UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Cu titlu de manuscris

CZU: 539.21

ASCHEROV ARTUR

TEORIA MOLECULAR-DINAMICĂ "VALENCE FORCE FIELD" A HETEROSTRUCTURILOR DE TIPUL DIAMANT ŞI A STRATURILOR DE GRAFEN: SPECTRELE ENERGETICE ALE FONONILOR ŞI CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ

131.04 FIZICA COMPUTAŢIONALĂ ŞI MODELAREA PROCESELOR

Rezumatul tezei de doctor în ştiinţe fizice

CHIŞINĂU, 2023

Teza a fost elaborată în laboratorul „Fizica și Ingineria nanomaterialelor „E. Pocatilov” al Universității de Stat din Moldova

Conducător ştiinţific:

POCATILOV Evghenii, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar

Consultant ştiinţific:

NICA Denis, doctor habilitat în științe fizice, conferențiar cercetător

Referenţi oficiali:
TRONCIU Vasile – doctor habilitat în ştiinţe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei;
KONOPKO Leonid – doctor în ştiinţe fizico-matematice, conferențiar cercetător, Insitutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu”, Universitatea Tehnică a Moldovei.

Componenţa consiliului ştiinţific specializat:
OSTROVSCHI Serghei – *președinte*, doctor habilitat în ştiinţe fizico-matematice, conferențiar cercetător, Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova;
COCEMASOV Alexandr – *secretar științific*, doctor în ştiinţe fizice, conferențiar cercetător, Universitatea de Stat din Moldova;
MACOVEI Mihai – doctor habilitat în ştiinţe fizico-matematice, conferențiar cercetător, Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova;
CLIUCANOV Alexandr – doctor habilitat în ştiinţe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova;
SIDORENKO Anatolie – doctor habilitat în ştiinţe fizico-matematice, profesor universitar, academician al Academiei de Științe a Moldovei, Insitutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu”, Universitatea Tehnică a Moldovei.

Susţinerea va avea loc la data de **28 mai 2024, ora 15^{00}**, în şedinţa Consiliului ştiinţific specializat D 131.04-23-86 din cadrul Universității de Stat din Moldova, bir. 222, bl. 4, str. A. Mateevici, 60, MD-2009, Chișinău, Republica Moldova.
Teza de doctor şi rezumatul tezei pot fi consultate la biblioteca Universității de Stat din Moldova (str. A. Mateevici, 60, MD-2009, Chișinău, Republica Moldova) şi pe pagina web a ANACEC (www.anacec.md).

Rezumatul a fost expediat la data de _____

Secretar ştiinţific al Consiliului ştiinţific specializat:
COCEMASOV Alexandr, dr., conf. cerc. _____

Consultant ştiinţific:
NICA Denis, dr. hab., conf. cerc. _____

Autor:
ASCHEROV Artur _____

© Ascherov Artur, 2023

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII 4
CONȚINUTUL TEZEI 8
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI 23
BIBLIOGRAFIE 26
LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI 28
ADNOTARE 30
АННОТАЦИЯ 31
SUMMARY 32

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Dezvoltarea rapidă a micro- și nanoelectronicii din ultimii ani a stimulat cercetarea proprietăților fizice ale diferitelor structuri la scară nanometrică: nanostraturi, nanofire, puncte cuantice și superrețele formate din acestea [1-10].

Confinarea spațială a fononilor în nanostructuri afectează puternic atât energiile și vitezele de grup ale acestora, cât și densitatea stărilor fononice [5-6]. S-a demonstrat experimental, că conductibilitatea termică a nanostraturilor și nanofirelor de siliciu cu dimensiuni spațiale de câțiva nanometri este de 10-15 ori mai mică decât în cazul siliciului volumetric [7-8]. Scăderea puternică a conductibilității termice se explică atât prin împrăștierea suplimentară a fononilor la granițele nanostructurilor (această împrăștiere nu este prezentă în materialul volumetric), cât și prin formarea de moduri fononice, ale căror proprietăți diferă de cele ale fononilor din materialul volumetric.

Nanomaterialele cu o conductibilitate termică scăzută și o conductibilitate electrică suficient de înaltă pot fi promițătoare pentru aplicațiile termoelectrice, în timp ce nanomaterialele cu o conductibilitate termică ridicată sunt necesare pentru evacuarea excesului de căldură din punctele fierbinți ale cipurilor electronice moderne. Prin urmare, căutarea de noi nanomateriale cu o conductibilitate termică atât ridicată, cât și scăzută, continuă să fie actuală. Principalii purtători de căldură în multe nanostructuri de semiconductor sunt fononii acustici. Modificând proprietățile fononilor și condițiile de propagare ale acestora, este posibil de a micșora sau de a majora conductibilitatea termică de rețea a nanostructuri.

În lucrarea de teză a fost dezvoltat modelul dinamic al câmplui forțelor de valență (modelul valence-force-field (VFF)) pentru a investiga proprietățile fononice și conductibilitatea termică a nanostraturilor de siliciu și germaniu, a nanostructurilor tristratificate Si/Ge/Si și Ge/Si/Ge, precum și a grafenului. Grafenul a fost ales pentru studiu ca fiind materialul cu valori unice, record de înalte ale conductibilității termice, cuprinse în intervalul 3000 – 5000 (W/m·K) la temperatura T = 300 K [1, 5].

Scopul și obiectivele cercetării:

- Dezvoltarea modelului câmpului forțelor de valență pentru studierea stărilor fononice în heterostructurile de tip diamant (heterostructuri pe bază de Si/Ge), în grafenul monostrat și multistrat și în nanoribonii de grafen;
- Dezvoltarea modelului de transport a căldurii și studiul teoretic al conductibilității termice de rețea în grafen și în heterostructurile planare Si/Ge/Si și Ge/Si/Ge.

Ipoteze de cercetare (afirmații care trebuie susținute):

- În heterostructurile tristratificate Si/Ge/Si și Ge/Si/Ge și în super-rețelele din puncte cuantice Si/Ge apar tipuri noi de moduri fononice: de tip germaniu (când oscilează în principal numai atomii din domeniul germaniului), de tip siliciu (când oscilează în principal doar atomii din regiunile siliciului) și heterostructurale (când oscilează atât atomii din regiunile de siliciu, cât și cei din regiunile de germaniu).
- Dispersia superficială a fononilor afectează puternic conductibilitatea termică de rețea a heterostructurilor tristratificate Si/Ge/Si și Ge/Si/Ge cu grosimi nanometrice ale straturilor. Atunci când parametrul de dispersie superficială se micșorează de la p = 0,9 la p = 0, conductibilitatea termică scade de ~10 ori pe tot intervalul termic de 50 - 400 (K).
- În nanoribonii de grafen are loc despicarea spectrului energetic al fononilor datorită confinării lor în direcția perpendiculară axei nanoribonului.
- În grafenul bistratificat și tristratificat interacțiunea slabă dintre straturi conduce la o mică despicare a spectrului energetic al tuturor ramurilor de fononi în apropierea zonei Brillouin.

Conductibilitatea termică de rețea a filmelor de grafen este de 2-3 ori mai mare decât conductibilitatea termică de rețea a grafitului și depinde în mare măsură de lățimea filmului. La temperatura T = 300 K, modificarea lățimii de la 5 μm la 50 μm duce la o creștere a conductibilității termice cu ~ 1000 W/m·K.

Metodologia cercetării

1. *Modelul câmpului forțelor de valență pentru studiul teoretic al stărilor fononice*;
2. *Ecuația cinetică Boltzmann și aproximația perioadei de relaxare a fononilor pentru modelarea conductibilității termice de rețea;*
3. *Tehnica diagramelor pentru luarea în calcul a tuturor proceselor trifononice în grafen;*
4. *Formalismul fluxului de căldură la deducerea coeficientului de conductibilitate termică;*
5. *Metodele numerice de integrare pentru calcularea integralelor duble și triple (inclusiv a integralelor curbilinii).*

Noutatea științifică a lucrării de doctorat este legată de studiul teoretic detaliat al stărilor fononice și a conductibilității termice în nanostructurile pe bază de siliciu și germaniu, precum și în peliculele și nanoribonii de grafen. S-au obținut următoarele rezultate noi:

- Conductibilitatea termică de rețea în heterostructurile Si/Ge/Si și Ge/Si/Ge cu straturi de grosime nanometrică depinde în mare măsură atât de grosimea straturilor, cât și de rugozitatea suprafețelor acestora, datorită influenței puternice a dispersiei superficiale.
- Dependența de temperatură a conductibilității termice în heterostructuri prezintă un maxim, care este mai mult sau mai puțin pronunțat în dependență de grosimea și materialul straturilor heterostructurilor, precum și de intensitatea dispersiei superficiale a fononilor.
- Grafenul prezintă valori ridicate ale conductibilității termice de rețea datorită dispersiei destul de slabe a fononilor (comparativ cu alte materiale semiconductoare).
- În grafenul bistratificat și tristratificat are loc despicarea curbelor de dispersie a fononilor în apropierea centrului zonei Brillouin, care este cauzată de confinarea spațială a fononilor de-a lungul direcției Z.

Structura lucrării de teză

Teza este alcătuită din întroducere, trei capitole, concluzii generale și recomandări. Teza include 145 de referințe bibliografice, 134 de pagini, 70 de figuri și 159 de formule.

Aprobarea rezultatelor

Rezultatele tezei au fost prezentate în cadrul a 9 conferințe naționale și internaționale:

- 1st *International Scientific and Technological Conference "Radio electronics, Informatics, Technology*" *ICRIT 2008*, 15-16 October 2008, Chisinau, Moldova;
- *5th International Conference on "Microelectronics and Computer Science*, September 19-21, 2007, Chisinau, Moldova;
- *XIth International Young Scientists' Conference on Applied Physics*, June 15-18, 2011, Kyiv, Ukraine;
- *XVII Республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Физика Конденсированного Состояния»,* 16 – 17 Апреля, 2009, Гродно, Беларусь;

- *8th International Conference on Materials Science and Condensed Mater Physics, MSCMP-2018*, September 25-28, 2018, Chişinău, Moldova;
- *4th International Conference "Material Science and Condense Matter Physics",* 23-25 September, 2008, Chisinau, Republic of Moldova;
- *5th International Conference of Young Researchers*, November 9, 2007, Chişinău, Moldova*;*
- *Conferinţa Ştiinţifică Internaţională dedicată Jubileului de 60 ani ai Universităţii de Stat din Moldova,* 2006, Chişinău, Moldova;
- *Conferința științifică națională cu participarea internațională „Integrarea prin cercetare și inovare"*, 28-29 septembrie 2016;
- *Conferinţa Ştiinţifică a Masteranzilor Şi Doctoranzilor, "Cercetare şi Inovare-Perspective de Evoluţie şi Integrare Europeană*, 23 septembrie, 2009. Chisinau, Moldova.

