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

Докторская диссертация на соискание ученой степени доктора физических наук

Научный руководитель: Покатилов Е. П., доктор хабилитат физ.-мат. наук, профессор, специальность 01.04.02

Научный консультант: Ника Д. Л., доктор хабилитат физ. наук, конференциар, специальность 131.04

Автор:

КИШИНЁВ, 2023

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 ȘI A STRATURILOR DE GRAFEN: SPECTRELE ENERGETICE ALE FONONILOR ȘI CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ

131.04 - FIZICA COMPUTAȚIONALĂ ȘI MODELAREA PROCESELOR

Teză de doctor în științe fizice

Conducător ştiinţific: Pocatilov Evghenii, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, specialitatea 01.04.02

Consultant ştiinţific: Nica Denis, doctor habilitat în științe fizice, conferențiar cercetător, specialitatea 131.04

Autor:

CHIȘINĂU, 2023

© Аскеров Артур, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ADNOTARE 6
АННОТАЦИЯ 7
SUMMARY 8
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ 9
ВВЕДЕНИЕ 10
1. СОВРЕМЕННЫЕ МОДЕЛИ ФОНОНОВ В КРИСТАЛЛАХ 16
1.1 Континуальный подход 16
1.2 Модель гранецентрированной кубической решётки 20
1.3 Модель полей валентных сил 25
1.4 Другие динамические модели колебаний 28
1.5. Модели фононов в графене 33
1.6 Выводы к Главе 1 38
2. ФОНОННЫЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ 40
2.1 Модель валентных сил для объемных полупроводников с алмазоподобной кристаллической решёткой 40
2.2 Фононы в плоских наноструктурах на основе кремния и германия 45
2.2.1 Уравнение движения атомов плоской наноструктуры 47
2.2.2 Фононы в плоских Ge/Si/Ge и Si/Ge/Si наноструктурах 52
2.3 Фононы в трёхмерных квантово-точечных сверхрешётках из кремния и германия 57
2.4 Фононная теплопроводность в плоских Ge/Si/Ge и Si/Ge/Si наноструктурах 61
2.5 Выводы к Главе 2 70
3. ФОНОННЫЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГРАФЕНА И ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТ 72
3.1 Однослойный графен 72
3.1.1 Stretching-взаимодействие 74
3.1.2 Bending-взаимодействие в плоскости графена 77
3.1.3 Перпендикулярное Bending-взаимодействие 82
3.1.4 Stretching – stretching - взаимодействие 85
3.1.5 Фононы в однослойном графене 94
3.2 Двухслойный и трехслойный графен 98
3.3 Объемный графит 102
3.4 Графеновые наноленты 105
3.5 Решёточная теплопроводность графена 108

3.6. Решёточная теплопроводность графита 112
3.7 Выводы к Главе 3 115
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ 117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 120
ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ 131
CURRICULUM VITAE 132

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 planară, 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 nanopanglicile 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 сверхрешётки, модель valence force field, фононы, теплопроводность, графен.

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

Научная новизна и оригинальность: показано, что решёточная 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 решёточной теплопроводности в гетероструктурах на основе кремния и германия, а также в графене.

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

Практическая ценность работы: полученные теоретические результаты будут полезны экспериментаторам при получении гетероструктур на основе кремния, 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 their 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).

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

СВП – свободные внешние поверхности;

ЗВП – закреплённые внешние поверхности;

КТ – квантовая точка;

МЗС – модель заряженных связей (Bond Charge Model);

SM – модель оболочек (shell model)

VFF – valence force field

$\hbar$ – постоянная Планка;

T – температура;

q – волновое число фонона;

ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие микро- и наноэлектроники последних лет стимулирует исследования физических свойств различных наноразмерных структур: нанослоев, нанонитей, квантовых точек и сверхрешёток из них [1-10].

