повністю аморфну структуру.

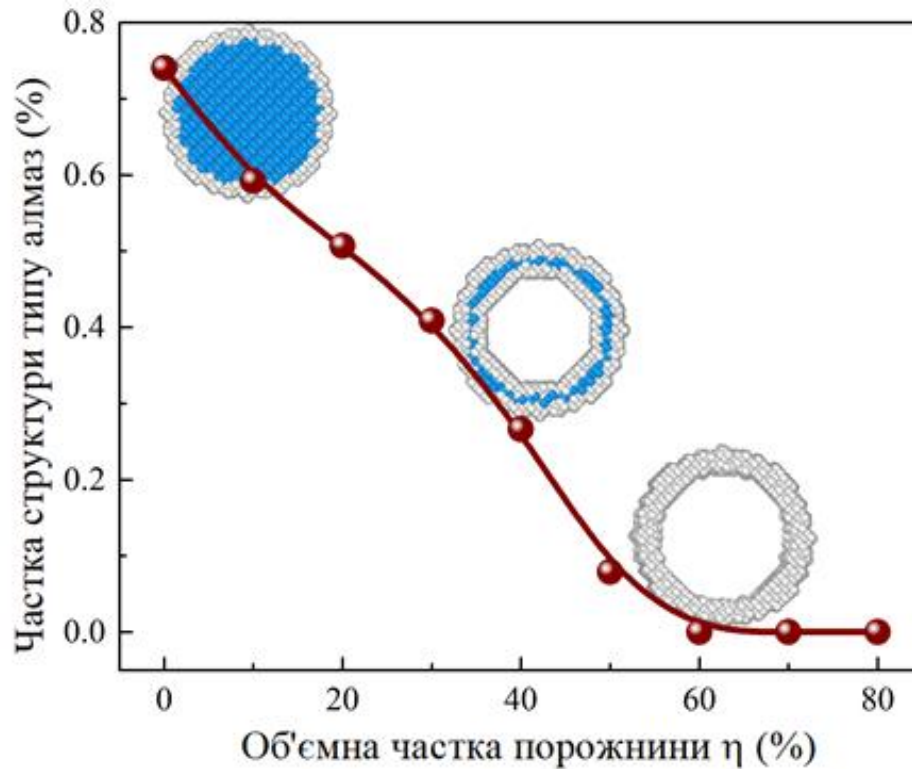


Рис. 3.18. Залежність частки кристалічної фази в порожнистих нанонитках кремнію від об'ємної частки порожнини. На вставках синім кольором виділено частину нанонитки зі структурою типу алмаз, а сірим – з аморфною структурою.

Таким чином, зменшення теплопровідності порожнистих нанониток кремнію можна вважати результатом дії двох факторів:

- 1) Збільшення питомої поверхні Si нанонитки при зростанні розмірів порожнини, результатом чого є підвищений темп розсіювання теплових коливань на внутрішній і зовнішній поверхнях структури;
- 2) Зменшення в порожнистих нанонитках частки кристалічної фази, наслідком чого є поява локалізованих коливальних мод, що зумовлює зменшення теплопровідності до величини, яка наближається до теплопровідності аморфних структур.

Аналогічні дослідження щодо впливу радіусу порожнини на теплопровідність були проведені для нанониток на основі твердого розчину

$\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ . Результати моделювання відображено на рис. 3.19. Як і для  $\text{Si}$  нанониток, поява порожнини зумовлює зменшення коефіцієнта теплопровідності у всьому досліджуваному інтервалі температур. Наприклад, при  $T=300$  К суцільна нанонитка  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  має теплопровідність близько  $2,2$  Вт/м·К, тоді як в нанонитці з порожниною розміром 30% від об'єму структури – майже  $\sim 1,5$  Вт/м·К, що є близьким до аморфного ліміту теплопровідності кремній-германієвих структур. Проте, на відміну від кремнієвих нанониток, в структурах на основі твердого розчину не спостерігається якісної зміни залежностей  $k(T)$ . Для всіх модельованих нанониток  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  з ростом температури має місце повільне наростання коефіцієнта теплопровідності, притаманне для невпорядкованих структур.

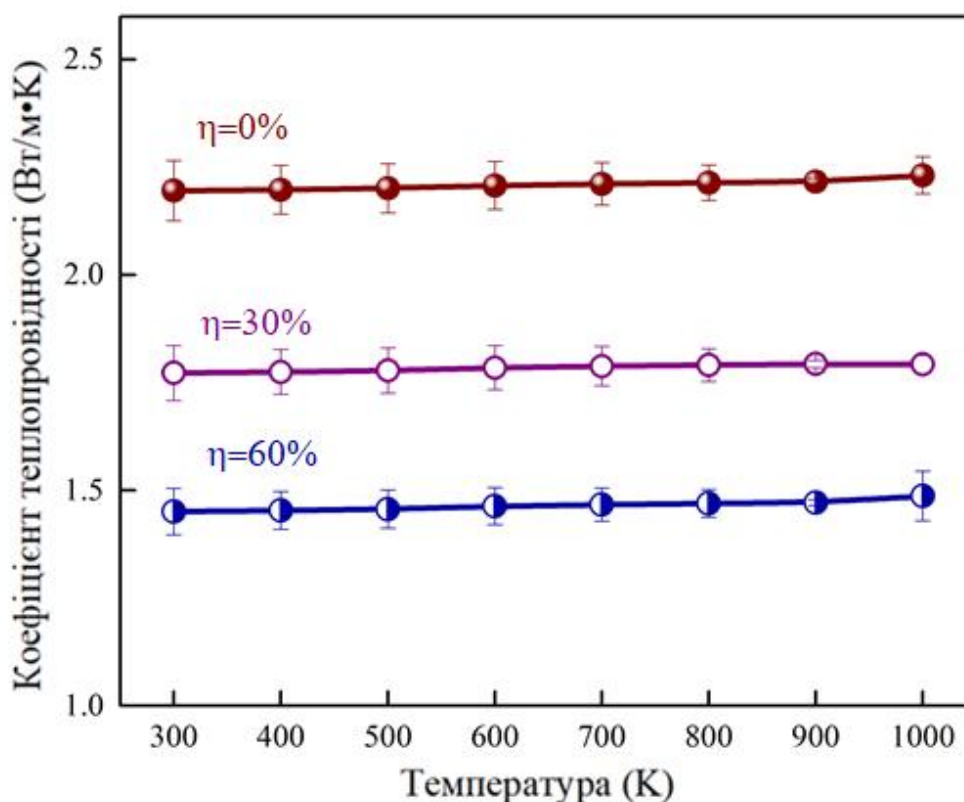


Рис. 3.19. Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності нанониток твердого розчину  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  з різними об'ємними частками порожнини  $\eta$

В нанонитках на основі твердого розчину домінуючим механізмом є розсіювання на різниці атомних мас кремнію та германію, який здебільшого і

визначає величину теплопровідності. Для цього механізму розсіювання характерним є різке зменшення довжини вільного пробігу фононів, завдяки чому реалізується дифузійне перенесення тепла. Очевидно, що поява порожнини в  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  нанонитках зумовлює додаткове розсіювання коливальних мод на поверхні, однак домінуючий механізм розсіювання теплових коливань з ростом радіусу порожнини не змінюється. Тому спостерігаються лише кількісні зміни теплопровідності структури без якісних трансформацій залежності  $k(T)$ .

## РОЗДІЛ IV. МЕХАНІЧНИЙ ВІДГУК І ТЕПЛОВИЙ ТРАНСПОРТ В НАНОНИТКАХ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ ТА ГЕРМАНІЮ В УМОВАХ ДЕФОРМАЦІЙНОГО ВПЛИВУ

Дослідження деформаційних ефектів в процесах теплового транспорту передбачає попереднє вивчення механічних властивостей кремній-германієвих нанониток. Інформація про механічний відгук нанониток є важливою з фундаментальної точки зору, оскільки з її допомогою вдасться встановити особливості поведінки нанорозмірних об'єктів в умовах навантажень. Крім того, такі дослідження мають й практичну компоненту, пов'язану з прогнозуванням стійкості пристроїв на основі нанониток [14, 108]. В даному розділі висвітлено головні результати досліджень механічних властивостей нанониток в умовах дії одновісної деформації, а також деформаційного впливу на теплотранспортні характеристики структур.

### *4.1. Особливості механічних властивостей порожнистих кремній-германієвих нанониток*

Морфологія нанониток є одним з факторів, що визначає їх механічну стійкість та фізичні властивості. Тому на першому етапі досліджень деформаційного впливу на поведінку нанониток в роботі вивчався вплив розміру порожнини на механічні властивості кремнієвих нанониток. Зокрема, розраховувалися криві напруження-деформація  $\sigma(\varepsilon)$  в умовах одновісного розтягу та модуль Юнга нанониток  $S_i$  в залежності від об'ємної частки  $\eta$  порожнини.

На рис. 4.1 показано розраховані залежності  $\sigma(\varepsilon)$  для п'яти кремнієвих нанониток з різними розмірами (об'ємними частками  $\eta$ ) порожнини при температурі  $T=300$  К. У випадку суцільної  $S_i$  нанонитки ( $\eta=0\%$ ) на

початковому етапі розтягу спостерігається лінійна залежність між напруженнями та деформацією нанонитки, що відповідає ділянці пружної деформації і описується законом Гука:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, \quad (4.1)$$

де  $E$  – модуль Юнга матеріалу. При подальшому зростанні деформації відбувається невелике відхилення залежності  $\sigma=f(\varepsilon)$  від лінійної і після досягнення певного максимального значення деформації спостерігається різке зменшення механічних напружень, що є ознакою руйнування нанонитки. Відповідне максимальне значення  $\sigma$ , яке при цьому досягається, було обрано в роботі як напруження руйнування.

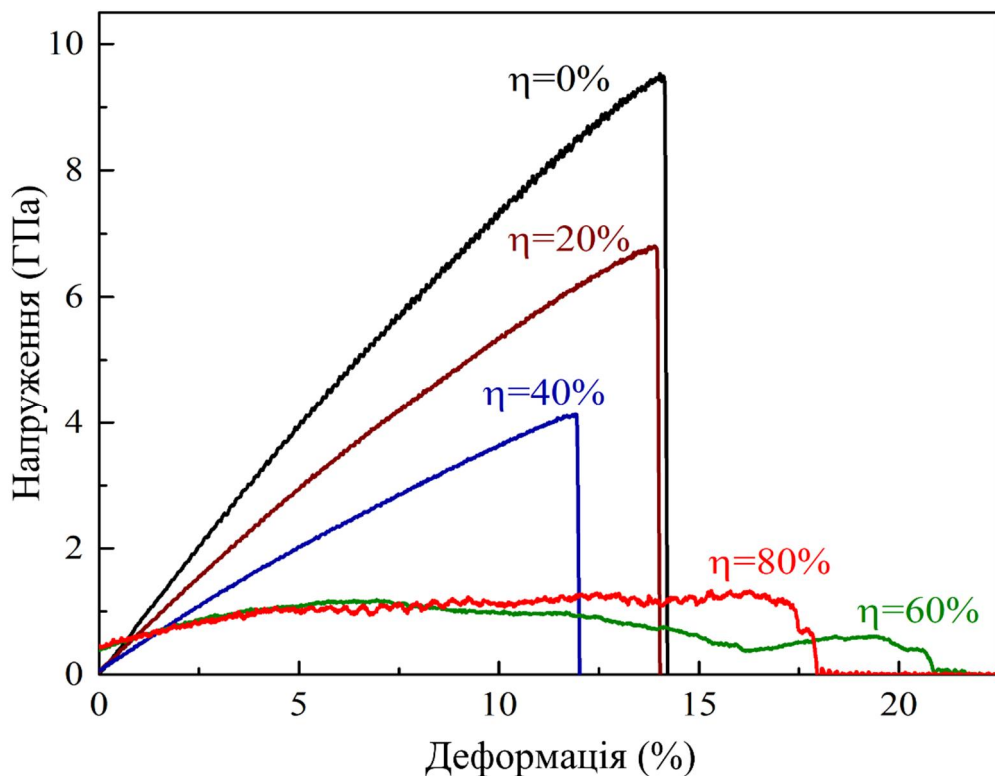


Рис. 4.1. Розраховані криві напруження-деформація для Si нанониток з різними об'ємними частками порожнини при температурі  $T=300$  К.

Зазначимо, що аналогічна поведінка залежностей  $\sigma(\epsilon)$  проявляється і для порожнистих нанониток з  $\eta < 50\%$  (рис. 4.1). При цьому зі збільшенням об'єму порожнини можна спостерігати зменшення кута нахилу до осі деформацій початкової ділянки на кривій  $\sigma=f(\epsilon)$ . Водночас, відбувається і зменшення напружень та деформацій, при яких руйнується структура.

При подальшому збільшенні об'єму порожнини виникають суттєві відмінності в механічній поведінці порожнистих Si нанониток. Насамперед, на кривих напруження-деформація різко зменшується область пружної деформації. Зі зростанням деформації спостерігається несуттєва зміна внутрішніх механічних напружень, тобто має місце текучість матеріалу. Крім того, зростають також деформації, при яких відбувається руйнування порожнистих нанониток кремнію.

З початкових ділянок кривих напруження-деформація визначалися модулі Юнга порожнистих Si нанониток. З цією метою ділянка кривої  $\sigma=f(\epsilon)$  в інтервалі деформацій до 0,5% апроксимувалась лінійною залежністю  $\sigma=A \cdot \epsilon$  методом найменших квадратів. При цьому отримане значення коефіцієнта A чисельно дорівнювало модулю Юнга матеріалу. На рис. 4.2 показано залежність  $E=f(\eta)$ , отриману на основі описаних розрахунків.

Видно, що для суцільної Si нанонитки величина модуля Юнга становить близько 80 ГПа, що узгоджується з результатами розрахунків інших авторів [95-96] і є нижчим, ніж для об'ємного кремнію, для якого  $E \approx 130$  ГПа [94]. Утворення порожнини спричинює тенденцію до зменшення модуля Юнга зі зростанням її об'єму. Наприклад, для нанониток з об'ємом порожнини  $\eta=40\%$  модуль Юнга є майже вдвічі нижчим, ніж для суцільної структури. При досягненні частки порожнини приблизно 80%, модуль Юнга такої нанонитки зменшується майже в 10 разів по відношенню до аналогічного параметру суцільної нанонитки. Тобто, наведені на рис. 4.2. результати свідчать про «пом'якшення» матеріалу внаслідок збільшення об'єму порожнини в нанонитці Si.

Наступним етапом роботи був аналіз механізмів руйнування кремнієвих порожнистих нанониток, що мають суттєво різні залежності  $\sigma(\epsilon)$ . Для цього виконувалась візуалізація атомних конфігурацій нанониток в процесі їх одновісної деформації. Відповідні результати, отримані за допомогою програми OVITO, показано на рис. (рис. 4.3 та рис. 4.4). Процес руйнування суцільної нанонитки (рис. 4.3, *a-b*) відбувається за крихким механізмом, тобто при досягненні деякого критичного напруження, в нанонитці виникає тріщина, яка швидко поширюється в структурі і відбувається розрив нанонитки без помітної пластичної деформації. Аналогічна поведінка була виявлена і для порожнистих нанониток кремнію з невеликою об'ємною часткою порожнини (рис.4.3, *c*).

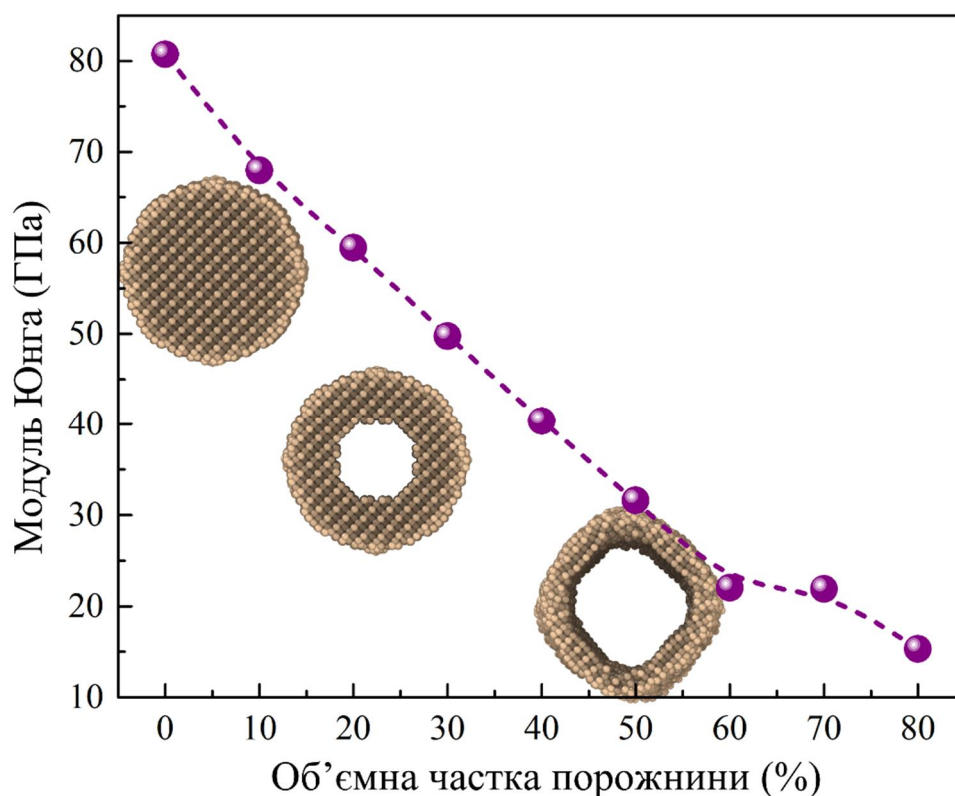


Рис. 4.2. Залежність модуля Юнга порожнистих кремнієвих нанониток від об'ємної частки порожнини.