Publicații

Rezultatele lucrării de doctorat au fost publicate în **20 de lucrări**, dintre care **3 articole științifice** în reviste internaționale cu factor de impact și **6 rezumate** la conferințe internaționale; **3 articole științifice** și **3 rezumate** la conferințe internaționale au fost publicate fără coautori.

CONȚINUTUL TEZEI

Primul capitol al tezei prezintă o imagine de ansamblu a rezultatelor științifice, obținute în studiul proprietăților fononice ale structurilor nanometrice de semiconductori și ale grafenului. Sunt descrise diverse modele teoretice, utilizate în studiul modelor fononice și a proceselor fononice - abordarea continuală și modelele vibrațiilor rețelei cristaline: modelul FCC, modelul VFF, modelul MHS, modelul carcaselor încărcate, modelul Born-von-Karman și modelul EDIP. Se constată, că în pofida cercetărilor intense, care au fost efectuate în acest domeniu, dezvoltarea modelelor de rețea ale stărilor fononice rămâne încă o sarcină actuală. Pe baza analizei modelelor și a rezultatelor obținute, se formulează obiectivele principale ale tezei.

Cel de-al doilea capitol al tezei este dedicat studiului teoretic al modurilor fononice ale heterostructurilor planare Si/Ge/Si și Ge/Si/Ge, precum și ale superrețelelor din puncte cuantice Si/Ge. În cadrul modelului "Valence Force Field" sunt deduse ecuațiile de mișcare ale atomilor nanostructurilor investigate și sunt clasificate modurile fononice din heterostructuri și superrețele. Modelul "Valence Force Field" utilizat se bazează pe ecuațiile dinamice, scrise în aproximația armonică. Au fost luate în considerație interacțiunile unui atom arbitrar (atomul central) cu atomii cei mai apropiați (prima sferă de coordinație) și mai îndepărtați (a doua sferă de coordinație) (vezi Fig. 1). Atomii care constituie prima sferă de coordinație (4 atomi) se află la cea mai mică distanță de atomul central. Atomii care formează a doua sferă de coordinație sunt atomii cei mai apropiați de atomul central, dar care nu sunt incluși în prima sferă de coordinație (12 atomi). Au fost utilizate interacțiunile radiale și unghiulare între două și trei particule.

Celula elementară a unei rețele cristaline de tip diamant reprezintă un paralelipiped, construit pe vectorii de translație ai rețelei. Celula elementară conține doi atomi. Ecuațiile generale ale mișcării pentru cei doi atomi din celula elementară formează un sistem din 6 ecuații (prima și a doua sfere de coordinație):

$$\begin{aligned} M\omega^2 u_\alpha(\vec{q},1) &= \sum_\beta \left(D^I_{\alpha\beta}(1,1) + D^{II}_{\alpha\beta}(\vec{q},1,1) \right) u_\beta(\vec{q},1) + \sum_\beta D^I_{\alpha\beta}(\vec{q},1,\bar{1}) u_\beta(\vec{q},\bar{1}) \\ M\omega^2 u_\alpha(\vec{q},\bar{1}) &= \sum_\beta D^I_{\alpha\beta}(\vec{q},\bar{1},1) u_\beta(\vec{q},1) + \sum_\beta \left(D^I_{\alpha\beta}(\bar{1},\bar{1}) + D^{II}_{\alpha\beta}(\vec{q},\bar{1},\bar{1}) \right) u_\beta(\vec{q},\bar{1}) \end{aligned} \tag{1}$$

unde

$$\begin{aligned} D^I_{\alpha\beta}(1,1) &\equiv -\sum_{\bar{i}=\bar{1},\bar{2},\bar{3},\bar{4}} \Phi^I_{\alpha\beta}(\bar{i},1); \quad D^I_{\alpha\beta}(\vec{q},1,\bar{1}) \equiv \sum_{\bar{i}=\bar{1},\bar{2},\bar{3},\bar{4}} \Phi^I_{\alpha\beta}(\bar{i},1) e^{i\vec{q}\vec{n}(\bar{i},1)} \\ D^I_{\alpha\beta}(\bar{1},\bar{1}) &\equiv -\sum_{i=1,2,3,4} \Phi^I_{\alpha\beta}(i,\bar{1}); \quad D^I_{\alpha\beta}(\vec{q},\bar{1},1) \equiv \sum_{i=1,2,3,4} \Phi^I_{\alpha\beta}(i,\bar{1}) e^{i\vec{q}\vec{n}(i,\bar{1})} \end{aligned} \tag{2}$$

$$D^{II}_{\alpha\beta}(\vec{q},1,1) = \sum_{i=2..13} \Phi^{II}_{\alpha\beta}(i,1)(e^{i\vec{q}\vec{n}(i)} - 1);$$
$$D^{II}_{\alpha\beta}(\vec{q},\bar{1},\bar{1}) = \sum_{\bar{i}=\bar{2}..\bar{13}} \Phi^{II}_{\alpha\beta}(\bar{i},\bar{1})(e^{i\vec{q}\vec{n}(\bar{i})} - 1) \quad (3)$$

$D^{I}_{\alpha\beta}$ și $D^{II}_{\alpha\beta}$ sunt matricele dinamice ale primei și celei de-a doua sfere de coordinație, $\Phi_{\alpha\beta}(i,j) \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(j)\partial u_\beta(i)}$ sunt constantele de forță, V este energia potențială totală de interacțiune a atomilor, numerele de ordine ale atomilor sunt $i = 1,2,3,4$ pentru prima sferă de coordinație și $i = 2..13$ pentru a doua sferă de coordinație, iar indicii $\alpha, \beta = x, y, z$.

Sistemul de ecuații liniare (1) descrie mișcarea atomilor celulei elementare. Este o problemă de determinare a valorilor și vectorilor proprii. Soluționînd sistemul de ecuații, obținem valorile proprii - energiile fononice și vectori proprii - amplitudinile vibrațiilor atomice. Pentru a obține dispersia enegiei fononice, problema valorilor proprii a fost soluționată pentru diferite valori ale vectorului de undă q.

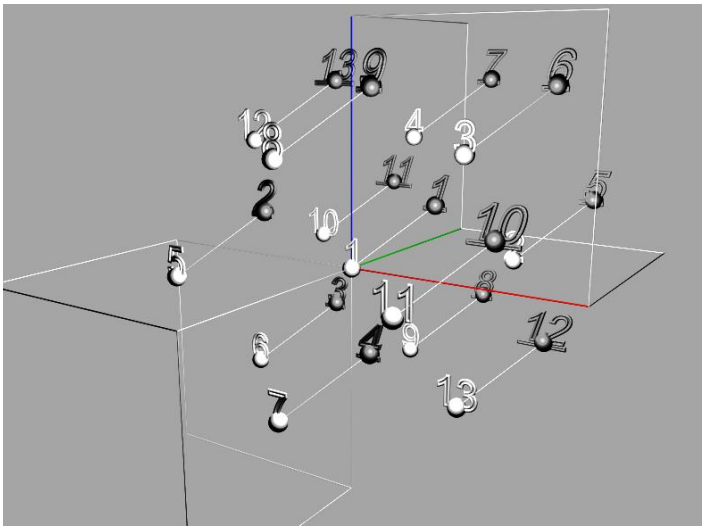


Fig. 1. Numerotarea atomilor din prima și a doua sferă de coordinație.

Pentru calcularea curbelor de dispersie s-au utilizat interacțiunile interatomice: stretching, bending, stretching-stretching și stretching-bending (de întindere, îndoire, întindere-întindere și întindere-îndoire), care se descriu cu ajutorul constantelor de forță. Energia potențială totală V a interacțiunii poate fi scrisă ca sumă a energiilor potențiale a interacțiunilor interatomice cu două și trei particule:

$$V = V^r + V^b + V^{rr} + V^{r\vartheta} \tag{4}$$

unde V^r este energia potențială a interacțiunii stretching, V^b este energia potențială a interacțiunii bending, V^{rr} este energia potențială a interacțiunii stretching – stretching, iar $V^{r\vartheta}$ este energia potențială a interacțiunii stretching – stretching.

În cazul interacțiunii stretching, atunci când atomul vecin se deplasează de-a lungul liniei drepte care î-l unește cu atomul central, energia potențială V^r a legăturii stretching are forma:

$$V^r = \frac{1}{2}\sum_{i,j} \kappa_r \left(\delta r_{ij}\right)^2 \tag{5}$$

unde κ_r este constanta interacțiunii stretching, iar δr_{ij} este alungirea legăturii dintre atomi.

În cazul interacțiunii bending, atunci când se modifică unghiul dintre două legături, formate de atomul central și doi atomi vecini, energia potențială V^b a legăturii bending are forma:

$$V^b = \frac{\kappa_\vartheta r^{02}}{2} \sum_{j,\neq i,k} (\delta\vartheta_{ijk})^2 \tag{6}$$

unde κ_ϑ este constanta interacțiunii bending, r^0 este distanța dintre atomii legăturii în starea de echilibru, iar $\delta\vartheta_{ijk}$ este unghiul dintre legăturile atomilor $(i, j), (k, j)$.

Interacțiunea bending este o interacțiune dintre trei particule, care descrie încovoierea unghiului. Energia de interacțiune dintre două particule (i, j) depinde de poziția celei de-a treia particule (k, j) și se exprimă prin unghiul, pe care î-l formează atomii.

În cazul interacțiunii stretching – stretching, atunci când se modifică lungimea a două legături formate de atomul central și doi atomi vecini, iar unghiul dintre ele este constant, energia potențială V^{rr} a legăturii stretching – stretching are forma:

$$V^{rr} = \kappa_{rr} \sum_{\bar{i}\neq\bar{k}} \delta r_{\bar{i}\bar{j}} \delta r_{\bar{k}\bar{j}} \tag{7}$$

unde κ_{rr} este constanta de interacțiune stretching – stretching, iar $\delta r_{\bar{i}\bar{j}}$ și $\delta r_{\bar{k}\bar{j}}$ sunt extensiile legăturilor dintre atomi.