Пространственный конфайнмент фононов в наноструктурах сильно влияет как на их энергии и групповые скорости, так и на плотность фононных состояний [5-6]. Экспериментально показано, что теплопроводность кремниевых нанослоев и нанонитей с пространственными размерами в несколько нанометров в 10 – 15 раз меньше, чем в объемном кремнии [7-8]. Сильное падение теплопроводности объясняется как дополнительным рассеянием фононов на границах наноструктур (этого рассеяния нет в объемном материале), так и образованием фононных мод, свойства которых отличаются от свойств фононов объемного материала.

Наноматериалы с низкой теплопроводностью и достаточно хорошей электропроводностью могут быть перспективными для термоэлектрических применений, в то время как наноматериалы с высокой теплопроводностью необходимы для отвода избыточного тепла от горячих точек современных электронных чипов. Поэтому поиск новых наноматериалов как с высокой, так и с низкой теплопроводностью продолжает оставаться актуальным. Основными переносчиками тепла во многих полупроводниковых наноструктурах являются акустические фононы. Влияя на свойства акустических фононов и на условия их распространения можно понижать или повышать решёточную теплопроводность наноструктуры.

В диссертационной работе была развита динамическая модель полей валентных сил (valence-force-field (VFF) модель) для исследования фононных свойств и теплопроводности кремниевых и германиевых нанослоев, трехслойных Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge наноструктур, а также графена. Графен был выбран для исследования как материал с уникальными, рекордно – высокими значениями теплопроводности в пределах $3000\ \frac{\text{Вт}}{\text{м К}} - 5000\ \frac{\text{Вт}}{\text{м К}}$ [1, 5] при температуре $T = 300$ К.

Цели исследований:

- Развитие модели “Valence Force Field” для изучения фононных состояний в алмазоподобных гетероструктурах (в гетероструктурах на основе Si/Ge), в однослойном и многослойном графене и в графеновых нанолентах;

- Развитие модели теплового транспорта и теоретическое изучение решёточной теплопроводности в графене и плоских гетероструктурах Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge.

Гипотезы исследований (положения, выносимые на защиту):

- В трехслойных гетероструктурах Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge и квантоворточечных сверхрешётках Si/Ge появляются новые типы фононных мод: германий-подобные (когда, в основном, колеблются только атомы германиевых областей), кремний-подобные (когда, в основном, колеблются только атомы кремниевых областей) или гетероструктурные (когда колеблются атомы и кремниевых и германиевых областей).
- Поверхностное рассеяние фононов сильно влияет на решёточную теплопроводность трехслойных Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge гетероструктур с нанометровыми толщинами слоев. При уменьшении параметра поверхностного рассеяния с $p = 0.9$ до $p = 0$ теплопроводность падает ~ в 10 раз во всём интервале температур 50 К – 400 К.
- В графеновых нанолентах происходит расщепление энергетического спектра фононов благодаря их конфайнменту, в направлении перпендикулярном оси наноленты.
- В двухслойном и трехслойном графене слабое взаимодействие между слоями приводит к небольшому расщеплению энергетического спектра всех фононных ветвей вблизи зоны Бриллюэна.
- Решёточная теплопроводность графеновых пленок в 2 – 3 раза превышает решёточную теплопроводность графита и сильно зависит от ширины плёнки. При температуре $T = 300$ К изменение ширины от 5 мкм до 50 мкм ведет к увеличению теплопроводности на ~ 1000 $\frac{\text{Вт}}{\text{м К}}$.