На рис. 4.4 зображено атомні конфігурації Si нанониток з високою об'ємною часткою порожнини при їх одновісному розтязі. В цьому випадку

деформація і подальше руйнування таких нанониток відбувається за іншим механізмом, порівняно з нанонитками, де об'єм порожнини невеликий. Зокрема, на ранніх стадіях розтягу в певній частині нанонитки виникає ділянка зі зменшеною площею перерізу, тобто утворюється шийка (рис. 4.4, *b*). З ростом деформації розтягу вона стоншується (рис.4.4, *c*). Нарешті, після досягнення критичного значення деформації діаметр шийки стає настільки малим, що приводить до розриву нанонитки (рис.4.4, *d*). Подібна картина деформації структури відповідає її в'язкому руйнуванню.

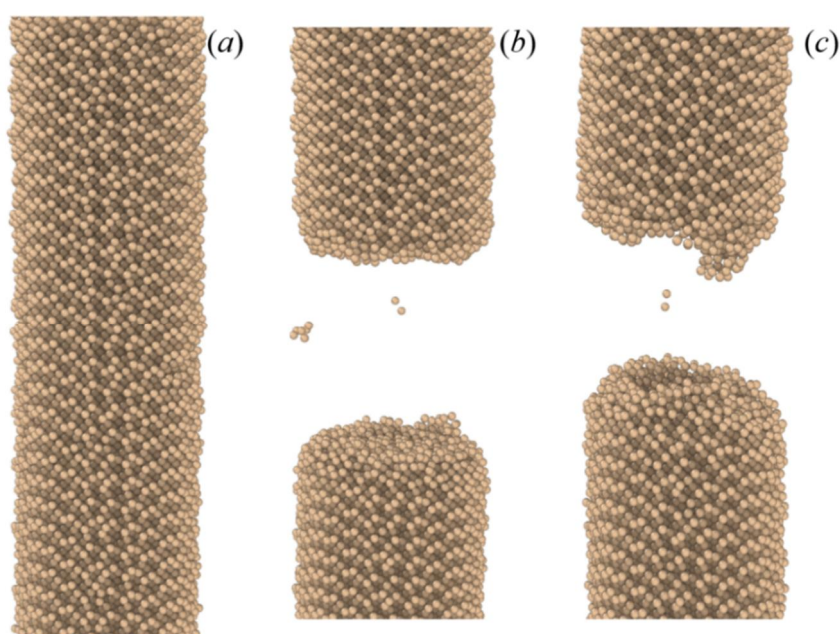


Рис. 4.3. Атомні конфігурації нанониток з об'ємною часткою порожнини до 50% під час одновісного розтягу при різних деформаціях: (a) –  $\epsilon=0\%$ , (b) –  $\epsilon=14\%$ , суцільна нанонитка, (c) –  $\epsilon=12\%$ , нанонитка з об'ємною часткою порожнини  $\eta=40\%$ .

Задля з'ясування причин переходу від крихкого до в'язкого руйнування порожнистих нанониток, в роботі аналізувалася еволюція їх структури при зміні об'ємної частки порожнини. Використовувався спеціальний модуль пакету OVITO, що дозволяв визначати локальне оточення кожного атома і встановлювати тип кристалічної структури в обраних ділянках нанонитки. Результати такого аналізу представлено на рис. 4.5.

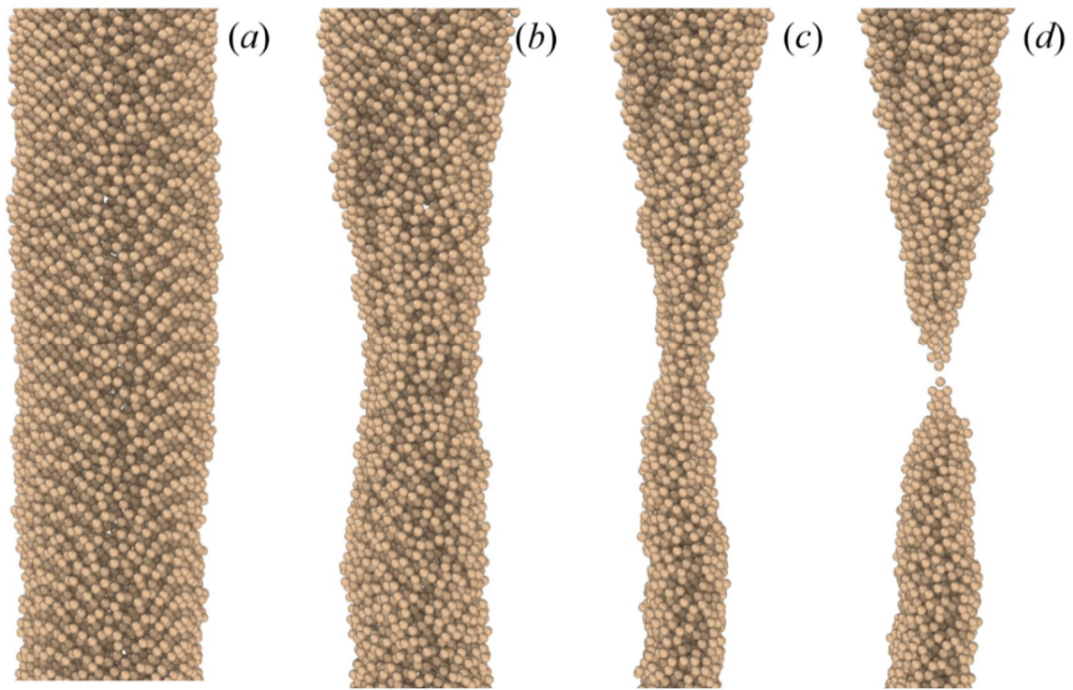


Рис. 4.4. Атомні конфігурації нанониток з об'ємною часткою порожнини  $\eta=60\%$  під час одновісного розтягу при різних деформаціях: (a) –  $\varepsilon=0\%$ , (b) –  $\varepsilon=5\%$ , (c) –  $\varepsilon=10\%$ , (d) –  $\varepsilon=20\%$ .

Як видно з рис. 4.5, *a*, суцільна Si нанонитка характеризується високим (понад 75%) ступенем кристалічності (область нанонитки з кристалічною структурою типу алмаз показана синім кольором). При цьому 25% атомів, що розміщені в приповерхневій області формують невпорядковану структуру (сірий колір атомів), поява якої зумовлена поверхневою релаксацією. При утворенні порожнини в нанонитках виникає додаткова внутрішня поверхня, релаксація атомів на якій спричинює появу додаткової невпорядкованої області. Відповідно частка кристалічної області в такій структурі зменшується (рис. 4.5, *b,c*). Нарешті, при подальшому зростанні об'ємної частки порожнини відбувається повна аморфізація нанонитки, тобто вся система характеризується невпорядкованим розміщенням атомів (рис.4.5, *d*).

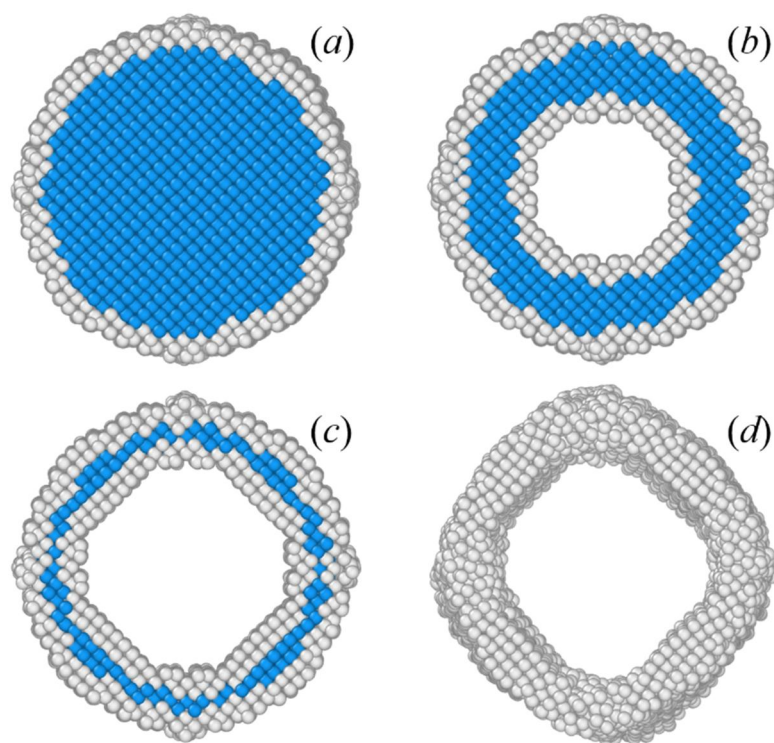


Рис. 4.5. Результати аналізу локальної структури порожнистих Si нанониток з різною об'ємною часткою порожнини:  $\eta=0\%$  (a);  $\eta=20\%$  (b);  $\eta=40\%$  (c);  $\eta=60\%$  (d). Атоми позначені синім кольором формують структуру типу алмаз; атоми позначені сірим кольором – неупорядковану структуру.

Виявлені вище структурні зміни в порожнистих Si нанонитках дозволяють пояснити особливості кривих напруження-деформація (рис. 4.1) та руйнування нанониток (рис. 4.3, 4.4) під час одновісного розтягу. Зокрема, при наявності порожнини невеликого об'єму, в нанонитках міститься кристалічна область із сильним ковалентним зв'язком між атомами в ній. Тому процес руйнування таких Si нанониток протікає за крихким механізмом, притаманним для напівпровідникових матеріалів. З іншого боку, при великих розмірах порожнини перебудова атомів в приповерхневій ділянці приводить до аморфізації нанониток, внаслідок чого зв'язок між атомами ослаблюється, а матеріал стає текучим і відбувається перехід до руйнування за в'язким механізмом.

#### 4.2. Механічні властивості нанониток SiGe з різним співвідношенням компонент

Іншим фактором, що впливає на властивості кремній-германієвих нанониток, є вміст компонент (Si чи Ge) в структурі. Тому інше завдання роботи полягало у дослідженні впливу вмісту германію на механічні властивості SiGe нанониток в процесі одновісної деформації. На рис. 4.6 показано розраховані методом молекулярної динаміки криві  $\sigma(\epsilon)$  для одновісного розтягу порожнистих нанониток  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з вмістом германію  $x=0$ ,  $x=0.5$  та  $x=1$  і радіусом порожнини  $R_c=2a$  при температурі  $T=300$  К.

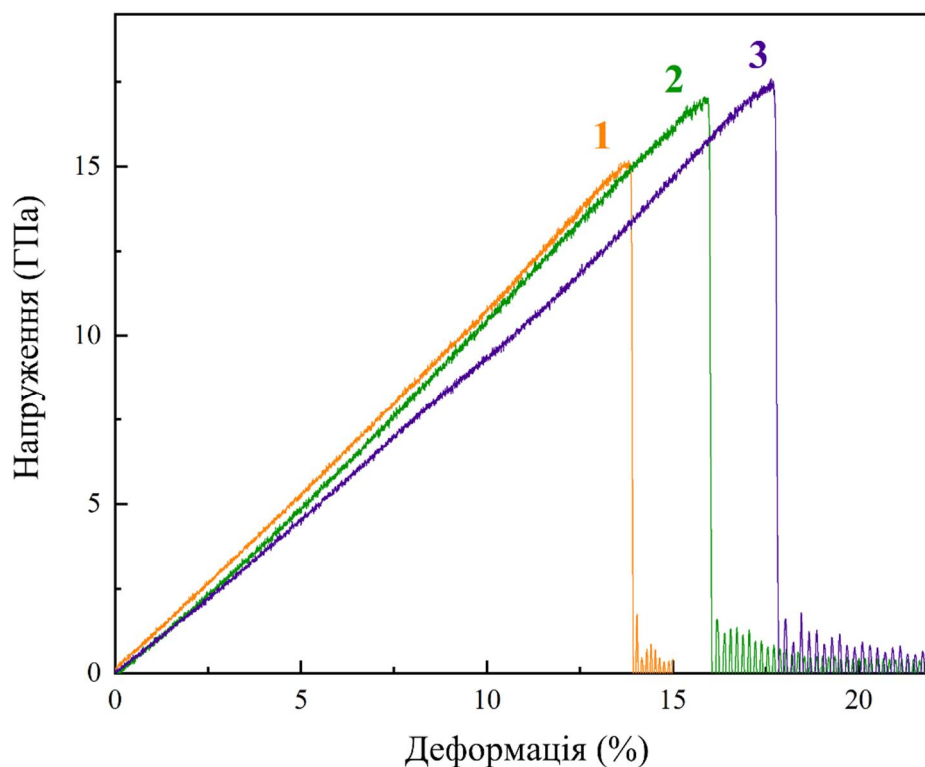


Рис. 4.6. Розраховані криві напруження-деформація для одновісного розтягу нанониток  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з вмістом германію  $x=0$  ( крива 1 ),  $x = 0,5$  (крива 2),  $x=1$  ( крива 3 ) при  $T=300$  К. Радіус порожнини нанониток  $R_c=2a$ .

Відзначаємо, що варіація частки атомів германію не впливає на характер руйнування: для всіх значень  $x$  в інтервалі від 0 до 1 спостерігається крихке

руйнування нанониток при досягненні максимального механічного напруження. При цьому величина напруження руйнування змінюється від 15 ГПа для нанониток з  $x=0$  (кремнієва нанонитка) до майже 17,5 ГПа для нанониток з  $x=1$ . Крім того, з рис. 4.6 випливає, що зі збільшенням вмісту Ge кут нахилу ділянки пружної деформації стає меншим, що свідчить про зменшення модуля Юнга структури.

На рис. 4.7 наведено розраховану з кривих  $\sigma(\epsilon)$  залежність модуля Юнга від вмісту германію для нанониток з радіусами порожнини  $R_c=0$ ,  $R_c=2a$ ,  $R_c=4a$ . Очікувано, що значення  $E$  зменшується при зростанні  $x$ , оскільки модуль Юнга визначається силою (енергією) міжатомних зв'язків. В той же час відомо, що енергія міжатомних зв'язків для Si є вищою, ніж для Ge, тому зі збільшенням частки атомів германію в структурі середня енергія міжатомних зв'язків зменшується з одночасним зменшенням модуля Юнга.

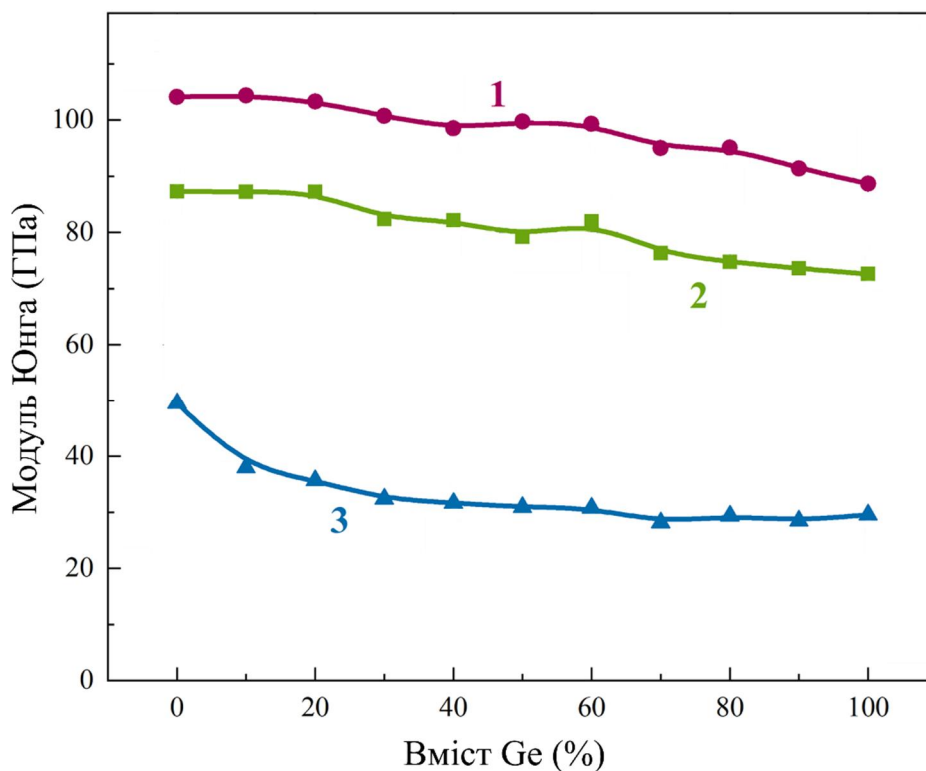


Рис. 4.7. Залежності модуля Юнга від вмісту германію  $x$  у нанонитках  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з радіусом порожнини  $R_c = 0$  ( крива 1),  $R_c = 2a$  ( крива 2),  $R_c = 4a$  (крива 3), де  $a$  – параметр решітки кремнію. Температура  $T = 300$  К.