În cazul interacțiunii stretching - bending, atunci când se modifică atât unghiul format de atomi, cât și distanța pînă la unul dintre ei, energia potențială $V^{r\vartheta}$ a legăturii stretching - bending are forma:

$$V^{r\vartheta} = r^0 \kappa_{r\vartheta} \sum_{ijk} (\delta r_{ij})(\delta \vartheta_{ijk}) \tag{8}$$

unde r^0 este distanța dintre atomii legăturii în starea de echilibru, $\kappa_{r\vartheta}$ este constanta interacțiunii stretching - bending, δr_{ij} este alungirea legăturii dintre atomi, iar $\delta \vartheta_{ijk}$ este unghiul dintre legăturile atomilor $(i, j), (k, j)$.

Dispersiile obținute în cadrul modelului VFF sunt în bună concordanță cu punctele experimentale (vezi Fig. 2). De asemenea în Fig. 2 este prezentată densitatea stărilor fononice (DSF).

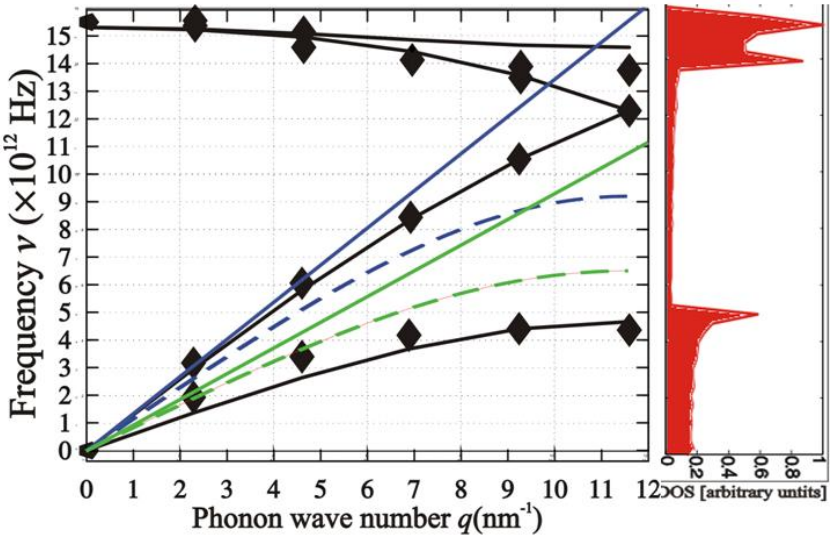


Fig. 2. Compararea rezultatelor calculului curbelor de dispersie în siliciul volumetric, obținute în cadrul modelului VFF (liniile negre continui), cu datele experimentale (romburile negre) pentru direcția cristalografică q[1, 0, 0]. Pentru comparație sunt prezentate rezultatele calculelor obținute în cadrul modelelor continual și FCC. Ramurile modelului continual sunt reprezentate ca linii drepte verzi (TA) și albastre (LA). Ramurile modelului FCC sunt reprezentate prin linii punctate verzi (TA) și albastre (LA). DSF este prezentată în partea dreaptă a figurii.

După cum se poate observa, modelul VFF ne permite să obținem atât ramurile acustice de oscilații, care pornesc de la zero, cât și ramurile optice, care nu sunt nule atunci când q=0. Ramurile optice în principiu nu se observă în modelele continual și FCC. Luarea în considerație a oscilațiilor optice rafinează și completează modelul, deoarece optica se manifestă în împrăștierea

multifononică și participă în fenomenele, care stau la baza spectroscopiei Raman. Densitatea stărilor a fost calculată în baza dispersiilor. Pot fi observate maximuri ascuțite ale DSF.

În Fig. 3 sunt prezintate dispersiile obținute pentru o placă de siliciu, formată din 18 planuri atomice. Se poate observa o despicare puternică a curbelor de dispersie comparativ cu cazul volumetric. Acest lucru se datorează confinării spațiale a fononilor de-a lungul axei z. În planul xy placa este considerată infinită. Fascicolul inferior reprezintă modurile acustice, fascicolul superior reprezintă modurile optice, iar fascicolul de mijloc reprezintă modurile acustico-optice.

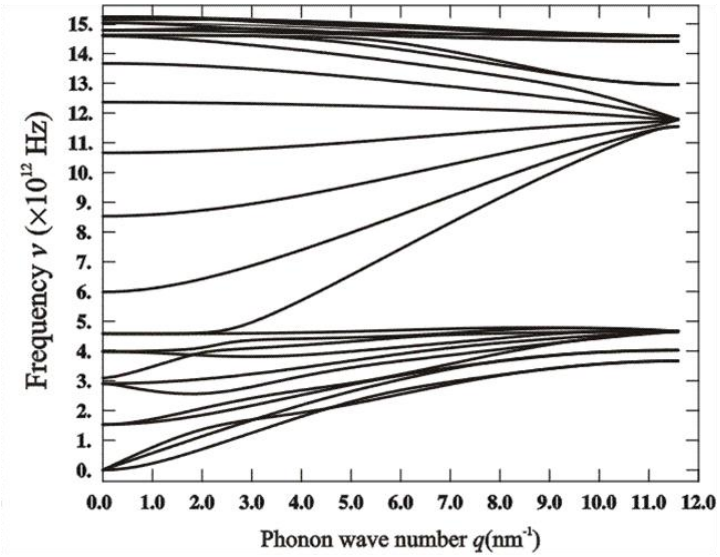


Fig. 3. Dispersia frecvenței fononilor în nanostratul de siliciu cu grosimea de 18 straturi atomice. Direcția cristalografică [1, 0, 0].

Combinând straturile atomice din diferite materiale, au fost construite heterostructuri plane. Au fost calculate dispersiile pentru heterostructurile Si/Ge/Si și Ge/Si/Ge, fiecare strat având grosimea de 6 planuri atomice. În Fig. 4 sunt prezentate dispersiile și densitățile de stări ale fononilor pentru heterostructura plană Si/Ge/Si. În DSF, care este prezentată în partea dreaptă a figurii, se observă maxime datorate siliciului în partea superioară și modurilor optice ale germaniului în partea de mijloc. În comparație cu cazul volumetric, DSF este mai uniformă.

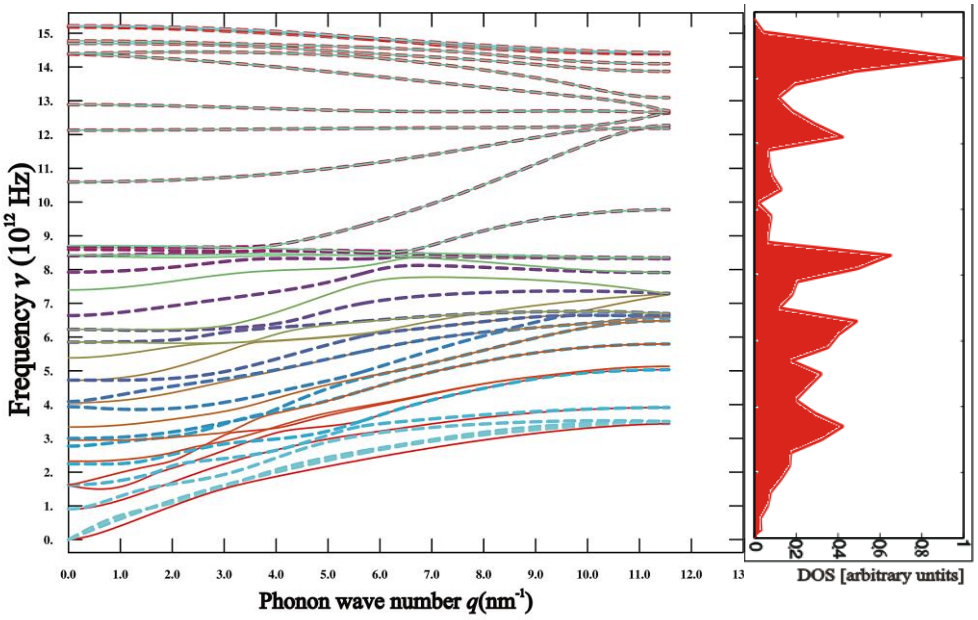


Fig. 4. Curbele de dispersie, obținute în cadrul modelului VFF pentru heterostructura plană Si-Ge-Si. În partea dreaptă a figurii este prezentată DSF.

Rezultatele calculului modelor fononice pentru superrețeaua din puncte cuantice de siliciu și germaniu, utilizând modelul VFF, sunt prezentate în Fig. 5. De asemenea, în partea dreaptă a Fig. 5 este prezentată DSF.

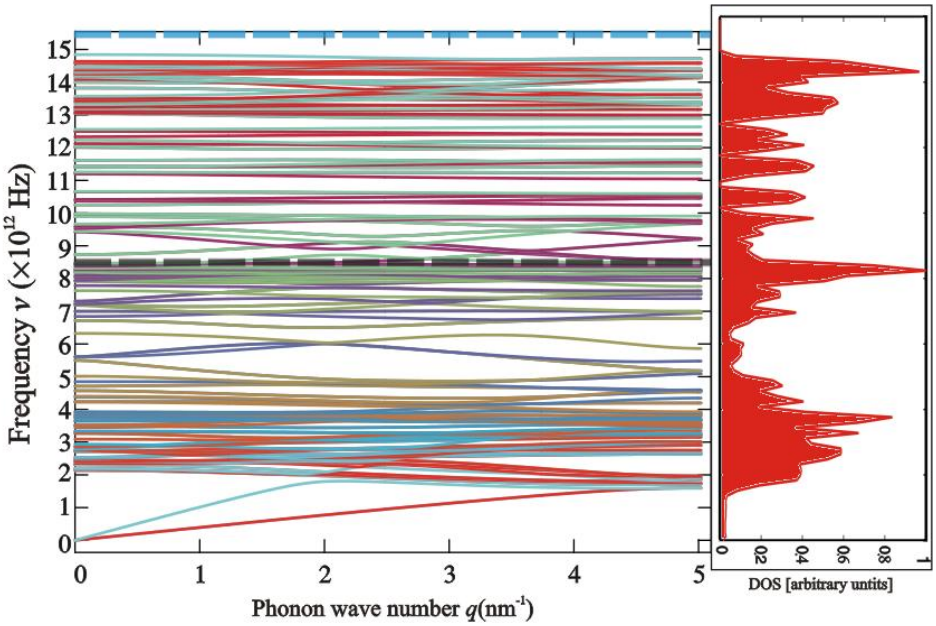


Fig. 5. Curbele de dispersie obținute în cadrul modelului VFF pentru superrețea. Element cubic de translație. Regiunea interioară are dimensiunea de 0,813 nm și este din Ge, iar regiunea exterioară are dimensiunea de 1,084 nm și este din Si. Direcția cristalografică [1, 1, 1]. În partea dreaptă a figurii este prezentată DSF.