Методология исследований

1. *Модель "Valence-force-field" для теоретического изучения фононных состояний*;
2. *Кинетическое уравнение Больцмана и приближение времен релаксации фононов при моделировании решёточной теплопроводности;*
3. *Диаграммная техника для учёта всех возможных трёхфононных процессов в графене;*
4. *Формализм теплового потока при выводе коэффициента теплопроводности;*

5. *Методы численного интегрирования для расчета двойных и тройных интегралов (в том числе и криволинейных).*

Научная новизна диссертационной работы связана с подробным теоретическим исследованием фононных состояний и теплопроводности в наноструктурах на базе кремния и германия, а также в графеновых пленках и нанолентах. Были получены следующие новые результаты:

- Решёточная теплопроводность в гетероструктурах Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge со слоями нанометровой толщины сильно зависит как от толщины слоёв, так и от шероховатости их поверхностей, вследствие сильного влияния поверхностного рассеяния;
- Температурные зависимости теплопроводности в гетероструктурах демонстрируют максимум, который может быть более или менее выражен в зависимости от толщин и материала слоев гетероструктур, а также от интенсивности поверхностного рассеяния фононов;
- Графен демонстрирует высокие значения решёточной теплопроводности из-за достаточно слабого (по сравнению с другими полупроводниковыми материалами) рассеяния фононов;
- В двухслойном и трехслойном графене появляется расщепление дисперсионных кривых фононов вблизи центра зоны Бриллюэна, которое вызвано пространственным конфайнментом фононов вдоль Z-направления;

Структура диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из Введения, трёх Глав, Общих выводов и рекомендаций. Диссертация включает 145 ссылок на библиографические источники, 134 страницы, 70 рисунков и 159 формул.

Апробация результатов

Результаты диссертации были представлены в рамках 9 национальных и международных конференций:

- 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;

Публикации

Результаты диссертационной работы опубликованы в **20** публикациях, включая **3** статьи в международных журналах с импакт фактором и **6** тезисов на международных конференциях; 3 статьи и 3 тезиса были опубликованы без соавторов.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из Введения, трёх Глав, Общих выводов и рекомендаций. Диссертация включает 145 ссылку на библиографические источники, 134 страницы, 70 рисунков и 159 формул.

В первой главе диссертации представлен обзор научных результатов, полученных при исследовании фононных свойств полупроводниковых наноразмерных структур и графена. Описаны различные теоретические модели, используемые при изучении фононных мод и фононных процессов: континуальный подход и решёточные модели колебаний кристаллической решётки (FCC – модель, VFF - модель, MЗС – модель, модель заряженных оболочек, модель Борна-фон-Кармана и EDIP – модель). Установлено, что

несмотря на интенсивные исследования, которые проводятся в данной области, развитие решёточных моделей фононных состояний по-прежнему является актуальной задачей. Основываясь на проведенном анализе моделей и полученных результатов формулируются основные цели диссертационной работы.

Вторая глава диссертации посвящена теоретическому изучению фононных мод плоских гетероструктур Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge, а также квантоворочечных сверхрешёток Si/Ge. В рамках модели “Valence Force Field” выводятся уравнения движения атомов исследуемых наноструктур и проводится классификация фононных мод в гетероструктурах и сверхрешётках. Исследуется решёточная теплопроводность плоских гетероструктур Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge и изучаются зависимости теплопроводности от температуры, толщины слоев и шероховатости их поверхности. Показано, что в гетероструктурах и сверхрешётках на основе кремния и германия появляется три вида фононных мод: (1) кремний-подобные моды, колебания которых сосредоточены в кремниевых слоях/квантовых точках; (2) германий-подобные моды, колебания которых сосредоточены в германиевых слоях/германиевой матрице и общие (гетероструктурные) моды, колебания которых происходят и в кремниевом и в германиевом материале. Установлено, что решёточная теплопроводность в гетероструктурах со слоями нанометровой толщины сильно зависит как от толщины слоев, так и от шероховатости их поверхностей и в 3 – 15 раз меньше, чем теплопроводность объемного кремния при T = 300 К.