Із розрахованої залежності  $\sigma_{max}(x)$  (рис. 4.8) видно, що варіація вмісту германію не суттєво змінює величину напруження руйнування нанониток. З урахуванням похибок молекулярно-динамічних розрахунків, вказаний механічний параметр можна практично вважати константою для структур з фіксованим значенням радіусу порожнини при зміні частки германію в усьому інтервалі від  $x=0$  до  $x=1$ .

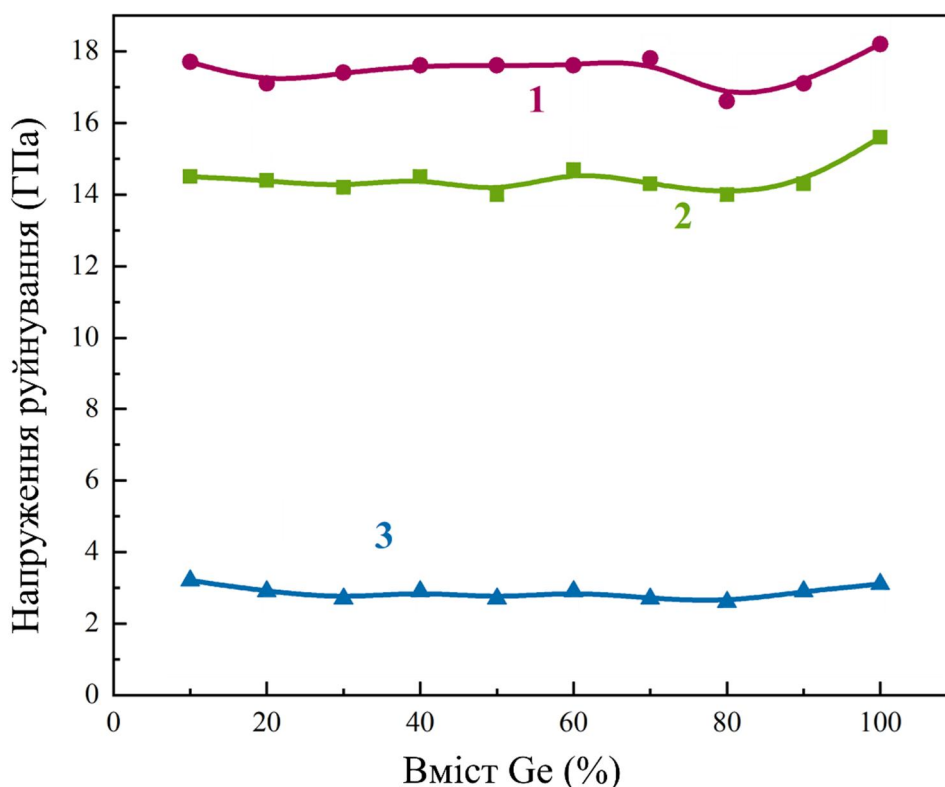


Рис. 4.8. Розраховані залежності напруження руйнування від частки Ge у нанонитках  $Si_{1-x}Ge_x$  з радіусом порожнини  $R_c = 0$  ( крива 1),  $R_c = 2a$  ( крива 2),  $R_c = 4a$  (крива 3), де  $a$  – параметр решітки кремнію. Температура  $T = 300$  К.

### ***4.3. Температурні залежності механічних властивостей кремній-германієвих нанониток***

Дослідження температурного впливу на процес одновісної деформації кремній-германієвих нанониток здійснювався для інтервалу температур від

$T=300$  до  $T=1000$  К. На рис. 4.9 показано розраховані криві напруження-деформація для одновісного розтягу нанониток  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  з радіусом порожнини  $R=2a$  при трьох значеннях температури з обраного інтервалу. Видно, що температурні зміни проявляються в зменшенні кута нахилу ділянки пружної деформації, тобто зменшенні модуля Юнга структури, зменшенні напруження руйнування нанонитки та появі ділянки пластичної деформації, протяжність якої наростає зі збільшенням температури.

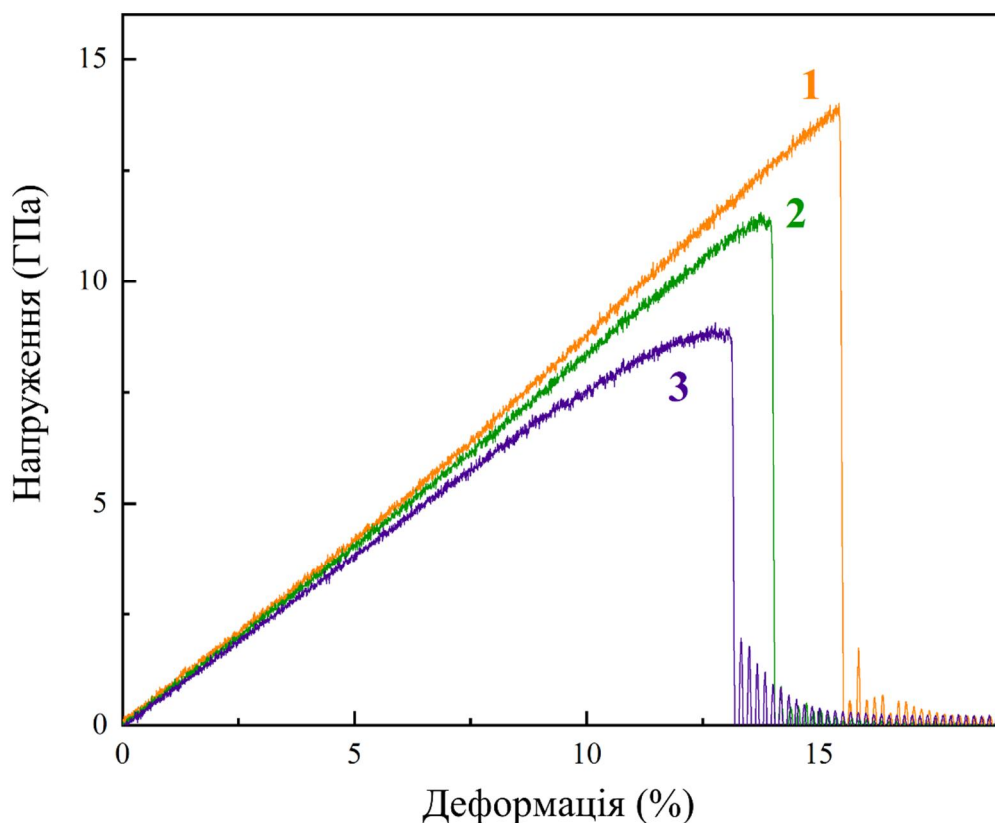


Рис. 4.9. Розраховані криві напруження-деформація для одновісного розтягу нанониток  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  при температурах  $T= 300\text{K}$  (крива 1),  $T= 600\text{K}$  ( крива 2),  $T= 900\text{K}$  ( крива 3). Радіус порожнини нанониток  $R_c=2a$ , де  $a$  – параметр решітки кремнію.

На рис. 4.10 показано розраховані з кривих  $\sigma(\epsilon)$  температурні залежності модуля Юнга  $E$  для нанониток  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  з радіусами порожнини  $R_c=0$ ,  $R_c=2a$  та  $R_c=4a$ . Найбільш чутливим до температурних змін є модуль Юнга в суцільних

нанонитках. При появі порожнини температурний ефект слабшає. Водночас, вплив температури на величину напруження руйнування є більш вираженим (рис. 4.11). При всіх значеннях радіусу порожнини, зростання температури зумовлює близьке до лінійного зменшення напруження руйнування нанониток. Зокрема, для суцільної  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  нанонитки значення  $\sigma_{\max}$  спадає від майже 18 ГПа до приблизно 11 ГПа при наростанні температури від  $T=300$  К до  $T=1000$ К. Крім того, помітно, що при зростанні радіусу порожнини в нанонитці, змінюється й кут нахилу залежності  $\sigma_{\max}(T)$ : для структур з великими  $R_c$  похідна  $d\sigma_{\max}/dT$  стає меншою, тобто температурний ефект слабшає.

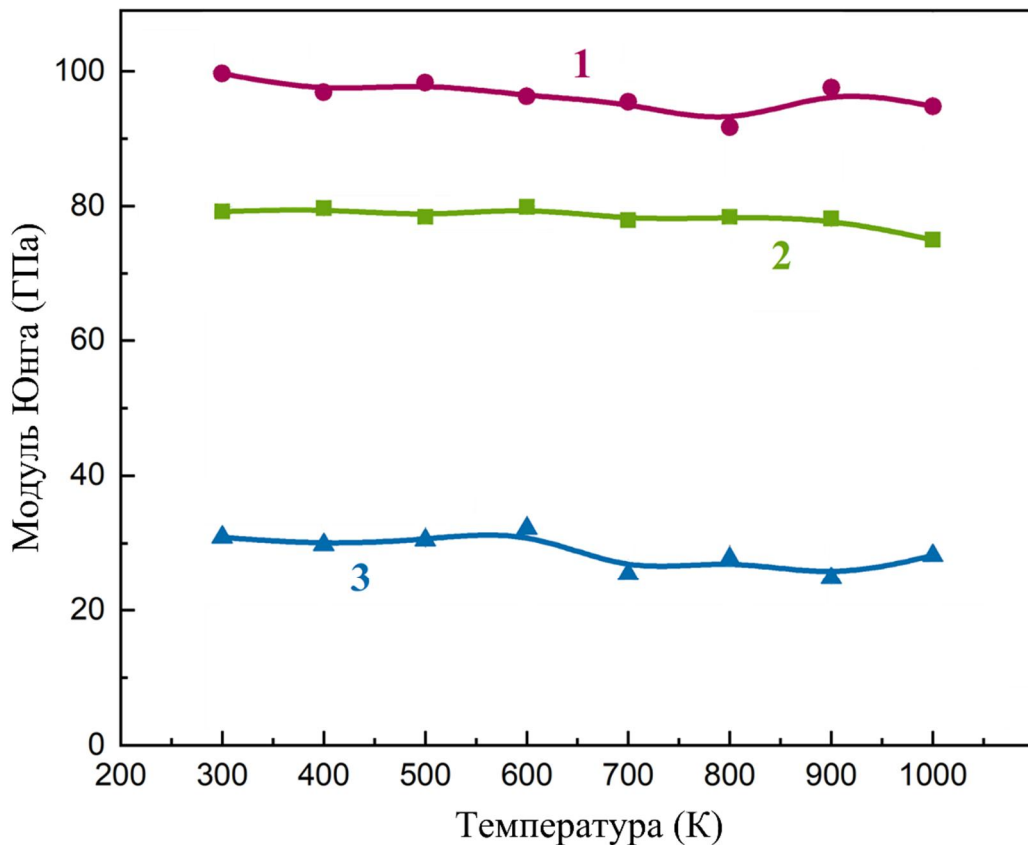


Рис. 4.10. Температурні залежності модуля Юнга для нанониток  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  з радіусами порожнини  $R_c = 0$  ( крива 1),  $R_c = 2a$  ( крива 2),  $R_c = 4a$  ( крива 3), де  $a$  – параметр решітки кремнію.

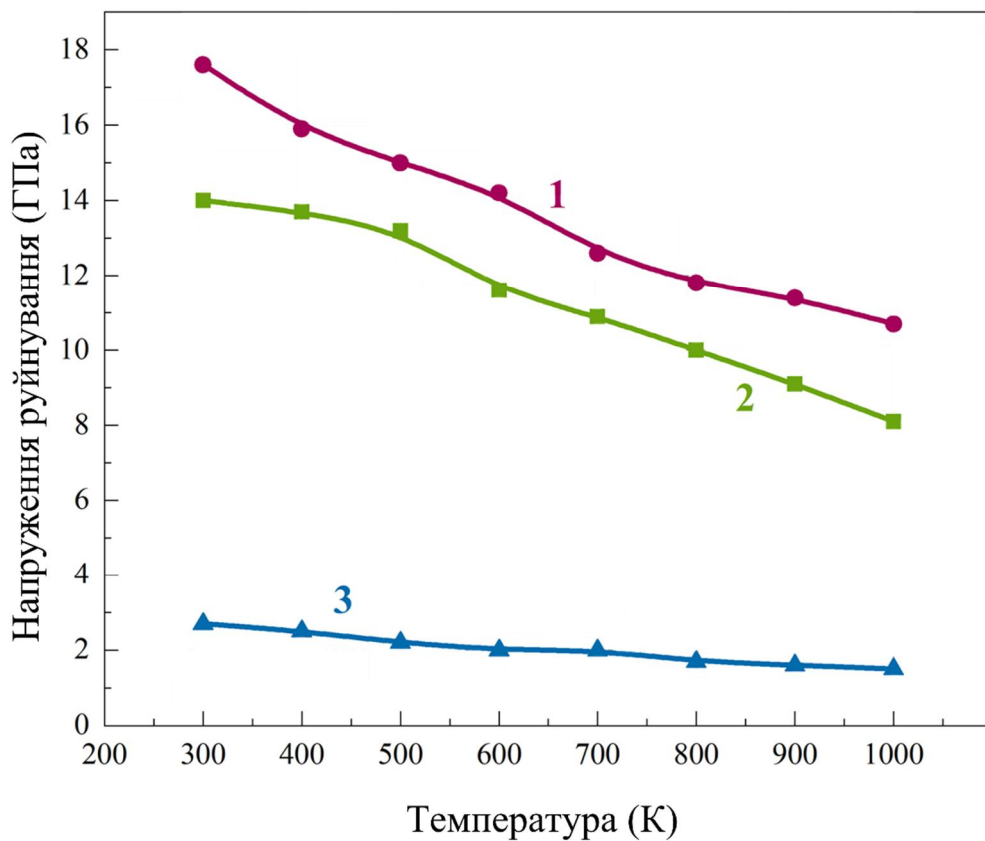


Рис. 4.11. Розраховані температурні залежності максимального напруження для нанониток  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  з радіусами порожнини  $R_c = 0$  (крива 1),  $R_c = 2a$  (крива 2),  $R_c = 4a$  (крива 3), де  $a$  – параметр решітки кремнію.

Виявлені температурні зміни механічних параметрів порожнистих нанониток та зміни кривих напруження-деформація в умовах одновісного розтягу можна пояснити об'ємним тепловим розширенням досліджуваних структур при їх нагріванні. Цей процес супроводжується збільшенням міжатомних відстаней в нанонитці, в результаті чого послаблюються сили взаємодії між частинками. Результатом зазначених процесів стає зменшення максимального напруження, яке виникає в нанонитці безпосередньо перед її руйнуванням.

#### *4.4. Деформаційні зміни коефіцієнта теплопровідності кремній-германієвих нанониток*

З урахуванням поставлених задач, далі в роботі вивчалися зміни теплових властивостей SiGe нанониток під впливом деформацій. Для цього модельовані структури піддавалися попередній одновісній деформації, після чого виконувався розрахунок коефіцієнта теплопровідності матеріалу. З отриманих вище результатів щодо деформаційної поведінки випливає, що після досягнення певних критичних значень деформації в нанонитках зароджуються поверхневі тріщини (рис. 4.3), які швидко поширюються вглибину структури і спричинюють її руйнування. Оскільки в роботі ставилося за мету встановити деформаційний вплив на теплопровідність нанониток без врахування дефектів типу дислокацій або тріщин, то при моделюванні обирався діапазон деформацій, в якому нанонитка зберігала бездефектну структуру. Зважаючи на це, подальші розрахунки виконувалися для деформацій величиною до 5%, при яких механічні напруження є суттєво меншими від напруження руйнування. В усіх подальших розрахунках швидкість одновісної деформації була однаковою і становила  $10^8 \text{ c}^{-1}$ . Теплопровідність деформованих структур визначалася за допомогою методу рівноважної молекулярної динаміки, що продемонстрував вищу стійкість при вивченні деформаційних ефектів.