Dispersiile superrețelei prezintă o despicare puternică a spectrului, ca și în cazul structurilor plane. Diagramele DSF prezintă fante, dar DSF este distribuită mai uniform după energii decât în cazul volumetric și în straturi. Pot fi observate maximuri corespunzătoare modelor optice ale germaniului și siliciului.

Se arată, că trei tipuri de moduri fononice apar în heterostructurile și suprarețelele pe bază de siliciu și germaniu: (1) moduri asemănătoare siliciului, oscilația cărora este concentrată în straturile de siliciu ale punctelor cuantice; (2) moduri asemănătoare germaniului, oscilația cărora este concentrată în straturile de germaniu ale punctelor cuantice și (3) moduri comune (heterostructurale), oscilația cărora are loc atât în materialul de siliciu, cât și în cel de germaniu. Apariția unor moduri heterostructurale similare a fost prezisă teoretic pentru heterostructurile tristratificate AlN/GaN/AlN în cadrul modelului continual [11].

Spectrele de dispersie obținute au fost utilizate pentru calcularea conductibilității termice în heterostructurile planare Si/Ge/Si și Ge/Si/Ge și pentru a studia dependența conductibilității termice de temperatură, grosimea straturilor și rugozitatea suprafețelor lor. Calculul a fost efectuat cu ajutorul ecuației Boltzmann în aproximația perioadei de relaxare. Fluxul de căldură prin structura plană poate fi calculat conform următoarei expresii (9) [12 - 14]:

$$\vec{J} = \sum_{s,\vec{q}} N_s(q) \cdot \vec{v}_s(q) \cdot \hbar\omega_s(q) \tag{9}$$

unde s numerotează ramura fononică, $\vec{v}_s(q) \cdot \hbar\omega_s(q)$ este fluxul de energie transportat de un singur fonon, $\vec{v}_s(q) = \dfrac{\partial\omega_s(q)}{\partial q}$ este viteza de grup a fononilor, $N_s(q)$ este funcția neechilibrată a numărului de fononi din flux.

Trecând în (9) de la sumare la integrarea după $\vec{q}$ și efectuând câteva transformări, obținem formula pentru conductibilitatea termică în structura plană:

$$k_{ph} = \frac{1}{4\pi d\ k_B T^2} \sum_s \left(\int_0^{q_{\max}} \left(\hbar\omega_s(q)\right)^2 \cdot \left(\frac{\partial\omega_s(q)}{\partial q}\right)^2 \cdot \tau\left(\omega_s(q)\right) \cdot \frac{\exp\left(\dfrac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\dfrac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T}\right) - 1\right)^2} q\,dq \right) \tag{10}$$

Fluxul de căldură prin placă este

$$W_{ph} = k_{ph} \cdot d \tag{11}$$

Din formulele (10) и (11) se obține expresia pentru fluxul de căldură printr-o placă plană cu grosimea d :

$$W_{ph} = \frac{1}{4\pi\, k_B T^2} \sum_s \left(\int_0^{q_{\max}} \left(\hbar\omega_s(q)\right)^2 \cdot \left(\frac{\partial\omega_s(q)}{\partial q}\right)^2 \cdot \tau\left(\omega_s(q)\right) \cdot \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T}\right)-1\right)^2} qdq \right) \quad (12)$$

În calculul conductibilității termice au fost luate în considerație două mecanisme de împrăștiere a fononilor: împrăștierea fonon - fononică (împrăștierea Umklapp) (13) și împrăștierea superficială (14), care este cauzată de imperfecțiunile de pe suprafețele structurilor plane [15-19]. Timpul invers al împrăștierii Umklapp $\frac{1}{\tau_U}$ este descris prin formula:

$$\frac{1}{\tau_U} = 2\gamma^2 \frac{k_B T}{M\langle\nu\rangle^2} \frac{\left(\omega_s(q)\right)^2}{\omega_{\max}} \quad (13)$$

unde γ este parametrul Grüneisen, M este masa atomului, $\langle\nu\rangle$ este viteza medie a sunetului, $\omega_{\max}$ este valoarea maximă a frecvenței circulare; în cazul volumetric $\omega_{\max}$ este practic egală cu frecvența Debye $\omega_D = q_D \cdot c_{sound}$, ($q_D$ este raza zonei Brillouin, ν_{sound} este viteza sunetului în volum).

Timpul invers al împrăștierii superficiale a fononilor $\frac{1}{\tau_B}$ este descris prin formula:

$$\frac{1}{\tau_B} = \frac{\nu_s(q)}{d} \frac{1-p}{1+p} \quad (14)$$

unde p este parametrul, care caracterizează rugozitatea suprafeței în procesele de împrăștiere a fononilor. Valoarea parametrului p variază de la 0 la 1. Cu cât valoarea lui p este mai mare, cu atât suprafața este mai netedă pentru împrăștierea fononilor.

Timpul total invers de împrăștiere a fononilor $\frac{1}{\tau}$ a fost calculat folosind regula lui Matthiessen:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_U} + \frac{1}{\tau_B} \quad (15)$$

În Fig. 6 este prezintată dependența conductibilității termice a stratului de siliciu cu grosimea **d** pentru diferite valori ale parametrului de împrăștiere superficială **p** la temperatura camerei. Pe măsură ce grosimea plăcii crește, conductibilitatea termică de asemenea crește.

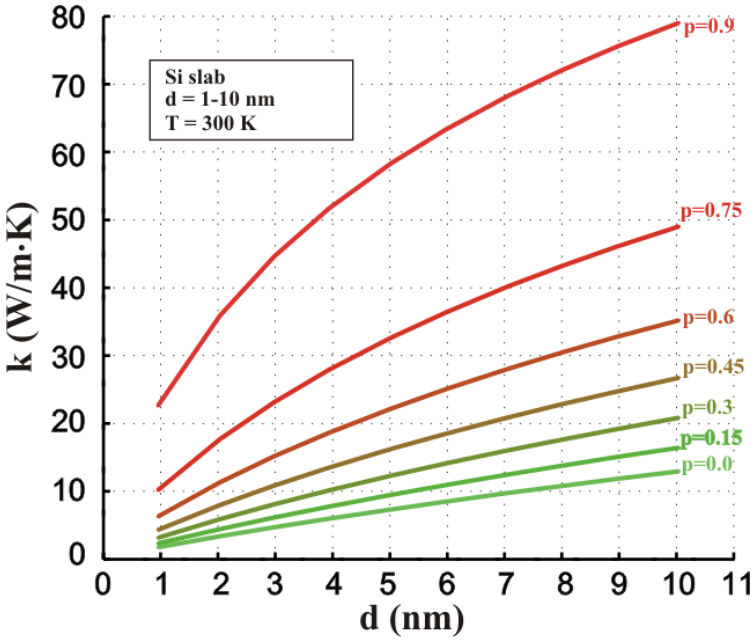


Fig. 6. Dependența conductibilității termice a stratului de siliciu de grosimea acestuia *d* pentru diferite valori ale parametrului de împrăștiere superficială a fononilor *p*.

În Fig. 7 este prezentată dependența conductibilității termice a plăcii de siliciu de grosimea **d** a acesteia pentru diferite valori ale temperaturii absolute **T**. Parametrul de împrăștiere superficială a fononilor **p = 0,8**. Și în acest caz conductibilitatea termică crește odată cu majorarea grosimii plăcii.

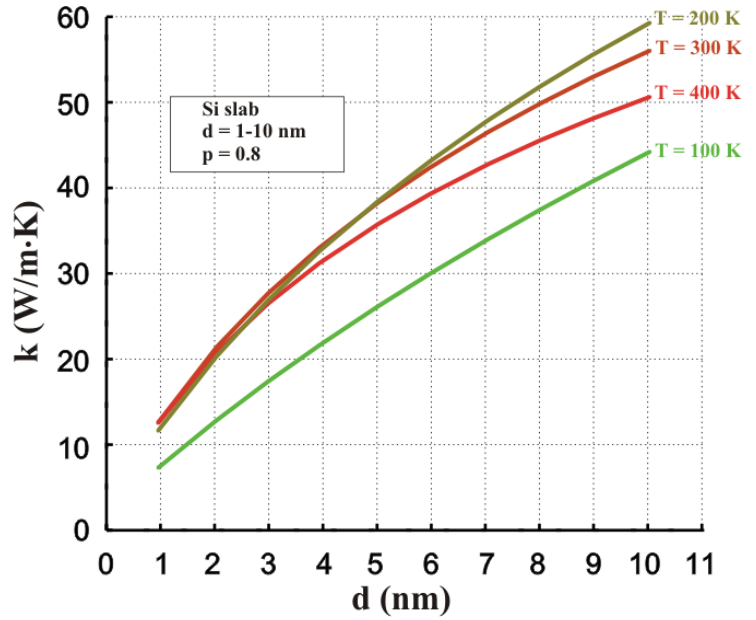


Fig. 7. Dependența conductibilității termice a stratului de siliciu de grosimea acestuia pentru diferite valori ale temperaturii absolute.

În Fig. 8 este prezentată dependența conductibilității termice de temperatura absolută în straturile plane de siliciu cu grosimea de **3 nm** și **9 nm**, cât și în heterostructura pe bază de siliciu (Si\Ge\Si) cu grosimea de **9 nm**. Calculele au fost efectuate pentru două valori ale parametrului de dispersie superficială **p=0** și **p=0,9**.

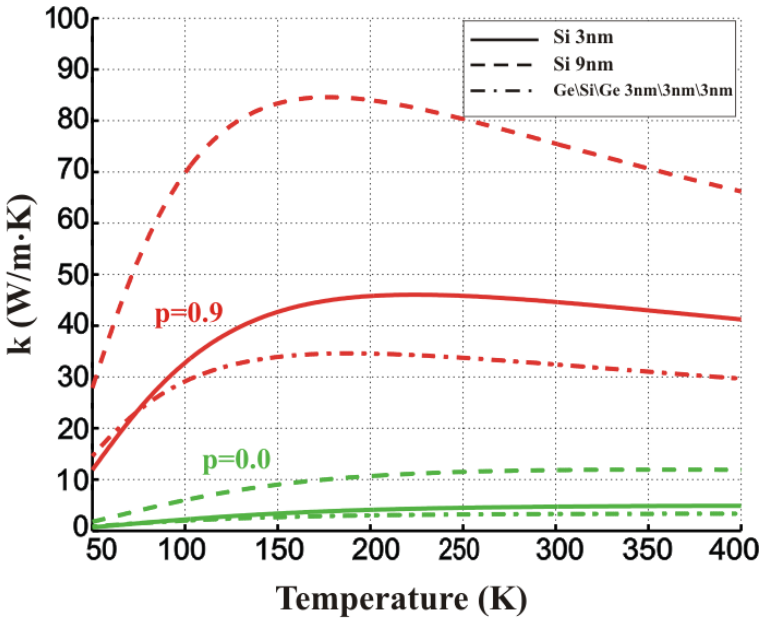


Fig. 8. Dependența conductibilității termice de temperatura absolută pentru diferite valori ale parametrului de dispersie superficială *p*. Heterostructură pe bază de siliciu.

Grosimea stratului interior de germaniu al heterostructurii și grosimea învelișului de siliciu sunt egale cu 3 nm. Conductibilitatea termică a heterostructurii cu grosimea de 9 nm este mai mică decât conductibilitatea termică a plăcii de siliciu cu grosimea de 9 nm și 3 nm. Acest lucru se datorează hibridizării modurilor fononice în heterostructură. Ge este un material cu o viteză a sunetului mai mică decât Si și, prin urmare, acoperirea cu germaniu duce la o scădere a conductibilității termice în comparație cu cea a placii de siliciu de aceeași grosime, dar fără înveliș.

S-a constatat, că conductibilitatea termică de rețea în heterostructurile cu straturi de grosime nanometrică depinde în mare măsură atât de grosimea straturilor, cât și de rugozitatea suprafețelor acestora, fiind de 3 - 15 ori mai mică decât conductibilitatea termică a siliciului volumetric la T = 300 K.

În cel de-al treilea capitol al tezei se realizează un studiu teoretic al proprietăților fononice ale grafenului monostrat, bistrat și tristratificat, ale nanoribonilor de grafen, precum și a conductibilității termice de rețea a filmelor de grafen. În cadrul modelului câmpului forțelor de

valență, au fost obținute ecuațiile de mișcare ale atomilor din aceste nanostructuri și a fost investigat spectrul energetic al fononilor.

Structura cristalină a grafenului este prezentată schematic în Fig. 9. Atomii de carbon sunt legați datorită hibridizării $sp2$ și sunt ordonați într-o rețea hexagonală plană. Celula elementară este reprezentată sub formă de romb umbrit și conține doi atomi de carbon aparținând unor subrețele diferite.

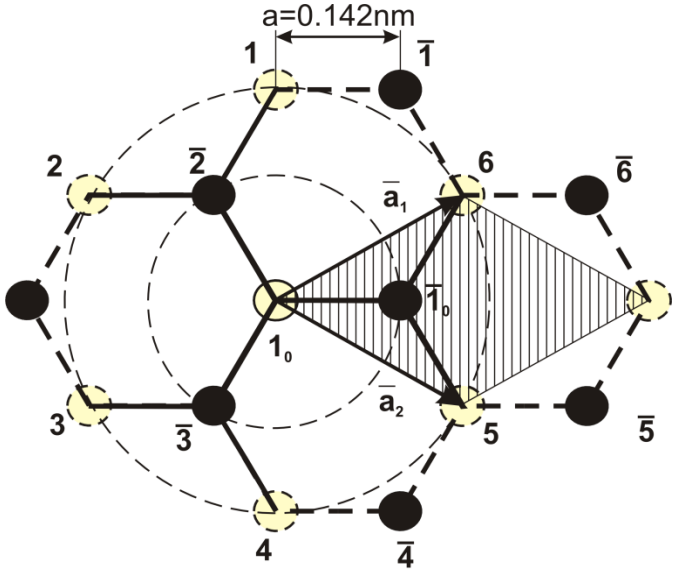


Fig. 9. Rețeaua cristalină a grafenului

Pentru a calcula dispersiile fononice în grafen, în cadrul modelului VFF au fost luate în considerație două sfere de interacțiune între atomi și au fost utilizate interacțiunile cu două și trei particule. Energia potențială totală a interacțiunii dintre un atom și mediul înconjurător al lui poate fi scrisă ca sumă a energiilor potențiale pentru fiecare interacțiune:

$$V = V^r + V^{2r} + V^{\vartheta} + V^{\vartheta\perp} + V^{2,\vartheta\perp} + V^{rr} \qquad (16)$$

unde V^r și V^{2r} reprezintă energia potențială a interacțiunii "stretching" cu atomii din prima și, respectiv, a doua sferă de coordinație; V^{ϑ} și $V^{\vartheta\perp}$ reprezintă energia potențială a interacțiunii "bending" cu atomii din prima sferă de interacțiune, atunci când aceștia se deplasează în planul grafenului și perpendicular pe acesta; $V^{2,\vartheta\perp}$ reprezintă energia potențială a interacțiunii "bending" cu atomii din a doua sferă de interacțiune și V^{rr} reprezintă energia interacțiunii "stretching-stretching".

Curbele de dispersie au fost calculate pentru direcțiile principale în spațiul q în limitele primei zone Brillouin.

Dispersia frecvențelor fononice în grafen este prezentată în Fig. 10. Densitatea stărilor fononice (DSF) este, de asemenea prezentată în partea dreaptă a acestei figuri. Punctele din grafic indică frecvențele experimentale, măsurate în [20-25] pentru grafit. Se poate observa din grafic, că frecvențele din grafen sunt foarte apropiate de cele din grafit. Acest lucru se datorează faptului, că straturile de grafit sunt legate prin forțe Van-der-Waals slabe și, prin urmare, pe direcțiile din zona Brillouin corespunzătoare grafenului, corecțiile grafit-grafen sunt destul de mici.

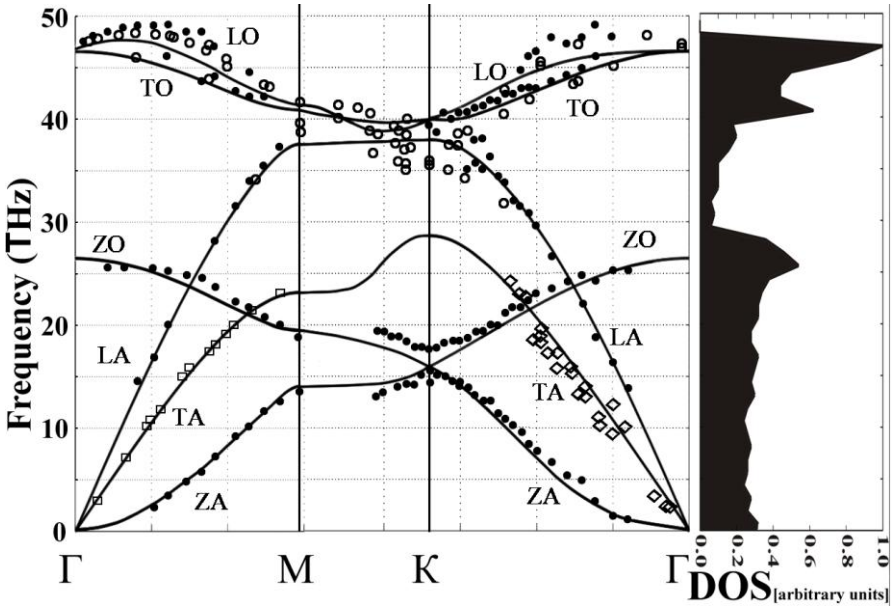


Fig. 10. Dispersiile fononice și DSF în monostratul de grafen, calculate în cadrul modelului VFF.

Spectrul fononic al grafenului conține trei moduri acustice și trei moduri optice de oscilație. Primele sunt legate de deplasarea întregii celule elementare din poziția de echilibru, iar cele din urmă sunt responsabile de deplasările atomilor din celula elementară fără deplasarea centrului de masă al celulei. Modurile acustice sunt simbolizate cu LA, TA, ZA, iar modurile optice cu LO, TO, ZO, unde simbolurile L și T reprezintă respectiv fononii longitudinali și cei transversali, care se propagă în planul cristalului, iar Z denotă modurile de încovoiere, atunci când atomii din rețea se deplasează în direcție perpendiculară planului grafenului.

S-a constatat, că atât în grafenul multistrat, cât și în nanoribonii de grafen, are loc despicarea nivelelor energetice ale fononilor datorită confinării spațiale a fononilor. În Fig. 11 este prezentată imaginea schematică a grafenului bistratificat și a spectrului energetic al fononilor în el. Fascicolul inferior reprezintă modurile acustice, iar cel superior - modurile optice. Aceste dispersii sunt similare cu cele ale grafenului monostrat, dar, spre deosebire de grafenul

monostrat, aici sunt prezente 12 niveluri energetice și se observă o mică despicare a ramurilor fononice ZA la începutul graficelor. Motivul acestei despicări este interacțiunea interplanară slabă, care duce la confinarea fononilor de-a lungul axei Z.

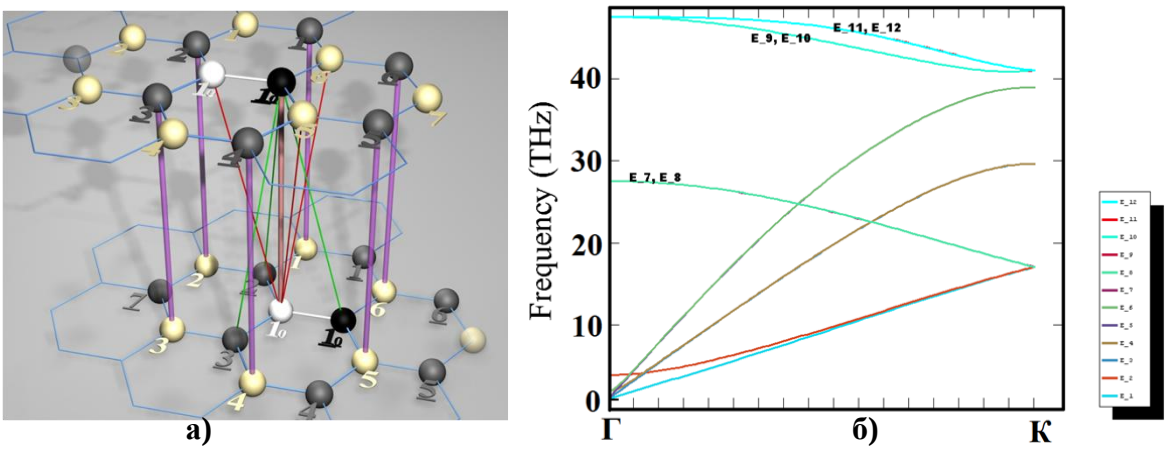


Fig. 11. a) Structura grafenului bistratificat; b) Curbele de dispersie pentru grafenul bistratificat. Direcția Γ-K. E_x este simbolizarea nivelului energetic cu numărul x = 1-12.