Основними об'єктами для досліджень деформаційного впливу на тепловий транспорт були обрані нанонитки кремнію та твердого розчину кремній-германію. Такий вибір зумовлений різними домінуючими механізмами розсіювання теплових коливань у вказаних структурах: якщо для нанониток Si в області не надто низьких температур домінуючим є фон-фонне розсіювання, то для структур твердого розчину SiGe в широкому інтервалі температур визначальним є розсіювання, зумовлене різними масами атомів Si та Ge. У зв'язку з цим варто очікувати і дещо різного впливу механічних деформацій нанониток Si та SiGe на величину їх теплопровідності.

Результати молекулярно-динамічних розрахунків температурних залежностей коефіцієнта теплопровідності деформованих нанониток кремнію та твердого розчину кремній-германій ( $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ ) показані на рис. 4.12 та рис. 4.13, відповідно. Теплопровідність  $k$  недеформованої кремнієвої нанонитки (рис. 4.12) монотонно зменшується з ростом температури від 3,9 Вт/(м·К) при  $T=300$  К до 1,5 Вт/(м·К) при  $T=1000$  К. Тобто залежність  $k(T)$  має типовий для напівпровідників та діелектриків вигляд і пояснюється зростанням темпу фонон-фононного розсіювання при збільшенні температури. В залежності від знаку, деформація Si нанонитки зумовлює різну зміну її коефіцієнта теплопровідності: в результаті дії стискуючих деформацій теплопровідність структури демонструє тенденцію до зростання у всьому досліджуваному інтервалі температур, в той час як деформація розтягу приводить до зменшення величини  $k$ .

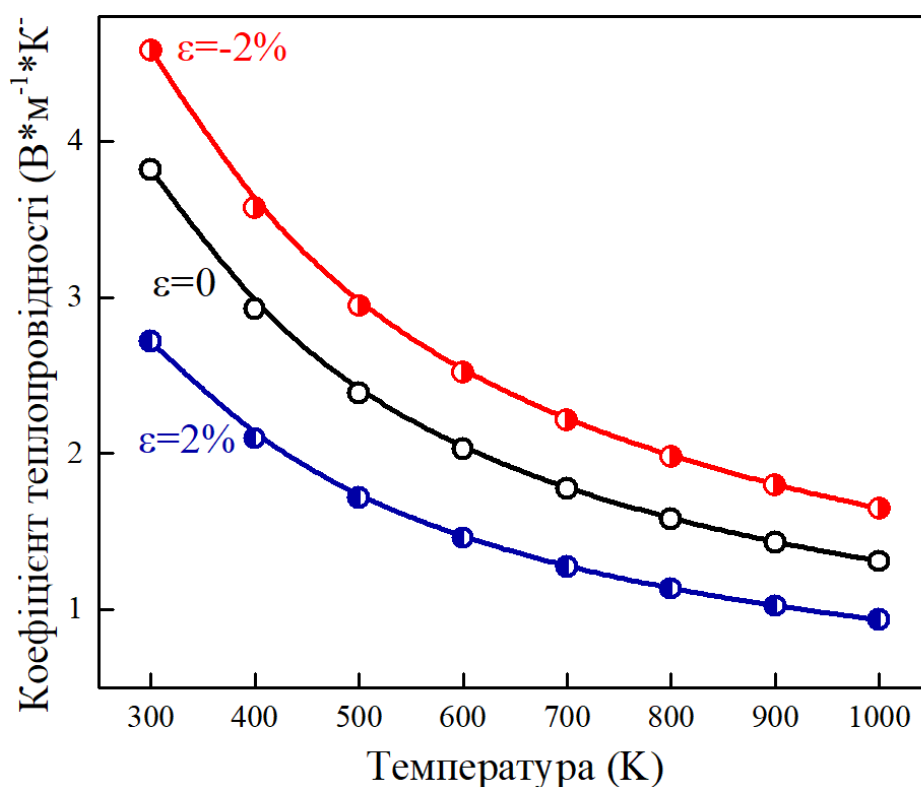


Рис. 4.12. Розраховані температурні залежності коефіцієнта теплопровідності Si нанонитки під дією одновісних деформацій розтягу та стиснення.

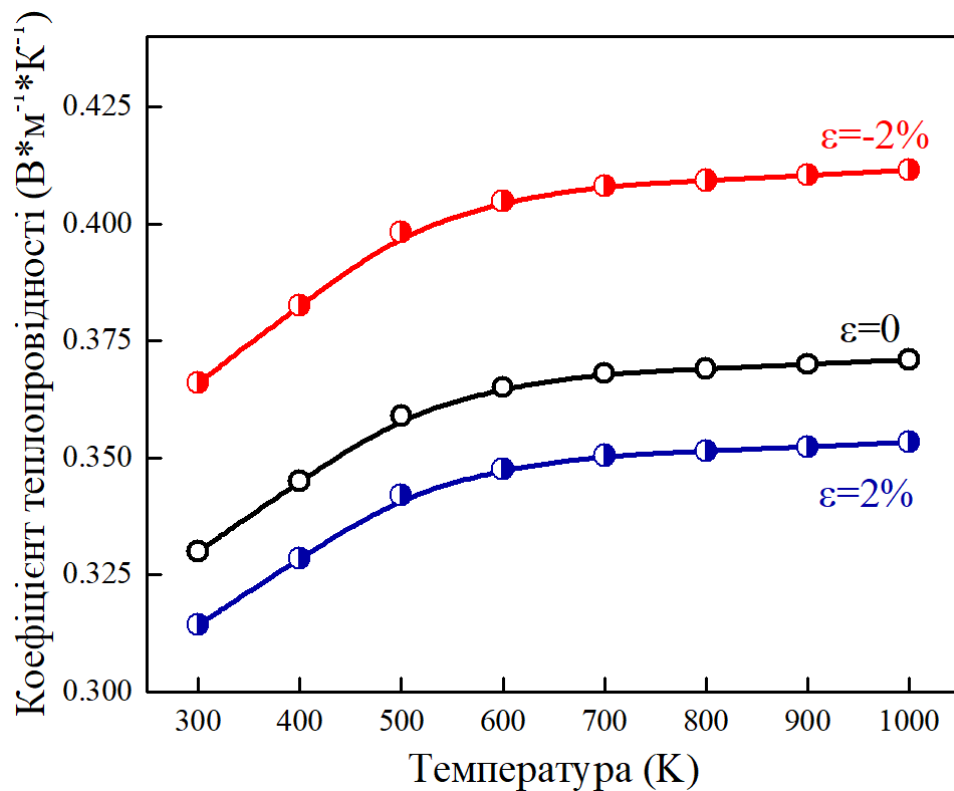


Рис. 4.13. Розраховані температурні залежності коефіцієнта теплопровідності  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  нанонитки під дією одновісних деформацій розтягу та стиснення.

Абсолютні значення теплопровідності  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  нанонитки є значно нижчими, ніж в кремнієвій структурі, а температурна залежність коефіцієнта  $k$  має принципово інший вигляд: при збільшенні температури коефіцієнт теплопровідності монотонно зростає і при високих температурах поступово виходить на плато (рис. 4.13). При цьому деформаційні зміни коефіцієнта  $k$  є подібними до випадку чисто кремнієвої нанонитки, тобто одновісна деформація розтягу проявляється в зменшенні теплопровідності, і, навпаки, при одновісному стисненні має місце збільшення теплопровідності структури в усьому досліджуваному інтервалі температур.

На рис. 4.14 показано розраховані в роботі відносні зміни коефіцієнта теплопровідності нанониток  $\text{Si}$  та  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  в умовах одновісного деформаційного впливу. З наведених залежностей видно, що в інтервалі значень деформацій від -2% (стиснення) до 2% (розтяг) коефіцієнт

теплопровідності змінюється майже лінійно з деформацією. Зокрема, у випадку нанонитки кремнію, теплопровідність збільшується майже на 20% при її одновісному стисненні на 2% і, навпаки, зменшується приблизно на таку ж величину при 2% деформації одновісного розтягу. З іншого боку, нанонитки твердого розчину кремній-германій проявляють меншу чутливість до деформацій, а відносна зміна коефіцієнта теплопровідності при аналогічних умовах не перевищує 10-15%.

Ще однією особливістю розрахованих кривих  $k(\epsilon)$  на рис. 4.14 є аномальні відхилення від лінійної залежності при перевищенні величини деформацій понад 2% (ділянки поза межами виділеної області на рис. 4.14). Оскільки така поведінка не містить надійного фізичного підґрунтя, тому ми пов'язуємо її з особливостями методу розрахунку. Варто зауважити, що для опису міжатомної взаємодії в роботі було використано потенціал Tersoff. Як відомо, кожен емпіричний потенціал в методі молекулярної динаміки параметризується в такий спосіб, що енергія взаємодії обраного атома розраховується лише з певною обмеженою кількістю найближчих сусідів, котрі перебувають на відстані, яка не перевищує радіус обривання потенціалу  $r_c$ . Під час моделювання процесу деформації структури може виникати така конфігурація атомів, при якій число сусідніх атомів в межах радіусу обривання потенціалу буде відрізнятися від рівноважного. Тобто, при деформаціях стиснення в об'ємі сфери радіусом  $r_c$  будуть з'являтися додаткові атоми, тоді як при деформаціях розтягу кількість сусідніх атомів в цьому ж об'ємі навколо обраного атома може ставати меншою, ніж у рівноважному стані. Внаслідок описаних змін атомного оточення, енергія взаємодії, яка описується обраним емпіричним потенціалом, буде стрибкоподібно змінюватися, приводячи до виявлених в роботі немонотонних змін теплопровідності.

Таким чином, отримані в роботі результати показують, що молекулярно-динамічне моделювання впливу одновісної деформації на процеси теплоперенесення в Si та SiGe структурах з використанням емпіричного потенціалу Tersoff обмежуються величиною деформацій розтягу чи стиснення

до 2%. При перевищенні вказаних значень спостерігається немонотонна поведінка залежності  $k(\epsilon)$ .

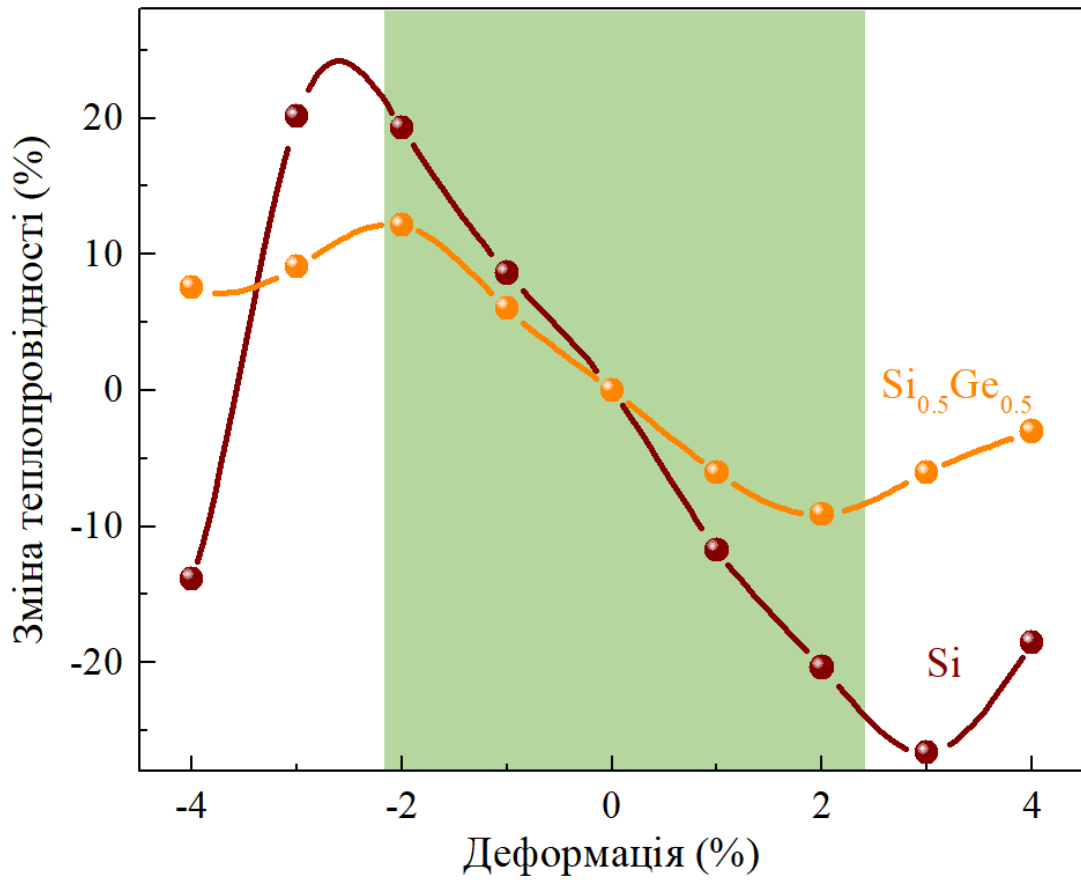


Рис. 4.14. Відносна зміна теплопровідності кремнієвої та кремній-германієвої нанониток під дією деформації.

Далі проаналізуємо основні чинники, якими визначається зміна теплопровідності модельованих нанониток в умовах деформаційного впливу. Згідно з кінетичною теорією, теплопровідність матеріалу визначається за співвідношенням:

$$k = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} v^2(\omega) \tau(\omega) \left[ g(\omega) \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2} \frac{\hbar\omega}{kT} \right] d\omega \quad (4.2)$$

де  $\nu(\omega)$ ,  $\tau(\omega)$ ,  $g(\omega)$  – фононні швидкість, час релаксації та густина коливальних станів, відповідно,  $\omega_D$  – частота Дебая. Вираз в квадратних дужках у цьому співвідношенні визначає фононну теплоємність структури. Отже, виходячи із (4.2), для аналізу деформаційних змін теплопровідності нанониток необхідно з'ясувати вплив одновісної деформації на залежності  $\nu(\omega)$ ,  $\tau(\omega)$ ,  $g(\omega)$ .

Результати розрахунку густини коливальних станів для недеформованої ( $\epsilon = 0\%$ ) та одновісно стисненої ( $\epsilon = -2\%$ ) нанониток кремнію показано на рис. 4.15. Зауважимо, що деформаційний ефект на залежність  $g(\omega)$  для нанонитки твердого розчину  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  є аналогічним, тому залежності для неї не наводяться. Видно, що спектр  $g(\omega)$  нанонитки Si містить декілька виражених піків, котрі відповідають поперечним акустичним коливанням (смуга з максимумом поблизу 6 ТГц), поздовжнім акустичним коливанням (смуга з максимумом поблизу 10 ТГц) та поздовжнім і поперечним оптичним коливанням з максимумами близько 13 та 15 ТГц, відповідно.

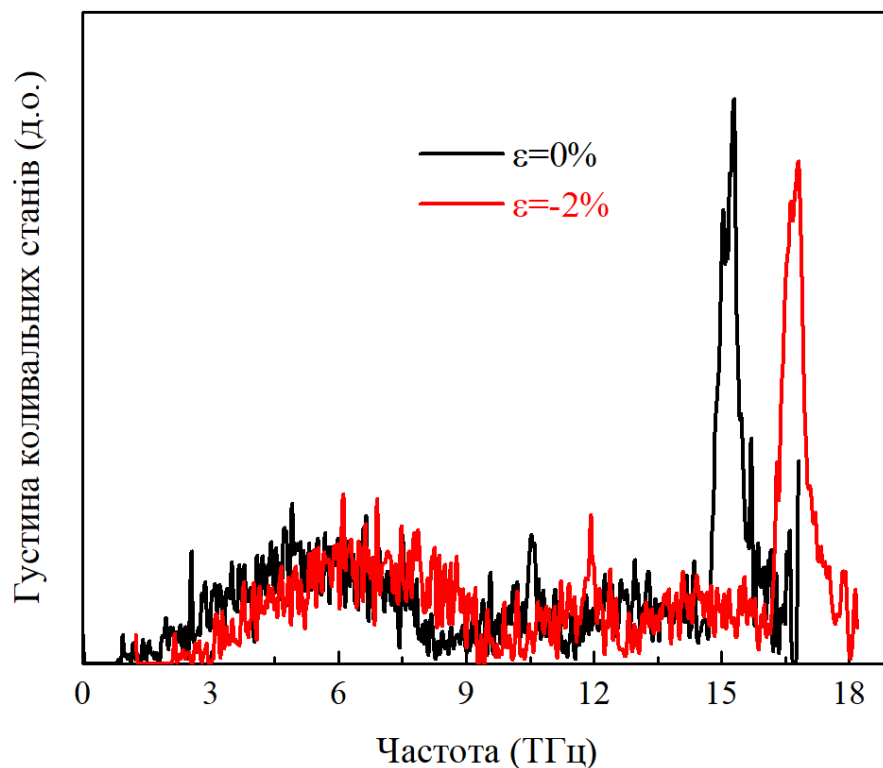


Рис. 4.15. Розраховані деформаційні зміни густини коливальних станів в нанонитці кремнію.

Одновісне стиснення нанонитки Si зумовлює високочастотний зсув всіх коливальних смуг в спектрі. І навпаки, при деформації розтягу спостерігається зворотний ефект (на рис. 4.15 не показано). Зростання частоти коливальних мод, зумовлене стисненням нанонитки, є еквівалентним збільшенню жорсткості міжатомних зв'язків в структурі. Наслідком цього стає збільшення швидкості поширення теплових коливань, кінцевим результатом чого є ріст коефіцієнта теплопровідності матеріалу. З іншого боку, низькочастотний зсув коливальних мод при деформації розтягу є аналогом «пом'якшення» міжатомних зв'язків, що приводить до зменшення швидкості поширення коливань з відповідним спадом теплопровідності структури.

Висновок про зміну швидкості поширення коливань в нанонитках під дією деформації підтверджується також результатами розрахунків, що показані на рис. 4.16. Тут представлено дисперсійні криві та визначені з них швидкості акустичних фононів в монокристалічному кремнії. Видно, що вплив деформації стиснення на швидкість фононів різної поляризації проявляється в зростанні швидкості поздовжніх акустичних фононів без помітних змін швидкості акустичних поперечних фононів.

Третім параметром, який визначає теплопровідність нанониток, є час життя  $\tau(\omega)$  коливальних мод. Проведені в роботі розрахунки, показують, що деформаційний вплив на величину  $\tau(\omega)$  для нанониток Si та  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  має деякі відмінності (рис. 4.17 та рис. 4.18). В недеформованій нанонитці Si максимальний час життя мають акустичні коливальні моди з низькочастотної області спектру. Внаслідок деформації стиснення помітно, що час життя для більшості коливальних мод зростає, тоді як деформація розтягу спричинює зворотний ефект (не показано на рис.). Отже, пом'якшення чи зростання жорсткості коливальних мод, що супроводжується зміною швидкості поширення акустичних коливань, а також зменшенням/збільшенням часу їх життя є визначальними факторами деформаційних змін коефіцієнта теплопровідності нанониток кремнію.

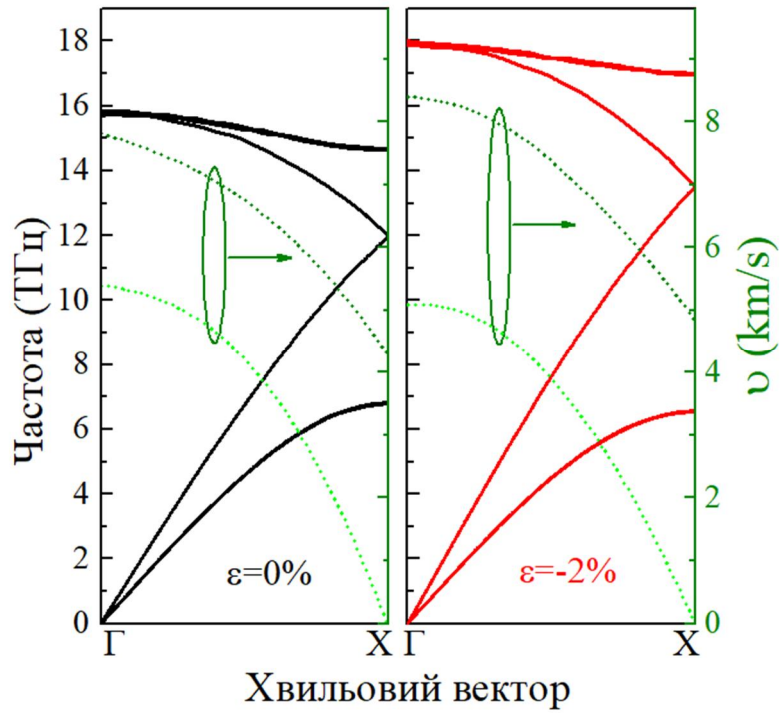


Рис. 4.16. Розраховані дисперсійні криві (суцільні лінії) та швидкість фононів (пунктирні лінії) в кристалі Si до та після деформації стиснення.

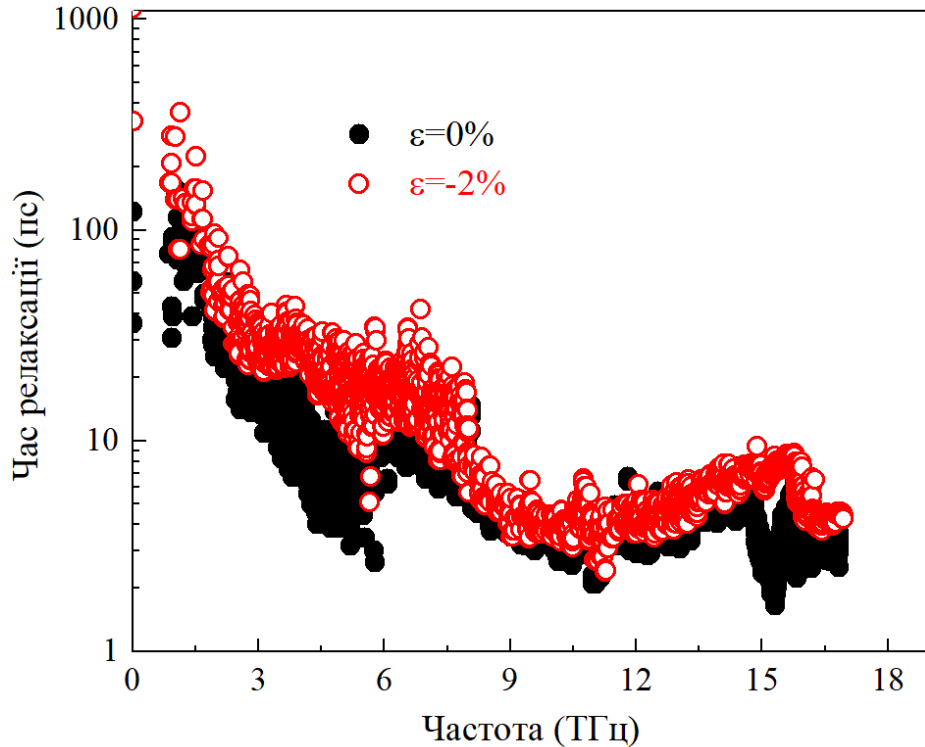


Рис. 4.17. Розрахований час життя коливальних мод для нанонитки Si до та після одновісної деформації

В той же час, для нанониток  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  деформаційний вплив на величину часу життя коливальних мод є практично непомітним (рис. 4.18). Ми це пов'язуємо з тим, що в нанонитках на основі твердого розчину кремній-германій теплові коливання інтенсивно розсіюються на неоднорідностях маси, які мають характерний розмір порядку міжатомної відстані. За таких умов деформаційний вплив на темпи розсіювання стає суттєво слабшим і в наших розрахунках не проявляється. Тому, беручи до уваги результати проведеного вище аналізу, можна стверджувати, що для нанониток на основі твердого розчину деформаційний вплив є слабким і пов'язується лише зі змінами густини коливальних станів. Відповідно, цим пояснюється і менший відсоток деформаційних змін коефіцієнта теплопровідності  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  нанониток порівняно зі структурами чистого кремнію.

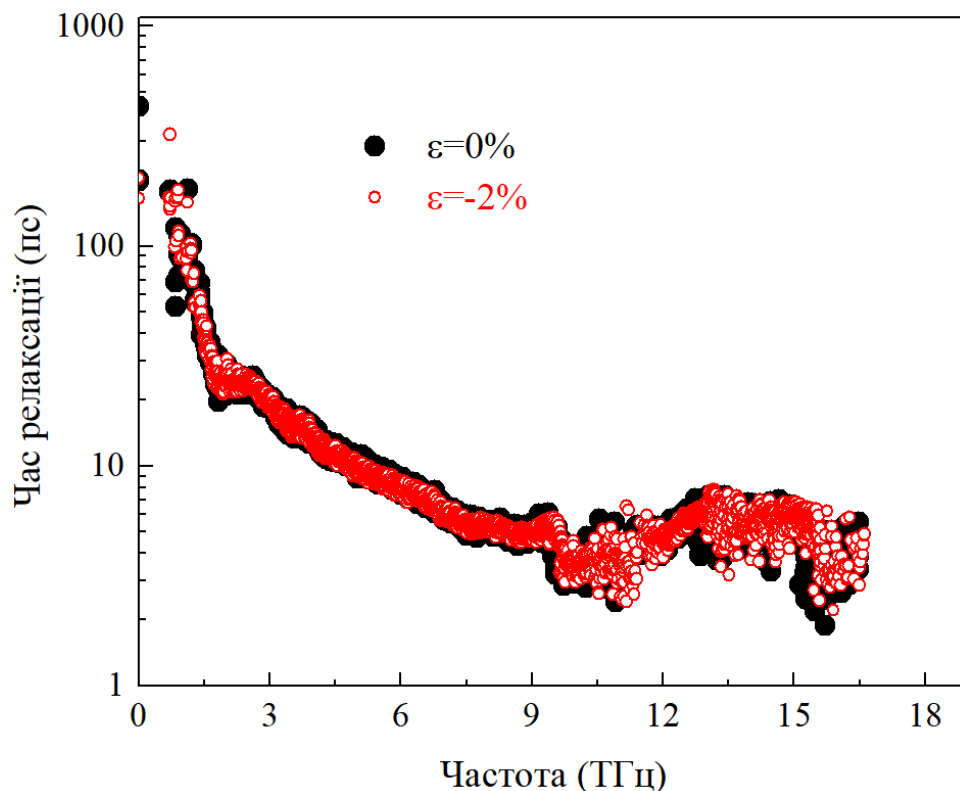


Рис. 4.18. Розрахований час життя коливальних мод для нанонитки  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  до та після одновісної деформації.

#### ***4.5. Вплив полів внутрішніх механічних деформацій на теплотранспортні властивості нанониток типу «ядро-оболонка»***

В нанонитках, створених на основі двох і більше напівпровідникових матеріалів з границею поділу між ними можлива поява полів внутрішніх деформацій, причиною яких є невідповідність кристалічних решіток. Прикладом зазначених нанониток є Si/Ge структури типу «ядро-оболонка», в яких на поверхню нанонитки (ядро) з одного матеріалу нарощено шар (оболонку) з іншого матеріалу [52-56]. Відомо, що параметр решітки германію є приблизно на 4% більшим, ніж для кремнію, тому при синтезі таких нанониток можна очікувати появу деформацій стиснення в Ge області і, навпаки, деформацій розтягу в Si області. Очевидно, що внутрішні деформації як додаткове джерело розсіювання фононів впливатимуть на процеси теплового транспорту в нанонитках «ядро-оболонка», а дослідження механізмів цього впливу мають прикладне значення, зокрема, для проектування термоелектричних модулів чи теплопровідних елементів термовольтаїки та електронної техніки.

В даній частині роботи було поставлено за мету встановити вплив полів внутрішніх деформацій на процеси фононного розсіювання для кремній-германієвих нанониток типу «ядро-оболонка». Для вирішення задачі спочатку розраховувалися величина і просторові розподіли внутрішніх деформацій в структурах. Створювалися нанонитки двох типів: «Si-ядро / Ge-оболонка» та «Ge-ядро / Si-оболонка». Початково, атоми кремнію та германію розміщувалися у вузлах кристалічної решітки типу алмаз з параметром решітки  $a=5.432 \text{ \AA}$ , що відповідає монокристалічному Si. Далі виконувалася процедура мінімізації енергії структури методом спряженого градієнту для визначення рівноважних положень атомів і полів внутрішніх деформацій. Розрахунок полів деформацій реалізовувався в пакеті OVITO на основі початкової та кінцевої конфігурації атомів в структурах. Відповідні результати

молекулярно-динамічних розрахунків показано на рис. 4.19 для наноніток зі структурою «Si-ядро / Ge-оболонка» та на рис. 4.20 для наноніток «Ge-ядро / Si-оболонка».

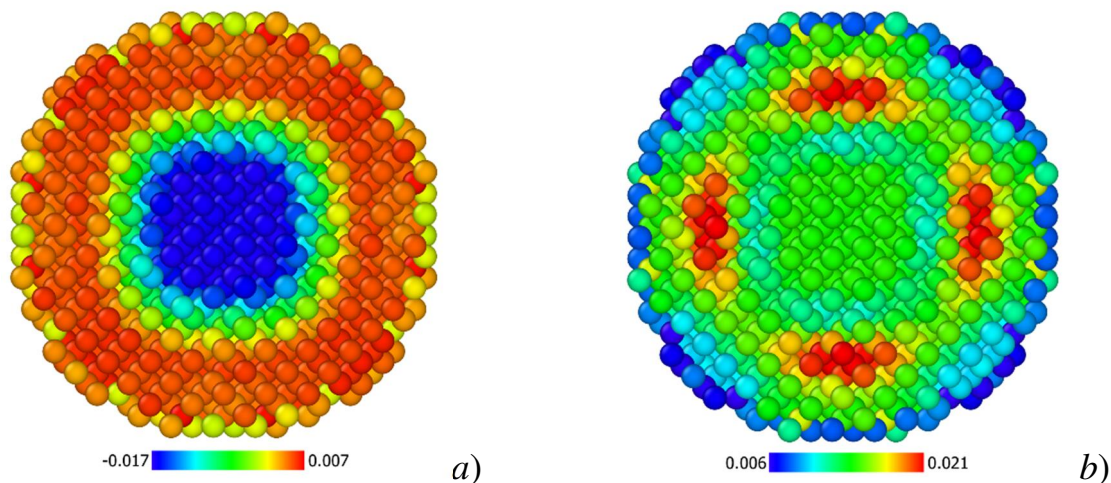


Рис. 4.19. Розраховані просторові розподіли внутрішніх деформацій розтягу/стиснення (*a*) та зсуву (*b*) для наноніток «Si-ядро / Ge-оболонка»

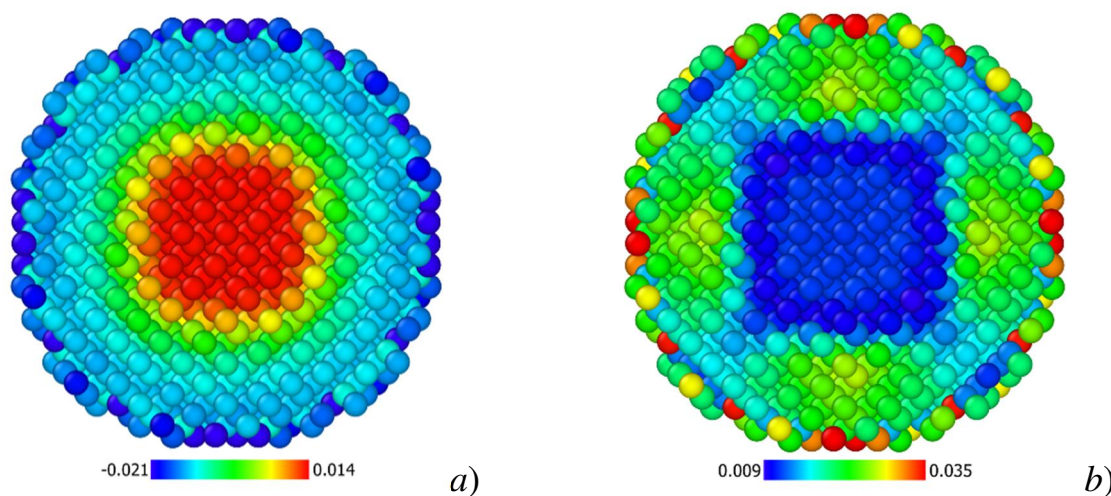


Рис. 4.20. Розраховані просторові розподіли внутрішніх деформацій розтягу/стиснення (*a*) та зсуву (*b*) для наноніток «Ge-ядро / Si-оболонка»

Область кремнієвого ядра в нанонітках типу «Si-ядро / Ge-оболонка» зазнає деформацій стиснення (рис. 4.19, *a*) з максимальним значенням приблизно 1,7%. В той же час, германієва оболонка перебуває під дією деформацій розтягу з максимальною величиною 0,7%. Крім того, на

гетеромежі Si/Ge помітними є деформації зсуву (рис. 4.20, *b*) з максимальним значенням до 2,1%.

В нанонитках зі структурою «Ge-ядро / Si-оболонка» область германієвого ядра перебуває під дією деформацій розтягу величиною ~ 1,4% (рис. 4.20, *a*), тоді як кремнієва оболонка зазнає деформацій стиснення з максимальним значенням близько 2,1%. Зсувні деформації в таких нанонитках становлять до 3,5% в приповерхневих ділянках (рис. 4.20, *b*).