În cazul grafenului tristratificat, imaginea curbelor de dispersie este similară, dar aici există 18 nivele energetice și este vizibilă o despicare mai puternică a ramurilor fononice ZA la începutul graficelor, care este asociată cu prezența a trei planuri atomare.

În Fig. 12 este prezentat un exemplu de nanoribon orizontal de grafen (”Arm-chair”). Acesta are dimensiune infinită pe orizontală, iar pe verticală este limitat la un anumit număr de celule. În figură sunt reprezentați atomii, care alcătuiesc elementul de translație. Acesta este fie sectorul roșu, fie cel galben. Prin multiplicarea acestor sectoare de-a lungul direcțiilor orizontale, se poate obține toată structură.

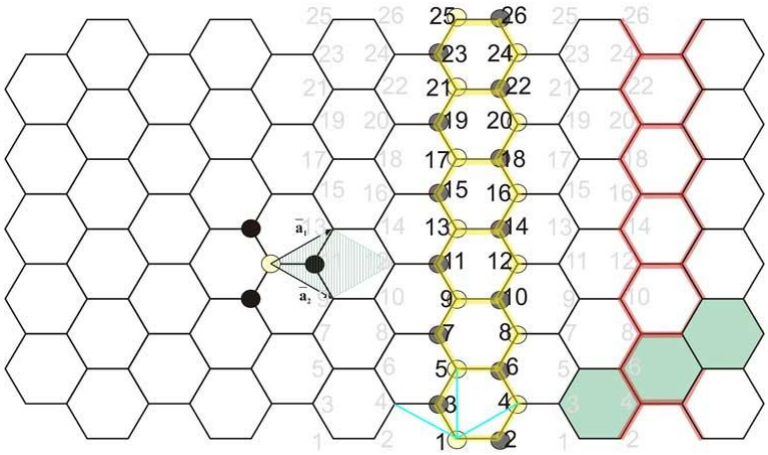


Fig. 12: Nanoribonul orizontal de grafen (”Arm-chair”)

Alcătuirea și soluționarea sistemului de ecuații de mișcare a atomilor elementului de translație în cadrul modelului VFF, a permis obținerea dispersiilor fononice (vezi Fig. 13).

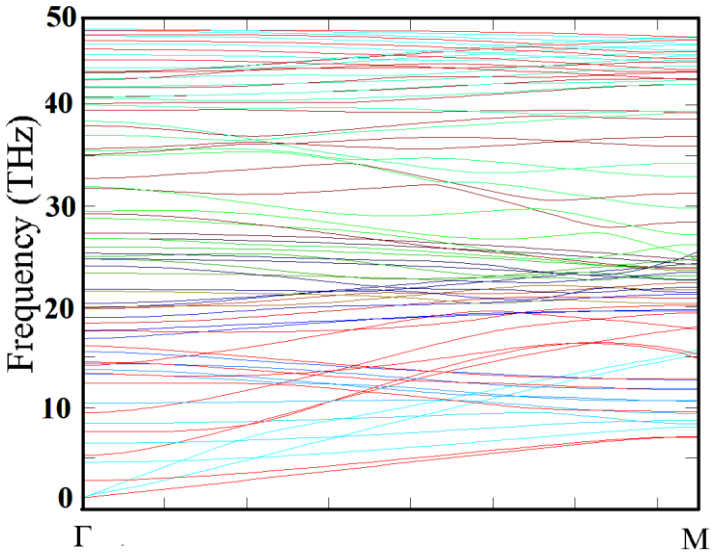


Fig. 13. Dispersiile fononice în nanoribonul orizontal de grafen (”Arm-chair”). Direcția Γ-M.

Aici sunt vizibile mult mai multe niveluri energetice decât în grafenul monostrat, bistrat sau tristratificat. Acest lucru se datorează faptului, că banda este limitată după lățime. Ca urmare, există o confinare spațială a fononilor de-a lungul direcției lățimii benzii, ceea ce determină despicarea nivelurilor. Lățimea limitată a benzii duce la apariția în ea a undelor staționare. Tabloul despicărilor se modifică destul de mult în funcție de tipul benzii (”Arm-chair” sau ”Zig-zag”) și de tipul frontierelor. Efecte similare se manifestă și în nanotuburile de carbon. Toate aceste lucruri influiențează efectele cinetice, care se petrec în benzile de grafen.

De asemenea, *în cel de-al treilea capitol* al tezei se investighează dependența conductibilității termice a grafenului de temperatură, lățimea filmului și de rugozitatea suprafețelor lui. În mod similar cu cazul nanostructurilor plane de semiconductori, la calcularea conductibilității termice a grafenului și a benzilor de grafen au fost luate în considerație două mecanisme de împrăștiere a fononilor: împrăștierea Umklapp și împrăștierea fononilor pe frontierele stratului/benzii.

În Fig. 14 este prezentată dependența conductibilității termice a monostratului de grafen de lățimea **d** a foliei de grafen. Parametrul de împrăștiere superficială **p** a fononilor variază de la **0,5** la **0,95**. Se poate observa o dependență puternică a conductibilității termice de lățimea foliei de grafen, precum și de valoarea parametrului de dispersie superficială **p**. Valoarea **p = 0,95** corespunde unei reflecții aproape complete a fononilor de la frontierele foliei, fără difuzie. La

modificarea valorii parametrului **p** de la **0,5** la **0,95**, conductibilitatea termică crește de **1,5** ori. Atunci când se modifică valoarea lui **d** de la **5 μm** la **50 μm**, conductibilitatea termică crește, de asemenea, de aproximativ **1,5** ori.

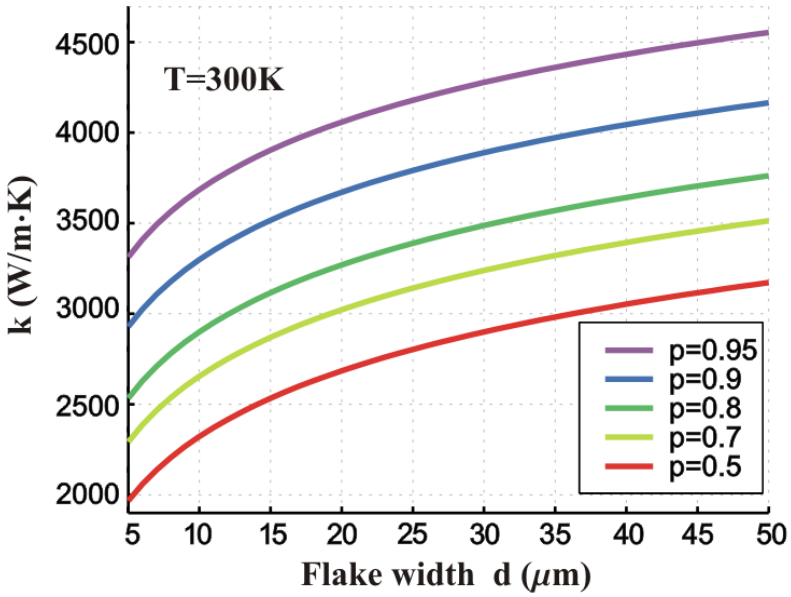


Fig. 14. Dependența conductivității termice a monostratului de grafen de lățimea *d* a foliei de grafen pentru mai multe valori ale parametrului de dispersie superficială *p*.

Dependența puternică a conductibilității termice a grafenului de dimensiunea foliei și de rugozitatea marginilor sale poate explica acea gamă largă de valori ale conductibilității termice, măsurate experimental la temperatura camerei [1,17].

Se arată, că grafenul demonstrează valori înalte ale conductibilității termice de rețea datorită difuziei fononice suficient de slabe (în comparație cu alte materiale semiconductoare). În funcție de lățimea filmului, de rugozitatea frontierelor sale și de temperatură, s-au obținut valori ale conductibilității termice, cuprinse în intervalul de la 1500 W m^{-1} K^{-1} la 6000 W m^{-1} K^{-1} .

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

În lucrarea de teză de doctor a fost dezvoltat modelul "câmpului forțelor de valență" (Valence Force Field) al oscilațiilor rețelei cristaline de tip diamant pentru heterostructuri și straturi de grafen. În cadrul acestui model, au fost deduse ecuațiile de mișcare ale atomilor și au fost studiate teoretic stările fononice:

- în heterostructurile planare tristratificate Si/Ge/Si și Ge/Si/Ge;
- în superrețelele Si/Ge formate din puncte cuantice;
- în grafit, grafen și în nanoribonii de grafen.

S-au investigat procesele de împrăștiere a fononilor și conductibilitatea termică de rețea în filmele de grafen și în heterostructurile planare Si/Ge/Si și Ge/Si/Ge.