Внесок описаних полів внутрішніх деформацій в загальну теплопровідність нанониток типу «ядро-оболонка» в роботі визначався за наступним оригінальним підходом. Відомо, що основними механізмами розсіювання фононів в таких нанонитках є (*a*) фонон-фононне розсіювання, темпи якого зростають зі збільшенням температури; (*b*) розсіювання на поверхні структури та гетеромежі «ядро-оболонка»; (*c*) розсіювання на неоднорідних деформаційних полях [53, 55, 56, 58]. Для відокремлення останнього механізму, було створено дві моделі нанониток: 1) Нанонитки з наявними внутрішніми деформаціями – тобто структури «Si-ядро / Ge-оболонка» чи «Ge-ядро / Si-оболонка», в яких задіяні всі перелічені механізми фононного розсіювання; 2) Нанонитки без внутрішніх деформацій, де для атомів Ge було використано потенціал взаємодії з коефіцієнтами кремнію з одночасним приписуванням їм маси атомів германію. В згенерованих таким способом нанонитках зберігаються механізми фонон-фононного та фонон-граничного розсіювання, тоді як деформаційний механізм виключається внаслідок наявності лише однієї кристалічної решітки кремнію.

Далі методом нерівноважної молекулярної динаміки було розраховано температурні залежності коефіцієнта теплопровідності для обох типів модельованих нанониток. Результати розрахунків представлено на рис. 4.21. Видно, що для нанониток з деформаціями коефіцієнт теплопровідності виявляється вищим у всьому досліджуваному інтервалі температур. Різниця між значенням теплопровідності нанониток двох типів складає від 5% до 12%. Отриманий результат можна пояснити ґрунтуючись з наступних міркувань.

При заданій температурі кремній володіє більшою теплопровідністю, ніж германій, тому коефіцієнт теплопровідності структури «Si-ядро / Ge-оболонка» буде визначатися здебільшого саме фононним транспортом в кремнієвому шарі. Виходячи з розрахованого розподілу внутрішніх напружень в такій структурі (рис. 4.19), кремнієве ядро зазнає деформацій стиснення. Тому спираючись на проведений в попередніх підрозділах аналіз деформаційного впливу на залежності  $v(\omega)$ ,  $\tau(\omega)$ ,  $g(\omega)$  можна зробити висновок, що внаслідок деформацій стиснення зростатиме швидкість поширення фононів, що в результаті і приводить до підвищення загальної теплопровідності структури.

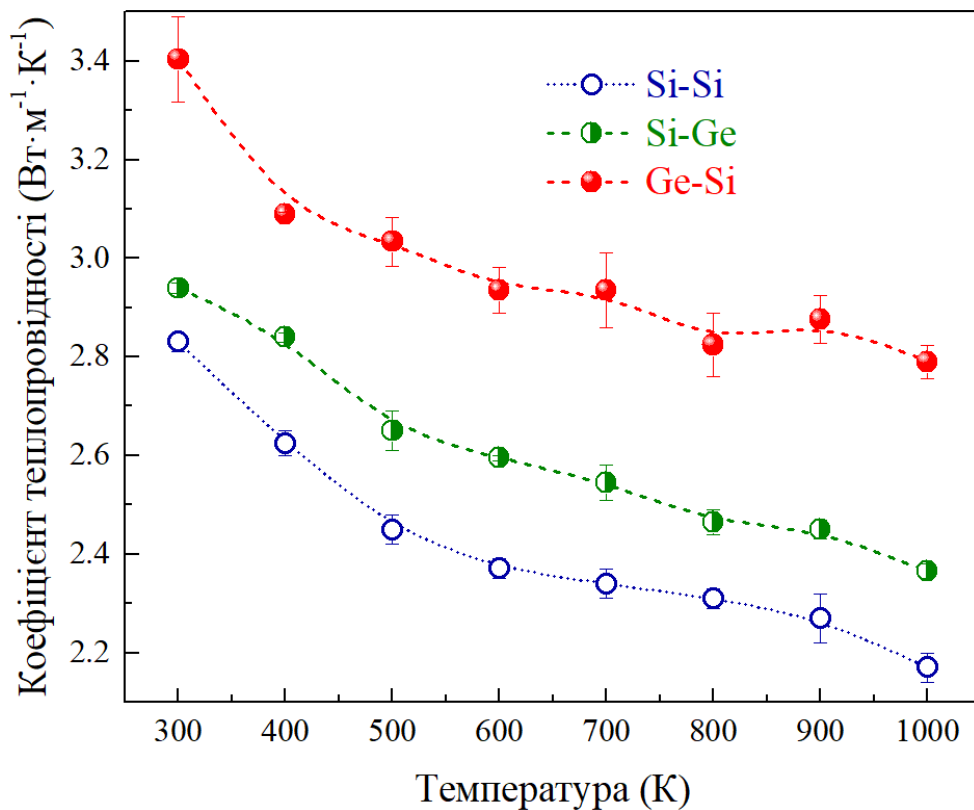


Рис. 4.21. Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності нанонитки SiGe типу «ядро-оболонка» з полями внутрішніх деформацій (Si-Ge та Ge-Si) та без внутрішніх деформацій (Si-Si).

Теплопровідність нанониток «Ge-ядро / Si-оболонка» також проявляє вищі значення в усьому інтервалі температур порівняно з нанонитками без

деформацій. Крім того, величина теплопровідності для таких структур виявляється вищою у порівнянні з нанонитками «Si-ядро / Ge-оболонка». Такий ефект може бути зумовлений тим, що кремнієва оболонка в нанонитках «Ge-ядро / Si-оболонка» зазнає більших деформацій стиснення ( $\epsilon_{max}=2,1\%$ ) порівняно зі структурами «Si-ядро / Ge-оболонка» ( $\epsilon_{max}=1,7\%$ ).

Таким чином, отримані результати щодо деформаційного впливу на теплотранспортні характеристики кремній-германієвих нанониток дозволяють розглядати пружні деформації як один з ефективних інструментів для керування тепловими властивостями наноструктурних об'єктів, перспективних для прикладних застосувань в енергоперетворенні та тепловому менеджменті.

## ВИСНОВКИ

- 1) Встановлено, що коефіцієнт теплопровідності кремнієвих нанониток зменшується при утворенні на їх поверхні оболонки з аморфного окислу  $\text{SiO}_2$ . Показано, що для нанониток  $\text{Si}$  фіксованого радіусу, теплопровідність структур монотонно зменшується при збільшенні товщини шару  $\text{SiO}_2$  в широкому інтервалі температур. Отримані результати можуть бути пояснені в рамках моделі двохканального теплового транспорту в нанонитках типу «ядро-оболонка».
- 2) Вперше методом молекулярної динаміки досліджено вплив кластеризації германію на теплопровідність  $k$  нанониток твердого розчину  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Виявлено, що збільшення розмірів нанокластерів германію веде до зростання теплопровідності  $k$  нанониток у порівнянні зі структурами неупорядкованого розчину  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з одночасною трансформацією температурної залежності  $k(T)$ . Доведено, що основним фактором зміни теплопровідності нанониток при кластеризації германію є делокалізація коливальних мод.
- 3) Вперше проведено молекулярно-динамічні розрахунки коефіцієнта теплопровідності порожнистих нанониток на основі кремнію. Виявлено, що зростання радіусу циліндричної порожнини проявляється в зменшенні коефіцієнту теплопровідності нанониток та його слабкій залежності від температури. Показано, що при появі порожнини в  $\text{Si}$  нанонитках утворюються аморфізовані приповерхневі області, об'ємна частка яких зростає зі збільшенням радіусу порожнини. Цим зумовлена поява локалізованих коливальних мод в порожнистих нанонитках та відповідна зміна коефіцієнта їх теплопровідності.
- 4) Змодельовано механічну поведінку нанониток  $\text{SiGe}$  з різними розмірами порожнини, співвідношенням компонент і температурою. Виявлено, що в нанонитках з високою часткою порожнини відбувається перехід від крихкого до в'язкого руйнування з одночасним зменшенням модуля

Юнга матеріалу. Показано, що головним чинником зміни механічних властивостей нанониток є структурні порушення в приповерхневих ділянках, зумовлені появою порожнини.

- 5) Виявлено, що зміна співвідношення кремнію та германію в нанонитках SiGe не впливає на механізм їх крихкого руйнування під час одновісної деформації, зумовлюючи лише зміну модуля Юнга структури та напруження руйнування. При цьому збільшення температури в інтервалі 300 К-1000 К майже не впливає на величину модуля Юнга і приводить до зменшення напруження руйнування нанониток та появи ділянки пластичної деформації при високих температурах.
- 6) Встановлено, що коефіцієнт теплопровідності нанониток на основі кремнію та твердого розчину кремній-германій зменшується під дією одновісної деформації розтягу, а при деформації стиснення має місце зворотний ефект. Показано, що відносна зміна коефіцієнта теплопровідності під впливом одновісної деформації є вищою для нанониток Si, ніж для структур SiGe. Доведено, що деформаційні зміни коефіцієнта теплопровідності кремнієвих нанониток визначаються змінами швидкості поздовжніх акустичних коливань, часу життя акустичних коливань та змінами жорсткості міжатомних зв'язків в матеріалі.
- 7) Проаналізовано вплив полів внутрішніх деформацій невідповідності на теплопровідність нанониток типу «Si-ядро – Ge оболонка» та «Ge-ядро – Si оболонка». Показано, що врахування внутрішніх напружень, проявляється в зростанні коефіцієнта теплопровідності структури незалежно від її типу.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1]. Coutinho, M. J. P., Bento, D., Souza, A., Cruz, R., Afonso, F., Lau, F., Suleman, A., Barbosa, F. R., Gandolfi, R., Affonso, W., Odaguil, F., Westin, M. F., Reis, R., & Da Silva, C. R. (2023). A review on the recent developments in thermal management systems for hybrid-electric aircraft. *Applied Thermal Engineering*, 227, 120427. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.120427>
- [2]. Khan, S. A., Hussain, I., Thakur, A. K., Yu, S., Lau, K. T., He, S., Dong, K., Chen, J., Li, X., Ahmad, M., & Zhao, J. (2024). Advancements in battery Thermal Management system for Fast Charging/Discharging applications. *Energy Storage Materials*, 65, 103144. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.103144>
- [3]. Chen, W., Shi, X., Zou, J., & Chen, Z. (2022). Thermoelectric coolers for on-chip thermal management: Materials, design, and optimization. *Materials Science & Engineering. R, Reports*, 151, 100700. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2022.100700>
- [4]. CRC Handbook of Thermoelectrics. (n.d.). Routledge & CRC Press. <https://www.routledge.com/CRC-Handbook-of-Thermoelectrics/Rowe/p/book/9780849301469>
- [5]. Huang, L., Zheng, Y., Xing, L., & Hou, B. (2023). Recent progress of thermoelectric applications for cooling/heating, power generation, heat flux sensor and potential prospect of their integrated applications. *Thermal Science and Engineering Progress*, 45, 102064. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2023.102064>
- [6]. Dong, J., Suwardi, A., Tan, X. Y., Jia, N., Sağlık, K., Ji, R., Wang, X., Zhu, Q., Xu, J., & Yan, Q. (2023). Challenges and opportunities in low-dimensional thermoelectric nanomaterials. *Materials Today*, 66, 137–157. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.04.021>
- [7]. Kaur, I., & Singh, P. (2023). Progress in minichannel-based thermal management of lithium-ion batteries. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 187, 113711. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113711>

- [8]. Moore, A. L., & Shi, L. (2014). Emerging challenges and materials for thermal management of electronics. *Materials Today*, 17(4), 163–174. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.003>
- [9]. Inyushkin, A. V., Taldenkov, A. H., Ager, J. W., Haller, E. E., Riemann, H., Abrosimov, N. V., Pohl, H., & Becker, P. (2018). Ultrahigh thermal conductivity of isotopically enriched silicon. *Journal of Applied Physics*, 123(9). <https://doi.org/10.1063/1.5017778>
- [10]. Srivastava, G. P. (2022). *The Physics of Phonons*. <https://doi.org/10.1201/9781003141273>
- [11]. Terry M. Tritt. Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications. *Springer New York, NY* (2006). 290 p. <https://doi.org/10.1007/b136496>
- [12]. D.K. Ravikumar, Y.Than, W. Xu, and J. Longtin (2017). Thermal considerations in the cryogenic regime for the BNL double ridge higher order mode waveguide. *Phys. Rev. Accel. Beams* 20, 093201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevAccelBeams.20.093201>
- [13]. N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath (2021). Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Mater. Adv.*, 2, 1821-1871. <https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>
- [14]. Cui, Y., Zhong, Z., Wang, D., Wang, W. U., & Lieber, C. M. (2003). High performance silicon nanowire field effect transistors. *Nano Letters*, 3(2), 149–152. <https://doi.org/10.1021/nl025875l>
- [15]. Yang, Y., Yuan, W., Kang, W., Ye, Y., Pan, Q., Zhang, X., Ke, Y., Wang, C., Qiu, Z., & Tang, Y. (2020). A review on silicon nanowire-based anodes for next-generation high-performance lithium-ion batteries from a material-based perspective. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(4), 1577–1594. <https://doi.org/10.1039/c9se01165j>
- [16]. Perraud, S., Poncet, S., Noel, S., Levis, M., Faucherand, P., Rouviere, E., Thony, P., Jaussaud, C., & Delsol, R. (2009). Full process for integrating silicon nanowire arrays into solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells/Solar Energy*

<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.04.009>

[17]. Ray, U., Sarkar, S., & Banerjee, D. (2023). Silicon nanowires as an efficient material for hydrogen evolution through catalysis: A review. *Catalysis Today*, 423, 113964. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.11.025>

[18]. Sreejith, S., Ajayan, J., Reddy, N., & Manikandan, M. (2023). Recent Advances and Prospects in Silicon nanowire Sensors: A Critical review. *Silicon*, 16(2), 485–511. <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02723-w>

[19]. Domínguez-Adame, F., Martín-González, M., Sánchez, D., & Cantarero, A. (2019). Nanowires: A route to efficient thermoelectric devices. *Physica. E, Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 113, 213–225. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.03.021>

[20]. Hsu, C., Rheima, A. M., Abbas, Z. S., Faryad, M., Kadhim, M. M., Altimari, U. S., Dawood, A. H., Al-Bayati, A. D. J., Abed, Z. T., Radhi, R. S., Jaber, A. S., Hachim, S. K., Ali, F. K., Mahmoud, Z. H., Pour, G. B., & Kianfar, E. (2023). Nanowires Properties and Applications: A review study. *South African Journal of Chemical Engineering*, 46, 286–311. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.08.006>

[21]. Zhang, Z., Hu, S., Chen, J., & Li, B. (2017). Hexagonal boron nitride: a promising substrate for graphene with high heat dissipation. *Nanotechnology*, 28(22), 225704. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6e49>

[22]. Volz, S., & Chen, G. (1999). Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 75(14), 2056–2058. <https://doi.org/10.1063/1.124914>

[23]. Li, D., Wu, Y., Kim, P., Shi, L., Yang, P., & Majumdar, A. (2003). Thermal conductivity of individual silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 83(14), 2934–2936. <https://doi.org/10.1063/1.1616981>

[24]. Lu, M. (2023). Heat transfer in nanostructured materials. *Nanomaterials*, 13(6), 1062. <https://doi.org/10.3390/nano13061062>

[25]. Hochbaum, A. I., Chen, R., Delgado, R. D., Liang, W., Garnett, E. C., Najarian, M., Majumdar, A., & Yang, P. (2008). Enhanced thermoelectric

- performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451(7175), 163–167.  
<https://doi.org/10.1038/nature06381>
- [26]. Volz, S., & Chen, G. (1999). Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 75(14), 2056–2058.  
<https://doi.org/10.1063/1.124914>
- [27]. Wang, S. C., Liang, X. G., Xu, X., & Ohara, T. (2009). Thermal conductivity of silicon nanowire by nonequilibrium molecular dynamics simulations. *Journal of Applied Physics*, 105(1). <https://doi.org/10.1063/1.3063692>
- [28]. Yang, N., Zhang, G., & Li, B. (2010). Violation of Fourier's law and anomalous heat diffusion in silicon nanowires. *Nano Today*, 5(2), 85–90.  
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.02.002>
- [29]. Hsiao, T., Chang, H., Liou, S., Chu, M., Lee, S., & Chang, C. (2013). Observation of room-temperature ballistic thermal conduction persisting over 8.3  $\mu\text{m}$  in SiGe nanowires. *Nature Nanotechnology*, 8(7), 534–538.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2013.121>
- [30]. Hsiao, T., Huang, B., Chang, H., Liou, S., Chu, M., Lee, S., & Chang, C. (2015). Micron-scale ballistic thermal conduction and suppressed thermal conductivity in heterogeneously interfaced nanowires. *Physical Review B*, 91(3).  
<https://doi.org/10.1103/physrevb.91.035406>
- [31]. Xie, G., Guo, Y., Li, B., Yang, L., Zhang, K., Tang, M., & Zhang, G. (2013). Phonon surface scattering controlled length dependence of thermal conductivity of silicon nanowires. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(35), 14647. <https://doi.org/10.1039/c3cp50969a>
- [32]. Martin, P., Akšamija, Z., Pop, E., & Ravaioli, U. (2009). Impact of Phonon-Surface roughness scattering on thermal conductivity of thin Si nanowires. *Physical Review Letters*, 102(12). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.102.125503>
- [33]. Li, W., Mingo, N., Lindsay, L., Broido, D., Stewart, D. A., & Katcho, N. A. (2012). Thermal conductivity of diamond nanowires from first principles. *Physical Review B*, 85(19). <https://doi.org/10.1103/physrevb.85.195436>

- [34]. Martin, P., Akšamija, Z., Pop, E., & Ravaioli, U. (2010). Reduced thermal conductivity in nanoengineered rough Ge and GaAs nanowires. *Nano Letters*, 10(4), 1120–1124. <https://doi.org/10.1021/nl902720v>
- [35]. Mehta, R. R., Chugh, S., & Chen, Z. (2015). Enhanced electrical and thermal conduction in graphene-encapsulated copper nanowires. *Nano Letters*, 15(3), 2024–2030. <https://doi.org/10.1021/nl504889t>
- [36]. Feser, J. P., Sadhu, J., Azeredo, B., Hsu, K. C., Ma, J., Kim, J., Seong, M., Fang, N. X., Li, X., Ferreira, P. M., Sinha, S., & Cahill, D. G. (2012). Thermal conductivity of silicon nanowire arrays with controlled roughness. *Journal of Applied Physics*, 112(11). <https://doi.org/10.1063/1.4767456>
- [37]. Chen, J., Zhang, G., & Li, B. (2011). A universal gauge for thermal conductivity of silicon nanowires with different cross sectional geometries. *The Journal of Chemical Physics*, 135(20). <https://doi.org/10.1063/1.3663386>
- [38]. He, Y., & Galli, G. (2012). Microscopic origin of the reduced thermal conductivity of silicon nanowires. *Physical Review Letters*, 108(21). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.108.215901>
- [39]. Lee, J., Lee, W., Lim, J., Yu, Y., Kong, Q., Urban, J. J., & Yang, P. (2016). Thermal transport in silicon nanowires at high temperature up to 700 K. *Nano Letters*, 16(7), 4133–4140. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00956>
- [40]. Ponomareva, I., Srivastava, D., & Menon, M. (2007). Thermal conductivity in thin silicon nanowires: Phonon confinement effect. *Nano Letters*, 7(5), 1155–1159. <https://doi.org/10.1021/nl062823d>
- [41]. Zhou, Y., Zhang, X., & Hu, M. (2017). Nonmonotonic Diameter Dependence of Thermal Conductivity of Extremely Thin Si Nanowires: Competition between Hydrodynamic Phonon Flow and Boundary Scattering. *Nano Letters*, 17(2), 1269–1276. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05113>
- [42]. Holmes, J. D., Johnston, K. P., Doty, C., & Korgel, B. A. (2000). Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires. *Science*, 287(5457), 1471–1473. <https://doi.org/10.1126/science.287.5457.1471>

- [43]. Markussen, T., Jauho, A., & Brandbyge, M. (2008). Heat conductance is strongly anisotropic for pristine silicon nanowires. *Nano Letters*, 8(11), 3771–3775. <https://doi.org/10.1021/nl8020889>
- [44]. Chen, J., Zhang, G., & Li, B. (2011). A universal gauge for thermal conductivity of silicon nanowires with different cross sectional geometries. *The Journal of Chemical Physics*, 135(20). <https://doi.org/10.1063/1.3663386>
- [45]. Chen, J., Zhang, G., & Li, B. (2010). Remarkable reduction of thermal conductivity in silicon nanotubes. *Nano Letters*, 10(10), 3978–3983. <https://doi.org/10.1021/nl101836z>
- [46]. Zhang, Z., Xie, Y., Peng, Q., & Chen, Y. (2016). A theoretical prediction of super high-performance thermoelectric materials based on MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> hybrid nanoribbons. *Scientific Reports*, 6(1). <https://doi.org/10.1038/srep21639>
- [47]. Xie, G., Guo, Y., Wei, X., Zhang, K., Sun, L., Zhong, J., Zhang, G., & Zhang, Y. (2014). Phonon mean free path spectrum and thermal conductivity for Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> nanowires. *Applied Physics Letters*, 104(23). <https://doi.org/10.1063/1.4882083>
- [48]. Chen, J., Zhang, G., & Li, B. (2009). Tunable thermal conductivity of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> nanowires. *Applied Physics Letters*, 95(7). <https://doi.org/10.1063/1.3212737>
- [49]. Li, W., & Mingo, N. (2013). Alloy enhanced anisotropy in the thermal conductivity of Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> nanowires. *Journal of Applied Physics*, 114(5). <https://doi.org/10.1063/1.4817523>
- [50]. Hu, M., & Poulikakos, D. (2012). Si/Ge Superlattice Nanowires with Ultralow Thermal Conductivity. *Nano Letters*, 12(11), 5487–5494. <https://doi.org/10.1021/nl301971k>
- [51]. Mu, X., Wang, L., Yang, X., Zhang, P., To, A. C., & Luo, T. (2015). Ultra-low thermal conductivity in Si/Ge hierarchical superlattice nanowire. *Scientific Reports*, 5(1). <https://doi.org/10.1038/srep16697>

- [52]. Yang, K., Cantarero, A., Rubio, Á., & D'Agosta, R. (2015). Optimal thermoelectric figure of merit of Si/Ge core-shell nanowires. *Nano Research*, 8(8), 2611–2619. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0766-2>
- [53]. Yang, R., Chen, G., & Dresselhaus, M. S. (2005). Thermal conductivity modeling of core-shell and tubular nanowires. *Nano Letters*, 5(6), 1111–1115. <https://doi.org/10.1021/nl0506498>
- [54]. Prasher, R. (2006). Thermal conductivity of tubular and core/shell nanowires. *Applied Physics Letters*, 89(6). <https://doi.org/10.1063/1.2336720>
- [55]. Hu, M., Giapis, K. P., Goicochea, J. V., Zhang, X., & Poulidakos, D. (2011). Significant reduction of thermal conductivity in Si/Ge core-shell nanowires. *Nano Letters*, 11(2), 618–623. <https://doi.org/10.1021/nl103718a>
- [56]. Chen, J., Zhang, G., & Li, B. (2011). Phonon coherent resonance and its effect on thermal transport in core-shell nanowires. *The Journal of Chemical Physics*, 135(10). <https://doi.org/10.1063/1.3637044>
- [57]. Chen, J., Zhang, G., & Li, B. (2012). Impacts of atomistic coating on thermal conductivity of germanium nanowires. *Nano Letters*, 12(6), 2826–2832. <https://doi.org/10.1021/nl300208c>
- [58]. Wingert, M. C., Chen, Z. C. Y., Dechaumphai, E., Moon, J., Kim, J. H., Xiang, J., & Chen, R. (2011). Thermal conductivity of Ge and Ge-Si core-shell nanowires in the Phonon confinement regime. *Nano Letters*, 11(12), 5507–5513. <https://doi.org/10.1021/nl203356h>
- [59]. Hopkins, P. E., Reinke, C. M., Su, M. F., Olsson, R. H., Shaner, E. A., Leseman, Z. C., Serrano, J. R., Phinney, L. M., & El-Kady, I. F. (2010). Reduction in the thermal conductivity of single crystalline silicon by phononic crystal patterning. *Nano Letters*, 11(1), 107–112. <https://doi.org/10.1021/nl102918q>
- [60]. Yang, L., Yang, N., & Li, B. (2014). Extreme Low Thermal Conductivity in Nanoscale 3D Si Phononic Crystal with Spherical Pores. *Nano Letters*, 14(4), 1734–1738. <https://doi.org/10.1021/nl403750s>
- [61]. Weisse, J. M., Marconnet, A., Kim, D. R., Rao, P. M., Panzer, M. A., Goodson, K. E., & Zheng, X. (2012). Thermal conductivity in porous silicon

nanowire arrays. *Nanoscale Research Letters*, 7(1). <https://doi.org/10.1186/1556-276x-7-554>

[62]. Cartoixà, X., Dettori, R., Melis, C., Colombo, L., & Rurali, R. (2016). Thermal transport in porous Si nanowires from approach-to-equilibrium molecular dynamics calculations. *Applied Physics Letters*, 109(1). <https://doi.org/10.1063/1.4955038>

[63]. Zhao, J., Deng, Y., Wei, H., Zheng, X., Yu, Z., Shao, Y., Shield, J. E., & Huang, J. (2017). Strained Hybrid Perovskite Thin Films and Their Impact on the Intrinsic Stability of Perovskite Solar Cells. *Science Advances*, 3(11). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aao5616>

[64]. Singh, S., & Khare, N. (2018). Effect of Intrinsic Strain on the Optical Bandgap and Magnetic Properties of Single Domain  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles. *Applied Physics A*, 124(2). <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1546-5>

[65]. Liao, X., Feng, H., Xiao, H., & Chen, X. (2016). Effects of Intrinsic Strain on the Structural Stability and Mechanical Properties of Phosphorene Nanotubes. *Nanotechnology*, 27(21), 215701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/21/215701>

[66]. Auzelle, T., Biquard, X., Bellet-Amalric, E., Fang, Z., Roussel, H., Cros, A., & Daudin, B. (2016). Unraveling the Strain State of GaN Down to Single Nanowires. *Journal of Applied Physics*, 120(22). <https://doi.org/10.1063/1.4971967>

[67]. Jindal, V. K., Grandusky, J. R., Jamil, M., Tripathi, N., Thiel, B. L., Shahedipour-Sandvik, F., Balch, J., & LeBoeuf, S. F. (2008). Effect of Interfacial Strain on the Formation of AlGaIn Nanostructures by Selective Area Heteroepitaxy. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 40(3), 478–483. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2007.07.026>

[68]. Han, X., Kou, L., Lang, X., Xia, J., Wang, N., Qin, R., Lu, J., Xu, J., Liao, Z., Zhang, X., Shan, X., Song, X., Gao, J., Guo, W., & Yu, D. (2009). Electronic and Mechanical Coupling in Bent ZnO Nanowires. *Advanced Materials*, 21(48), 4937–4941. <https://doi.org/10.1002/adma.200900956>

- [69]. Martín-Sánchez, J., Trotta, R., Piredda, G., Schimpf, C., Trevisi, G., Seravalli, L., Frigeri, P., Stroj, S., Lettner, T., Reindl, M., Wildmann, J. S., Edlinger, J., & Rastelli, A. (2016). Reversible Control of In-Plane Elastic Stress Tensor in Nanomembranes. *Advanced Optical Materials*, 4(5), 682–687. <https://doi.org/10.1002/adom.201500779>
- [70]. Signorello, G., Karg, S., Björk, M., Gotsmann, B., & Riel, H. (2013). Tuning the Light Emission From GaAs Nanowires Over 290 meV With Uniaxial Strain. *Nano Letters*, 13(3), 917–924. <https://doi.org/10.1021/nl303694c>
- [71]. Wei, B., Zheng, K., Yuan, J., Zhang, Y., Zhang, Z., & Han, X. (2012). Size-Dependent Bandgap Modulation of ZnO Nanowires by Tensile Strain. *Nano Letters*, 12(9), 4595–4599. <https://doi.org/10.1021/nl301897q>
- [72]. Fu, X., Liao, Z., Liu, R., Lin, F., Xu, J., Zhu, R., Zhong, W., Liu, Y., Guo, W., & Yu, D. (2015). Strain Loading Mode Dependent Bandgap Deformation Potential in ZnO Micro/Nanowires. *ACS Nano*, 9(12), 11960–11967. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b04617>
- [73]. Fu, X., Su, C., Fu, Q., Zhu, X., Zhu, R., Liu, C., Liao, Z., Xu, J., Guo, W., Feng, J., Li, J., & Yu, D. (2014). Tailoring Exciton Dynamics by Elastic Strain-Gradient in Semiconductors. *Advanced Materials*, 26(16), 2572–2579. <https://doi.org/10.1002/adma.201305058>
- [74]. Fu, X., Liao, Z., Ye, Y., Xu, J., Dai, L., Zhu, R., Guo, W., & Yu, D. (2014). Outermost Tensile Strain Dominated Exciton Emission in Bending CdSe Nanowires. *Science China Materials*, 57(1), 26–33. <https://doi.org/10.1007/s40843-014-0002-y>
- [75]. Fu, X., Jacopin, G., Shahmohammadi, M., Liu, R., Benameur, M., Ganière, J., Feng, J., Guo, W., Liao, Z., Deveaud, B., & Yu, D. (2014). Exciton Drift in Semiconductors under Uniform Strain Gradients: Application to Bent ZnO Microwires. *ACS Nano*, 8(4), 3412–3420. <https://doi.org/10.1021/nn4062353>
- [76]. Oh, J. H., Kim, T. I., Kwon, H., & Park, I. (2024). Strain modulation effects on Two-Dimensional tellurium for advanced p-type transistor applications.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159288>

[77]. Chu, M., Sun, Y., Aghoram, U., & Thompson, S. E. (2009). Strain: a solution for higher carrier mobility in nanoscale MOSFETs. *Annual Review of Materials Research*, 39(1), 203–229. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-082908-145312>

[78]. Muthaiah, R., & Garg, J. (2021). Strain tuned thermal conductivity reduction in Indium Arsenide (InAs) – A first-principles study. *Computational Materials Science*, 196, 110531. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110531>

[79]. Muthaiah, R., Tarannum, F., & Garg, J. (2021a). Strain tuned low thermal conductivity in Indium Antimonide (InSb) through increase in anharmonic phonon scattering - A first-principles study. *Solid State Communications*, 334–335, 114378. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114378>

[80]. Samvedi, V., & Tomar, V. (2010). The role of straining and morphology in thermal conductivity of a set of Si–Ge superlattices and biomimetic Si–Ge nanocomposites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(13), 135401. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/13/135401>

[81]. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887), 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>

[82]. Lee, C., Wei, X., Li, Q., Carpick, R. W., Kysar, J. W., & Hone, J. (2009b). Elastic and frictional properties of graphene. *Physica Status Solidi (B) Basic Solid State Physics*, 246(11–12), 2562–2567. <https://doi.org/10.1002/pssb.200982329>

[83]. Tao, W., Lan, J., Hu, C., Chen, X., & Geng, H. (2022b). Biaxial strain tuned electronic structure, lattice thermal conductivity and thermoelectric properties of MgI<sub>2</sub> monolayer. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 148, 106791. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106791>

[84]. Hu, Y., Li, D., Yin, Y., Li, S., Ding, G., Zhou, H., & Zhang, G. (2020b). The important role of strain on phonon hydrodynamics in diamond-like bi-layer

graphene. *Nanotechnology*, 31(33), 335711. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8ee1>

[85]. Blackburn, J. L., Ferguson, A. J., Cho, C., & Grunlan, J. C. (2018). Carbon-Nanotube-Based thermoelectric materials and devices. *Advanced Materials*, 30(11). <https://doi.org/10.1002/adma.201704386>

[86]. Amiri, A., Shanbedi, M., Chew, B. T., Kazi, S., & Solangi, K. (2016). Toward improved engine performance with crumpled nitrogen-doped graphene based water–ethylene glycol coolant. *Chemical Engineering Journal*, 289, 583–595. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.083>

[87]. Lin, Y., Jia, Y., Alva, G., & Fang, G. (2018). Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 82, 2730–2742. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.002>

[88]. Pang, Z., Gu, X., Wei, Y., Yang, R., & Dresselhaus, M. S. (2016). Bottom-up Design of Three-Dimensional Carbon-Honeycomb with Superb Specific Strength and High Thermal Conductivity. *Nano Letters*, 17(1), 179–185. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03711>

[89]. Kholmanov, I., Kim, J. H., Ou, E., Ruoff, R. S., & Shi, L. (2015). Continuous Carbon Nanotube–Ultrathin graphite hybrid foams for increased thermal conductivity and suppressed subcooling in composite phase change materials. *ACS Nano*, 9(12), 11699–11707. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b02917>

[90]. Li, X., Maute, K., Dunn, M. L., & Yang, R. (2010b). Strain effects on the thermal conductivity of nanostructures. *Physical Review B*, 81(24). <https://doi.org/10.1103/physrevb.81.245318>

[91]. Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R. A., Bolintineanu, D., Brown, W. M., Crozier, P., Veld, P. J. I. ‘., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M. J., Tranchida, J., Trott, C. R., & Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, 271, 108171. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>

- [92]. Stukowski, A. (2009). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(1), 015012. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
- [93]. Kang, K., & Cai, W. (2007). Brittle and ductile fracture of semiconductor nanowires – molecular dynamics simulations. *The Philosophical Magazine a Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 87(14–15), 2169–2189. <https://doi.org/10.1080/14786430701222739>
- [94]. Swadener, J., Baskes, M. I., & Nastasi, M. (2002). Molecular Dynamics simulation of brittle fracture in silicon. *Physical Review Letters*, 89(8). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.89.085503>
- [95]. Kang, K., & Cai, W. (2010). Size and temperature effects on the fracture mechanisms of silicon nanowires: Molecular dynamics simulations. *International Journal of Plasticity*, 26(9), 1387–1401. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2010.02.001>
- [96]. Xu, W., & Kim, W. K. (2019). Molecular dynamics simulation of the uniaxial tensile test of silicon nanowires using the MEAM potential. *Mechanics of Materials*, 137, 103140. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2019.103140>
- [97]. Swadener, J., Baskes, M. I., & Nastasi, M. (2005). Stress-induced platelet formation in silicon: A molecular dynamics study. *Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics*, 72(20). <https://doi.org/10.1103/physrevb.72.201202>
- [98]. Byeong-Joo Lee (2007). A modified embedded atom method interatomic potential for silicon. *Calphad*, 31(1), 95-104. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2006.10.002>
- [99]. Eun Ha Kim, Young-Han Shin, Byeong-Joo Lee (2008). A modified embedded-atom method interatomic potential for Germanium. *Calphad*, 32(1), 34-42. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.12.003>

[100]. Müller-Plathe, F. (1997). A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. *Journal of Chemical Physics*, 106(14), 6082–6085. <https://doi.org/10.1063/1.473271>

[101]. Tersoff, J. (1988). New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 37(12), 6991–7000. <https://doi.org/10.1103/physrevb.37.6991>

[102]. Tersoff, J. (1989). Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 39(8), 5566–5568. <https://doi.org/10.1103/physrevb.39.5566>

[103]. Kubo R 1966 The fluctuation-dissipation theorem *Rep. Prog. Phys.* 29 255.