S-a stabilit, că:

- în heterostructuri și superrețele apare o despicare puternică a curbelor de dispersie, cauzată de confinarea spațială a fononilor. Drept urmare, numărul de ramuri de fononi în nanostructuri este mai mare decât în cazul volumetric și depinde de grosimea nanostructurii;
- în heterostructurile și superrețelele pe bază de siliciu și germaniu apar trei tipuri de moduri fononice: (1) moduri asemenea siliciului, ale căror oscilații sunt concentrate în straturile/punctele cuantice de siliciu; (2) moduri asemenea germaniului, ale căror oscilații sunt concentrate în straturile/matricea de germaniu și (3) moduri comune (heterostructurale), ale căror oscilații sunt prezente atât în materialul de siliciu, cât și în cel de germaniu;
- în grafenul bistrati și tristratificat apare o despicare a curbelor de dispersie a fononilor în apropierea centrului zonei Brillouin, care este cauzată de confinarea spațială a fononilor de-a lungul direcției *Z*. Pentru toate ramurile de oscilații (cu excepția ramurilor ZA) această despicare dispare rapid odată cu creșterea lui q și pentru $q > 0{,}4$ nm^{-1} ramurile de oscilații devin dublu degenerate; ramura ZA devine dublu degenerată pentru $q > 7$ nm^{-1};
- în nanoribonii de grafen ape loc despicarea nivelurilor energetice ale fononilor datorită confinării spațiale a fononilor în direcția perpendiculară axei nanoribonului. Tabloul despicării nivelurilor depinde atât de lățimea benzii, cât și de tipul acesteia ("Arm-chair" sau “Zig-zag”);
- conductibilitatea termică de rețea în heterostructurile cu straturi de grosime nanometrică depinde în mare măsură atât de grosimea straturilor, cât și de rugozitatea suprafețelor

acestora. Această dependență se explică prin influența puternică a împrăștierii superficiale a fononilor asupra conductibilității termice în astfel de heterostructuri;

- dependența de temperatură a conductibilității termice demonstrează prezența unui maxim. Acest maxim se explică prin opoziția a două efecte: (I) efectul de majorare la creșterea temperaturii a numărului de moduri fononice, implicate în transportul de căldură, datorită populării stărilor fononice cu energie mai mare, ceea ce duce la creșterea conductibilității termice și (II) efectul de amplificare a dispersiei Umklapp trifononice odată cu creșterea temperaturii, ceea ce duce la micșorarea conductibilității termice. În funcție de grosimea și materialul straturilor heterostructurilor, precum și de intensitatea dispersiei fononice superficiale, maximul poate fi mai mult sau mai puțin pronunțat și poate fi atins la temperaturi cuprinse între ~ 70 K și ~ 200 K;
- conductibilitatea termică atât a nanostructurilor Si/Ge/Si, cât și a nanostructurilor Ge/Si/Ge cu grosimi nanometrice ale straturilor componente, este de 3 - 15 ori mai mică decât conductibilitatea termică a siliciului volumetric la T = 300 K. Acest rezultat este în concordanță cu predicțiile lucrărilor teoretice mai timpurii, în care modurile fononice au fost studiate în cadrul unor modele mai puțin precise cum ar fi cel continual sau "face-centered-cubic cell";
- grafenul prezintă valori ridicate ale conductibilității termice de rețea datorită dispersiei fononice suficient de slabe (în comparație cu alte materiale semiconductoare). În funcție de lățimea peliculei, de rugozitatea frontierelor sale și de temperatură, s-au obținut valori ale conductibilității termice, cuprinse între 1500 $Wm^{-1}K^{-1}$ și 6000 $Wm^{-1}K^{-1}$;
- dependența puternică a conductibilității termice a grafenului de parametrii Grüneisen ai rețelei cristaline, de grosimea peliculei și de rugozitatea frontierelor acesteia, poate explica variația mare a valorilor conductibilității termice a grafenului, obținute în diferite lucrări experimentale.

Rezultatele obținute permit de a formula **următoarele recomandări**:

- pentru descrierea cantitativă a proceselor fononice în nanostructuri este necesară utilizarea modelelor dinamice ale oscilațiilor rețelei cristaline;
- pentru a obține valori ridicate ale conductibilității termice în heterostructurile tristratificate Si/Ge/Si și Ge/Si/Ge cu grosimi nanometrice ale straturilor componente, este necesar de a reduce rugozitatea suprafețelor straturilor;

- atunci când se compară valorile conductibilității termice a grafenului, obținute în diferite experimente, este necesar să se ia în considerație dependența puternică a acesteia nu doar de temperatură, dar și de lățimea peliculei și de rugozitatea frontierelor sale;
- deoarece împrăștierea superficială a fononilor afectează puternic conductibilitatea termică de rețea a nanostructurilor, este necesară dezvoltarea în continuare a teoriei împrăștierii superficiale a fononilor, care ar lucra în afara limitelor de aplicabilitate a aproximației perioadelor de relaxare.

BIBLIOGRAFIE

1. BALANDIN, A. A. Phononics of graphene and related materials. În: *ACS Nano*, 2020, vol. 14, pp. 5170 – 5178.
2. JOYCE, H. J., BOLAND, J. L., DAVIES, C. L. et al. A review of the electrical properties of semiconductor nanowires: insight gained from terahertz conductivity spectroscopy. În: *Semiconductor Science and Technology*, 2016, vol. 31, p. 103003.
3. ZHOU, H., LUO, Z., YANG, X. et al. Toward emerging applications using core–shell nanostructured materials: a review. În: *Journal of Materials Science*, 2022, vol. 57, pp. 10912-10942.
4. FLORY, F., ESCOUBAS, L., BERGINC, G. Optical properties of nanostructured materials: a review. În: J*ournal of Nanophotonics*, 2011, vol. 5, p. 052502.
5. BALANDIN, A. A., NIKA, D. L. Phononics in low-dimensional materials. În: *Materials Today*, 2012, vol. 15, p. 266-275.
6. COCEMASOV, A. I., ISACOVA, C. I., NIKA, D. L. Thermal transport in semiconductor nanostructures, graphene, and related two-dimensional materials. În: *Chinese Physics B*, 2018, vol. 27, p. 056301.
7. LI, D., WU, Y., KIM, PH. et al. Thermal conductivity of individual silicon nanowires. În: *Applied Physics Letters*, 2003, vol. 83, p. 2934.
8. LIU, W., ASHEGHI, M. Thermal conductivity measurements of ultra-thin single crystal silicon layers. În: *Journal of Heat Transfer*, 2006, vol. 128, p. 75-83.
9. NIKA, D. L., ASKEROV, A. S., BALANDIN, A. A. Anomalous size dependence of the thermal conductivity of graphene ribbons, În: *Nano Letters*, 2012, vol. 12, p. 3238-3244.
10. NIKA, D. L. *Phonon engineering in graphene and semiconductor nanostructures*. CEP USM, Chișinău, 2015. 183 p.
11. SURAPRAPAPICH, S., THAINOI, S., KANJANACHUCHAI, S., et al. Quantum dot integration in heterostructure solar cells. În: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, vol. 90, p. 2968.
12. NIKA, D.L., ZINCENCO, N.D., POKATILOV, E.P. Lattice thermal conductivity of ultra-thin freestanding layers: Face-centered cubic cell model versus Continuum Approach. În: *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2009, vol. 4, p. 170-173.
13. ZOU, J., BALANDIN, A. Phonon heat conduction in a semiconductor nanowire. În: *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 89, p. 2932.

14. NIKA, D.L., ZINCENCO, N.D., POKATILOV, E.P. Engineering of thermal fluxes in phonon mismatched heterostructures. În: *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2009, vol. 4, pp. 180-185.
15. BALANDIN, A., WANG, K.L. Significant decrease of the lattice thermal conductivity due to phonon confinement in a free-standing semiconductor quantum well. În: *Physical Review B*, 1998, vol. 58, p. 1544-1549.
16. NIKA, D.L., POKATILOV, E.P., ASKEROV, A.S., et al. Phonon thermal conduction in graphene: role of Umklapp and edge roughness scattering. În: *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 79, p. 155413.
17. NIKA, D.L., BALANDIN, A.A. Two-dimensional phonon transport in graphene. În: *J. Phys.: Cond. Matt.*, 2012, vol. 24, pp. 233203.
18. ZIMAN, J. M. *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. New York,Oxford University Press, 2001, 554 p. ISBN 978-0-19-850779-6.
19. KLEMENS, P.G. Heat conduction in solids by phonons. În: *Thermochimica Acta*, 1993, vol. 218, pp. 247-255.
20. MAULTZSCH, J., REICH, S., THOMSEN, C., et al. Phonon dispersion in graphite. În: *Phys. Rev. Lett.*, 2004, vol. 92, p. 075501.
21. MOUNET, N., MARZARI, N. First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives. În: *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 71, p. 205214.
22. OSHIMA, C., AIZAWA, T., SOUDA, R. et al. Surface phonon dispersion curves of graphite (0001) over the entire energy region. În: *Solid State Communications*, 1988, vol. 65, 1601.
23. SIEBENTRITT, S., PUES, R., RIEDER, K.-H. et al. Surface phonon dispersion in graphite and in a lanthanum graphite intercalation compound. În: *Physical Review B*, 1997, vol. 55, p. 7927.
24. YANAGISAWA, H., TANAKA, T., ISHIDA, Y. et al. Analysis of phonons in graphene sheets by means of HREELS measurement and ab initio calculation. În: *Surface and Interface Analysis*, 2005, vol. 37, p. 133 – 136.
25. NICKLOW, R., WAKABAYASHI, N., SMITH, H.G. Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite In: *Physical Review B*, 1972, vol. 5, p. 4951.

LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI

Articole în reviste ştiinţifice din bazele de date ISI şi SCOPUS

1. NIKA, D.L., **ASKEROV, A.S**., BALANDIN, A.A. Anomalous size dependence of the thermal conductivity of graphene ribbons. In: *Nano Letters*. 2012, vol.12, p.3238−3244. DOI: https://doi.org/10.1021/nl301230g

2. NIKA, D.L., POKATILOV, E.P., **ASKEROV, A.S.**, BALANDIN, A.A. Phonon thermal conductivity in graphene: role of Umklapp and edge roughness scattering. In: *Physical Review B*. 2009, vol. 79, p. 155413-1 – 155413-12. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.155413

Articole în reviste din Registrul Naţional al revistelor de profil

- categoria B:

3. АСКЕРОВ, А. Фононные спектры в графеновых нанолентах. In: *Studia Universitatis Moldaviae. Seria ştiinţe exacte şi economice*. 2018, nr.2(112) pp.53-59 https://exact.studiamsu.md/wp-content/uploads/2018/01/08.-p.53-59.pdf

- categoria C:

4. АСКЕРОВ, А., Теплопроводность плоских полупроводниковых гетероструктур, In: *Studia Universitatis Moldaviae. Seria ştiinţe exacte şi economice*, 2012, nr.7 (57), pp. 40 – 46 https://exact.studiamsu.md/wp-content/uploads/2012/01/06.-p.40-46.pdf

5. ***Артур АСКЕРОВ*** «ФОНОННЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВО-ТОЧЕЧНЫХ СВЕРХРЕШЁТОК Si/Ge». Studia Universitatis, Section „Physical and Mathematical Sciences", Seria "Stiinte ale naturii", Chisinau, 2009, nr.6(26) **p.231-236**

Teze în lucrările conferinţelor ştiinţifice internaţionale (Republica Moldova)

6. Askerov, A. S. Valence Force Field model for phonons in graphene and graphene nanoribbons. In: *Abstracts of the 8th Int. Conf. on Materials Science and Condensed Mater Physics, MSCMP 2018, dedicated to the 90 anniversary of the prominent Moldovan physicists Academician Sveatoslav Moskalenko and Academician Vsevolod Moskalenko*, September 25-28, 2018, Chişinău, Moldova, p.88.