[104]. J. M. Dickey and A. Paskin (1969). Computer Simulation of the Lattice Dynamics of Solids. *Phys. Rev.* 188, 1407-1418. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.188.1407>

[105]. Bodapati, A., Schelling, P. K., Phillpot, S. R., & Keblinski, P. (2006). Vibrations and thermal transport in nanocrystalline silicon. *Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics*, 74(24). <https://doi.org/10.1103/physrevb.74.245207>

[106]. Gao, Y., Wang, H., & Daw, M. S. (2015). Calculations of lattice vibrational mode lifetimes using Jazz: a Python wrapper for LAMMPS. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 23(4), 045002. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/23/4/045002>

[107]. Solid State Physics, Supplement 3: Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation / A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, I. P. Ipatova // *Acta Crystallographica Section A* -- 1973. -- V.29. -- P. 314.

[108]. He, Y., Yu, W., & Ouyang, G. (2016). Shape-dependent conversion efficiency of Si nanowire solar cells with polygonal cross-sections. *Journal of Applied Physics*, 119(22). <https://doi.org/10.1063/1.4953377>

[109]. Esfahani, M. N., Kilinc, Y., Karakan, M. Ç., Orhan, E., Hanay, M. S., Leblebici, Y., & Alaca, B. E. (2018). Piezoresistive silicon nanowire resonators as

embedded building blocks in thick SOI. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 28(4), 045006. <https://doi.org/10.1088/1361-6439/aaab2f>

[110]. Katiyar, A. K., Sinha, A. K., Manna, S., & Ray, S. K. (2014). Fabrication of Si/ZnS radial nanowire heterojunction arrays for white light emitting devices on Si substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(17), 15007–15014. <https://doi.org/10.1021/am5028605>

[111]. Goktas, N. I., Wilson, P., Ghukasyan, A., Wagner, D., McNamee, S., & LaPierre, R. R. (2018). Nanowires for energy: A review. *Applied Physics Reviews*, 5(4), 041305. <https://doi.org/10.1063/1.5054842>

[112]. Sarikurt, S., Ozden, A., Kandemir, A., Sevik, C., Kinaci, A., Haskins, J. B., & Cagin, T. (2016). Tailoring thermal conductivity of silicon/germanium nanowires utilizing core-shell architecture. *Journal of Applied Physics*, 119(15). <https://doi.org/10.1063/1.4946835>

[113]. Liu, X., Zhang, G., Pei, Q., & Zhang, Y. (2014). Modulating the thermal conductivity of silicon nanowires via surface amorphization. *Science China. Technological Sciences/Science China. Technological Sciences*, 57(4), 699–705. <https://doi.org/10.1007/s11431-014-5496-2>

[114]. Kuryliuk, V. V., & Korotchenkov, O. A. (2017). Atomistic simulation of the thermal conductivity in amorphous SiO<sub>2</sub> matrix/Ge nanocrystal composites. *Physica. E, Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 88, 228–236. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.01.021>

[115]. Glassbrenner, C. J., & Slack, G. A. (1964). Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3°K to the Melting Point. *Physical Review*, 134(4A), A1058–A1069. <https://doi.org/10.1103/physrev.134.a1058>

[116]. Zushi, T., Ohmori, K., Yamada, K., & Watanabe, T. (2015). Effect of aSiO<sub>2</sub> layer on the thermal transport properties of {100} Si nanowires: A molecular dynamics study. *Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics*, 91(11). <https://doi.org/10.1103/physrevb.91.115308>

- [117]. Hu, M., Zhang, X., Giapis, K. P., & Poulidakos, D. (2011). Thermal conductivity reduction in core-shell nanowires. *Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics*, 84(8). <https://doi.org/10.1103/physrevb.84.085442>
- [118]. Fischer, I. A., Brehm, M., De Seta, M., Isella, G., Paul, D. J., Virgilio, M., & Capellini, G. (2022). On-chip infrared photonics with Si-Ge-heterostructures: What is next? *APL Photonics*, 7(5). <https://doi.org/10.1063/5.0078608>
- [119]. Stokes, K., Flynn, G., Geaney, H., Bree, G., & Ryan, K. M. (2018). Axial Si-Ge heterostructure nanowires as Lithium-Ion battery anodes. *Nano Letters*, 18(9), 5569–5575. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01988>
- [120]. Ossicini, S., Amato, M., Guerra, R., Palummo, M., & Pulci, O. (2010). Silicon and Germanium nanostructures for photovoltaic applications: Ab-Initio results. *Nanoscale Research Letters*, 5(10), 1637–1649. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9688-9>
- [121]. Li, Y., Wang, G., Akbari-Saatlu, M., Procek, M., & Radamson, H. H. (2021). Si and SiGe Nanowire for Micro-Thermoelectric Generator: A Review of the Current State of the Art. *Frontiers in Materials*, 8. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.611078>
- [122]. Kim, H., Kim, I., Choi, H., & Kim, W. (2010). Thermal conductivities of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  nanowires with different germanium concentrations and diameters. *Applied Physics Letters*, 96(23). <https://doi.org/10.1063/1.3443707>
- [123]. Gordillo, J. M. S., Diez, G. G., Pujadó, M. P., Salleras, M., Estrada-Wiese, D., Dolcet, M., Fonseca, L., Morata, A., & Tarancón, A. (2021). Thermal conductivity of individual Si and SiGe epitaxially integrated NWs by scanning thermal microscopy. *Nanoscale*, 13(15), 7252–7265. <https://doi.org/10.1039/d1nr00344e>
- [124]. Wang, Z., & Mingo, N. (2010). Diameter dependence of SiGe nanowire thermal conductivity. *Applied Physics Letters*, 97(10). <https://doi.org/10.1063/1.3486171>
- [125]. Qu, P. (2016). Effect of cross-sectional geometry on thermal conductivity of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  nanowires. *International Journal of Modern Physics*

- B/International Journal of Modern Physics B*, 30(18), 1650108.  
<https://doi.org/10.1142/s0217979216501083>
- [126]. Potié, A., Baron, T., Latu-Romain, L., Rosaz, G., Salem, B., Montès, L., Gentile, P., Kreisel, J., & Roussel, H. (2011). Controlled growth of SiGe nanowires by addition of HCl in the gas phase. *Journal of Applied Physics*, 110(2).  
<https://doi.org/10.1063/1.3610409>
- [127]. Pan, A., Liu, R., Sun, M., & Ning, C. (2010). Spatial Composition Grading of Quaternary ZnCdSSe Alloy Nanowires with Tunable Light Emission between 350 and 710 nm on a Single Substrate. *ACS Nano*, 4(2), 671–680.  
<https://doi.org/10.1021/nn901699h>
- [128]. Liu, Y., Zapien, J. A., Shan, Y. Y., Geng, C., Lee, C. S., & Lee, S. (2005). Wavelength-Controlled lasing in  $Zn_xCd_{1-x}S$  Single-Crystal nanoribbons. *Advanced Materials*, 17(11), 1372–1377. <https://doi.org/10.1002/adma.200401606>
- [129]. Lee, J. W., Lee, J., Jung, S., Jang, Y., Choi, B. L., Yang, C., Whang, D., & Lee, E. K. (2016). Large reduction in thermal conductivity for SiGe alloy nanowire wrapped with a Ge nanoparticle-embedded SiO<sub>2</sub> shell. *Nanotechnology*, 27(30), 305703. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/30/305703>
- [130]. Lee, Y., & Hwang, G. S. (2013). Microsegregation effects on the thermal conductivity of silicon-germanium alloys. *Journal of Applied Physics*, 114(17), 174910. <https://doi.org/10.1063/1.4828884>
- [131]. Lee, Y., Pak, A. J., & Hwang, G. S. (2016). What is the thermal conductivity limit of silicon germanium alloys? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(29), 19544–19548. <https://doi.org/10.1039/c6cp04388g>
- [132]. Nie, J., Ranganathan, R., Liang, Z., & Keblinski, P. (2017). Structural vs. compositional disorder in thermal conductivity reduction of SiGe alloys. *Journal of Applied Physics*, 122(4). <https://doi.org/10.1063/1.4994169>
- [133]. Liu, Y., Xue, X., Ren, G., & Chernatynskiy, A. (2022). Effect of interfacial atomic mixing on the thermal conductivity of multi-layered stacking structure. *Journal of Applied Physics*, 131(6). <https://doi.org/10.1063/5.0078669>

- [134]. Zhang, H., Han, H., Xiong, S., Wang, H., Volz, S., & Ni, Y. (2017). Impeded thermal transport in composition graded SiGe nanowires. *Applied Physics Letters*, 111(12). <https://doi.org/10.1063/1.4998998>
- [135]. Kuryliuk, V., Nepochatyi, O., Chantrenne, P., Lacroix, D., & Isaiev, M. (2019). Thermal conductivity of strained silicon: Molecular dynamics insight and kinetic theory approach. *Journal of Applied Physics*, 126(5). <https://doi.org/10.1063/1.5108780>
- [136]. Zhan, T., Minamoto, S., Xu, Y., Tanaka, Y., & Kagawa, Y. (2015). Thermal boundary resistance at Si/Ge interfaces by molecular dynamics simulation. *AIP Advances*, 5(4). <https://doi.org/10.1063/1.4916974>
- [137]. Xie, G., Li, B., Yang, L., Cao, J., Guo, Z., Tang, M., & Zhong, J. (2013). Ultralow thermal conductivity in Si/Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> core-shell nanowires. *Journal of Applied Physics*, 113(8). <https://doi.org/10.1063/1.4792727>
- [138]. Tian, Z., Esfarjani, K., Shiomi, J., Henry, A. S., & Chen, G. (2011). On the importance of optical phonons to thermal conductivity in nanostructures. *Applied Physics Letters*, 99(5). <https://doi.org/10.1063/1.3615709>
- [139]. Di Mario, L., Turchini, S., Zema, N., Cimino, R., & Martelli, F. (2014). Electronic properties of Si hollow nanowires. *Journal of Applied Physics*, 116(17). <https://doi.org/10.1063/1.4901200>
- [140]. Huang, W., Chen, K., Shuai, Z., Wang, L., & Hu, W. (2005). Lattice Thermal conductivity in a hollow silicon nanowire. *International Journal of Modern Physics B*, 19(06), 1017–1027. <https://doi.org/10.1142/s0217979205029365>
- [141]. Liu, C., Li, F., Ma, L., & Cheng, H. (2010). Advanced materials for energy storage. *Advanced Materials*, 22(8). <https://doi.org/10.1002/adma.200903328>
- [142]. Lard, M., Siethoff, L. T., Generosi, J., Månsson, A., & Linke, H. (2014). Molecular Motor Transport through Hollow Nanowires. *Nano Letters*, 14(6), 3041–3046. <https://doi.org/10.1021/nl404714b>

[143]. Li, K., Wang, W., & Cao, D. (2011). Novel chemical sensor for CO and NO: silicon nanotube. *Journal of Physical Chemistry. C./Journal of Physical Chemistry. C*, 115(24), 12015–12022. <https://doi.org/10.1021/jp111389v>

[144]. Lan, J., Cheng, D., Cao, D., & Wang, W. (2008). Silicon nanotube as a promising candidate for hydrogen storage: from the first principle calculations to grand canonical Monte Carlo simulations. *Journal of Physical Chemistry. C./Journal of Physical Chemistry. C*, 112(14), 5598–5604. <https://doi.org/10.1021/jp711754h>

[145]. Fagan, S. B., Baierle, R. J., Mota, R., Da Silva, A. J. R., & Fazzio, A. (2000). Ab initio calculations for a hypothetical material: Silicon nanotubes. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 61(15), 9994–9996. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.9994>

[146]. Convertino, A., Cuscunà, M., & Martelli, F. (2012). Silicon nanotubes from sacrificial silicon nanowires: fabrication and manipulation via embedding in flexible polymers. *Nanotechnology*, 23(30), 305602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/30/305602>

[147]. Jeong, S., Kim, J., Yang, H., Yoon, B., Choi, S., Kang, H., Yang, C., & Lee, Y. (2003). Synthesis of silicon nanotubes on porous alumina using molecular beam epitaxy. *Advanced Materials*, 15(14), 1172–1176. <https://doi.org/10.1002/adma.200304898>

[148]. Tseng, Y., Gu, R., & Cheng, S. (2020). Design and fabrication of vertically aligned single-crystalline Si nanotube arrays and their enhanced broadband absorption properties. *Applied Surface Science*, 508, 145223. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145223>

[149]. Ma, L., Guan, D., Wang, F., Deng, Y., & Yuan, C. (2019). Environmental sustainability of Liquid-Based chemical synthesis of SI nanotube as anode for Lithium-Ion batteries. *ACS Applied Nano Materials*, 2(9), 5546–5552. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01119>

[150]. Ben-Ishai, M., & Patolsky, F. (2012). From crystalline Germanium–Silicon axial heterostructures to silicon Nanowire–Nanotubes. *Nano Letters*, *12*(3), 1121–1128. <https://doi.org/10.1021/nl204263k>

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus

- 1) V.V. Kuryliuk, **S.S. Semchuk**, A.M. Kuryliuk, P.P. Kogutyuk Thermal conductivity of Si nanowires with an amorphous SiO<sub>2</sub> shell: a molecular dynamics study // Ukr. J. Phys. – 2021. – Vol. 66, №5. – P. 399 – 405.  
<https://doi.org/10.15407/ujpe66.5.399>
- 2) **S. Semchuk**; V. Kuryliuk; D. Vernygora; A. Kuryliuk; T. Tsaregradskaya. Molecular Dynamics Simulation of the Uniaxial Tensile Test of Hollow-Core Silicon Nanowires // Proceedings of the 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP). – 2021. – PP. 1-4.  
[10.1109/NAP51885.2021.9568398](https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568398)
- 3) V.V. Kuryliuk, **S.S. Semchuk**, K.V. Dubyk, R.M. Chorny Structural features and thermal stability of hollow-core Si nanowires: A molecular dynamics study // Nano-Structures and Nano-Objects – 2022. – Vol. 29. – P. 100822 (8p.).  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100822>
- 4) V. Kuryliuk, O. Tyvonovych, **S. Semchuk**. Impact of Ge clustering on the thermal conductivity of SiGe nanowires: atomistic simulation study // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2023. – Vol.25. – P. 6263-6269.  
<https://doi.org/10.1039/D2CP05185K>

## Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

- 1) **Semchuk S.S.**, Kuryliuk V.V. Thermal conductivity of Si/Ge and Ge/Si core-shell nanowires: molecular dynamics study. // In “International research and

practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020)” - August 26-29, 2020, Lviv, Ukraine. – Book of Abstracts.– 2020. – P. 481.

- 2) **Semchuk S.S.**, Kuryliuk V.V. Mechanical properties of SiGe core-shell nanowires: molecular dynamics simulations. // In “International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2022)” - August 25-27, 2022, Lviv, Ukraine. – Book of Abstracts.– 2022. – P. 83.