Teze în lucrările conferinţelor ştiinţifice naţionale cu participare internaţională

7. Аскеров, А. Теплопроводность в слоях графена. Conferinţa Ştiinţifică naţională cu participare internaţională In: *Rezumatele ale comunicărilor, Ştiinţele exacte, Ştiinţele ale naturii, Conferința științifică națională cu participarea internațională „Integrarea prin cercetare și inovare"*, 28-29 septembrie 2016. pp.268-270

8. 1st *International Scientific and Technological Conference "Radio electronics, Informatics, Technology*" *ICRIT 2008*, 15-16 October 2008, Chisinau, Moldova;

9. *5th International Conference on "Microelectronics and Computer Science*, September 19-21, 2007, Chisinau, Moldova;

10. *XIth International Young Scientists' Conference on Applied Physics*, June 15-18, 2011, Kyiv, Ukraine;

11. *XVII Республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Физика Конденсированного Состояния»,* 16 – 17 Апреля, 2009, Гродно, Беларусь;

12. *8th International Conference on Materials Science and Condensed Mater Physics, MSCMP-2018,* September 25-28, 2018, Chişinău, Moldova;

13. *4th International Conference "Material Science and Condense Matter Physics",* 23-25 September, 2008, Chisinau, Republic of Moldova;

14. *5th International Conference of Young Researchers*, November 9, 2007, Chişinău, Moldova*;*

15. *Conferinţa Ştiinţifică Internaţională dedicată Jubileului de 60 ani ai Universităţii de Stat din Moldova*, 2006, Chişinău, Moldova;

16. *Conferința științifică națională cu participarea internațională „Integrarea prin cercetare și inovare"*, 28-29 septembrie 2016;

17. *Conferinţa Ştiinţifică a Masteranzilor şi Doctoranzilor, "Cercetare şi Inovare-Perspective de Evoluţie şi Integrare Europeană*, 23 septembrie, 2009. Chisinau, Moldova.

ADNOTARE

Ascherov Artur, teza ***„Teoria molecular-dinamică "Valence Force Field" a heterostructurilor de tipul diamant și a straturilor de grafen: spectrele energetice ale fononilor și conductibilitatea termică"*** **pentru conferirea titlului de doctor în științe fizice, specialitatea 131.04 -** ***Fizica computațională și modelarea proceselor*****, elaborată în Laboratorul de Cercetări Științifice „Fizica și ingineria nanomaterialelor „E. Pocatilov" al Universității de Stat din Moldova, or. Chișinău, R. Moldova, în anul 2023.**

Structura lucrării: Lucrarea este formată din Introducere, trei Capitole, Concluzii și Recomandări, Bibliografie din 145 titluri, 134 pagini, 70 figuri, 159 formule. Rezultatele obținute în teză au fost publicate în 20 lucrari științifice și au fost prezentate la 9 conferințe științifice internaționale și naționale.

Cuvinte-cheie: heterostructură plană, superrețea din puncte cuantice, modelul "valence force field", fonon, conductibilitate termică, grafen.

Scopul și obiectivele: dezvoltarea modelului "valence-force-field" al oscilațiilor rețelei cristaline pentru studiul teoretic al stărilor fononice în heterostructurile (HS) Si/Ge/Si și Ge/Si/Ge, în superrețelele formate din punctele cuantice Si/Ge, în straturile și nanribonii de grafen, cât și a conductibilității termice de rețea în HS Si/Ge/Si, Ge/Si/Ge și în grafen.

Noutatea științifică și originalitatea: se arată, că conductibilitatea termică de rețea a HS Si/Ge/Si și Ge/Si/Ge cu grosimi nanometrice ale straturilor, este considerabil mai mică decât conductibilitatea termică a siliciului (germaniului) volumetric în diapazonul termic cercetat, situat între 50 K și 400 K; s-a stabilit, că peliculele de grafen posedă valori înalte ale conductibilității termice, cuprinse între 1500 $Wm^{-1}K^{-1}$ și 6000 $Wm^{-1}K^{-1}$ în funcție de temperatură, lățimea peliculei și rugozitatea frontierelor.

Problema științifică soluționată: efectuarea studiului teoretic detaliat al stărilor fononice și a conductibilității termice în HS pe bază de siliciu și germaniu, cât și în grafen.

Valoarea teoretică: dezvoltarea modelului teoretic al stărilor fononice și al conductibilității termice în HS de tip diamant și în grafen.

Valoarea aplicativă a lucrării: rezultatele teoretice obținute vor fi utile experimentatorilor la obținerea HS pe bază de siliciu ori germaniu, a nanostraturilor de grafen, având proprietăți termoconductibile optimale (în dependență de problema soluționată, acestea pot fi atât nanostructuri cu conductibilitate termică înaltă, cât și joasă).

АННОТАЦИЯ

Аскеров Артур, диссертация *«Молекулярно-динамическая теория “Valence Force Field” для алмазоподобных гетероструктур и графеновых слоёв: энергетические спектры фононов и теплопроводность»* на соискание ученой степени доктора физических наук по специальности *131.04 «Вычислительная физика и моделирование процессов»,* выполненная в лаборатории «Физика и инженерия наноматериалов имени Е. Покатилова» Государственного Университета Молдовы, г. Кишинев, Р. Молдова, в 2023 году.

Структура работы: Работа состоит из Введения, трех глав, Выводов и рекомендаций, Библиографии из 145 названий, 134 страниц основного текста, 70 рисунков, 159 формул. Полученные результаты опубликованы в 20 научных работах и представлены на 9 международных и национальных конференциях.

Ключевые слова: плоские гетероструктуры, квантоворточечные сверхрешетки, модель valence force field, фононы, теплопроводность, графен.

Цели и задачи: развитие модели колебаний кристаллической решетки “valence-force-field” для теоретического изучения фононных состояний в плоских гетероструктурах (ГС) Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge, квантоворточечных сверхрешетках Si/Ge, графеновых слоях и графеновых нанолентах; а также решеточной теплопроводности в гетероструктурах Si/Ge/Si, Ge/Si/Ge и графене.

Научная новизна и оригинальность: показано, что решеточная теплопроводность гетероструктур Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge с нанометровыми толщинами слоев значительно ниже теплопроводности объемного кремния (или германия) в рассмотренном диапазоне температур от 50 К до 400 К; установлено, что графеновые пленки обладают высокими значениями теплопроводности от 1500 $Wm^{-1}K^{-1}$ до 6000 $Wm^{-1}K^{-1}$ в зависимости от температуры, ширины пленки и шероховатости ее границ.

Решенная научная задача: проведено подробное теоретическое изучение фононных состояний и решеточной теплопроводности в гетероструктурах на основе кремния и германия, а также в графене.

Теоретическая значимость: развиты модели фононных состояний и теплопроводности в в алмазоподобных гетероструктурах и графене.

Практическая ценность работы: полученные теоретические результаты будут полезны экспериментаторам при получении гетероструктур на основе кремния или германия или графеновых нанослоев с оптимальными теплопроводящими свойствами (в зависимости от задачи это могут быть наноструктуры как с высокой, так и низкой теплопроводностью).

SUMMARY

Ascherov Artur, *"Molecular dynamics theory "Valence Force Field" for diamond-like heterostructures and graphene layers: phonon energy spectra and thermal conductivity",*
Ph.D. thesis in physics, speciality 131.04 *Computational physics and modelling of processes*, was elaborated in "E. Pokatilov laboratory of Physics and Engineering of Nanomaterials".

The Thesis consists of an Introduction, 3 Chapters, General conclusions and recommendations, 145 references, 134 pages, 70 figures and 159 equations. The results presented in the Thesis are published in 20 scientific works and presented at 9 international and national conferences.

Keywords: planar heterostructures, quantum dot superlattices, valence force field model, phonons, thermal conductivity, graphene

Goals and objectives: development of the "valence force field" theory of crystal lattice vibrations for the theoretical study of phonon states in planar Si/Ge/Si and Ge/Si/Ge heterostructures, Si/Ge quantum dot superlattices, graphene layers and graphene nanoribbons as well as lattice thermal conductivity in Si/Ge/Si, Ge/Si/Ge heterostructures and graphene.

Scientific novelty and originality: it has been theoretically shown that the lattice thermal conductivity of Si/Ge/Si and Ge/Si/Ge planar heterostructures with nanometer layer thicknesses is significantly lower than the thermal conductivity of bulk silicon (or germanium) in the considered temperature range from 50 K to 400 K; it has been revealed that graphene flakes possess high thermal conductivity values from 1500 $Wm^{-1}K^{-1}$ to 6000 $Wm^{-1}K^{-1}$ in dependence on the temperature, flake width and roughness of its boundaries.

Solved scientific problem: it has been carried out a detailed theoretical study of phonon states and lattice thermal conductivity in silicon- and germanium-based heterostructures, as well as in graphene.

Theoretical importance is related to the development of the theoretical models of phonon states and thermal conductivity in diamond-like heterostructures and graphene.

Practical significance: the obtained theoretical results may be useful for fabrication of silicon- or germanium-based heterostructures or graphene nanolayers with optimal thermal properties (depending on the task, these nanostructures may possess both high or low thermal conductivity).

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ МОЛДОВЫ

На правах рукописи

УДК: 539.21

АСКЕРОВ АРТУР

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ “VALENCE FORCE FIELD” ДЛЯ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР И ГРАФЕНОВЫХ СЛОЁВ: ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ФОНОНОВ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

131.04 - ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ФИЗИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ

Автореферат докторской диссертации на соискание ученой степени доктора физических наук

КИШИНЁВ, 2023

ASCHEROV ARTUR

TEORIA MOLECULAR-DINAMICĂ "VALENCE FORCE FIELD" A HETEROSTRUCTURILOR DE TIPUL DIAMANT ȘI A STRATURILOR DE GRAFEN: SPECTRELE ENERGETICE ALE FONONILOR ȘI CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ

131.04 FIZICĂ COMPUTAŢIONALA ŞI MODELAREA PROCESELOR

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

Aprobat spre tipar: 24.04.2024 | Formatul hârtiei 60x84 1/16

Hârtie ofset. Tipar ofset. | Tiraj 20 ex.

Coli de tipar.: 2,1 | Comanda nr. 50/24

Centrul Editorial-Poligrafic al U.S.M.,

str. A. Mateevici 60, MD-2009, Chișinău