В третьей главе диссертации проведено теоретическое исследование фононных свойств однослойного, двухслойного и трехслойного графена и графеновых нанолент, а также решёточной теплопроводности графеновых пленок. В рамках модели полей валентных сил получены уравнения движения атомов этих наноструктур и исследован энергетический спектр фононов. Исследуются зависимости решёточной теплопроводности графена от температуры, ширины пленки и шероховатости ее границ. Установлено, что как в многослойном графене, так и в графеновых нанолентах происходит расщепление энергетических уровней фононов вследствие пространственного конфайнмента фононов. Показано, что графен демонстрирует высокие значения решёточной теплопроводности из-за достаточно слабого (по сравнению с другими полупроводниковыми материалами) рассеяния фононов. В зависимости от ширины пленки, шероховатости ее границ и температуры получены значения теплопроводности в диапазоне от 1500 Вт $м^{-1}$ $К^{-1}$ до 6000 Вт $м^{-1}$ $К^{-1}$.

В заключение автор выражает искреннюю благодарность за неоценимую помощь в написании работы покойному доктору хабилитат физ.-мат. наук, профессору **Евгению Петровичу Покатилову** и доктору хабилитат физ. наук конференциар **Денису Леонидовичу Ника.**

1. СОВРЕМЕННЫЕ МОДЕЛИ ФОНОНОВ В КРИСТАЛЛАХ

Продолжающаяся миниатюризация электронных приборов в наноразмерную область стимулирует исследования физических свойств различных наноразмерных структур: нанослоев, нанонитей, квантовых точек и сверхрешёток из них [1-10]. Большое влияние на физические свойства полупроводниковых наноструктур оказывают фононы, которые с одной стороны являются основными переносчиками тепла, а с другой - ограничивают подвижность электронов в полупроводниковых материалах. В последние полвека теоретические исследования акустических фононов проводились, в основном, в рамках континуального подхода [11-24] и молекулярно-динамических моделей колебаний кристаллической решётки [25-34].

1.1 Континуальный подход

В рамках континуального подхода твёрдое тело рассматривается как сплошная упругая среда, подверженная деформациям [35, 36]. Зная силы, действующие на тело, можно рассчитать вызываемые этими силами деформации, используя значения модулей упругости. Применяя известные с 19-го века уравнения упругости, получаются выражения для разных компонент вектора смещения и находятся колебательные спектры рассматриваемой структуры. Вначале это были объёмные материалы и макрообъекты в форме однородных слоёв и цилиндров миллиметровых и микрометровых размеров [12, 37-39]. Полученные уравнения решались аналитические и исследовались спектры акустических фононов.

Одно из первых теоретических исследований плоских многослойных структур выполнил S. M. Rytov [19]. Он исследовал сверхрешётку, состоящую из многих слоёв с толщинами в несколько сотен микрометров. Рытов установил, что в таких плоских сверхрешётках появляются новые типы мод – захваченные моды [19].

Дисперсии энергий фононов в наноструктурах имеют более сложный характер по сравнению с дисперсиями фононов объемных материалов [13, 14, 20, 21, 40]. Появляется сильное расщепление энергетических уровней, вызванное пространственным конфайнментом фононов. Это ведет к уменьшению групповой скорости фононов $d\omega/dq$ и появлению поверхностных волн Рэлея [11, 41, 42].

В работах [43, 44] на базе континуальной модели исследовались фононы в однородных нанослоях и нанонитях. Были выведены уравнения движения атомов в нанослоях и нанонитях. Было показано, что, благодаря пространственному ограничению фононов в нанослоях и нанонитях, вектор смещения фононов начинает зависеть от пространственных координат. Было установлено, что в однородных наноструктурах появляются новые фононные моды, вследствие смешивания продольных и поперечных фононов при отражении от границ наноструктур. Эти новые моды уже не являются чисто – продольными или чисто – поперечными. В зависимости от волнового вектора угол между вектором смещения этих мод и направлением распространения волны может составлять от 0 до 90^{o}. Было также установлено, что благодаря модификации энергетического спектра акустических фононов происходит уменьшение их средней групповой скорости, что, в свою очередь, стало одним из основных факторов уменьшающих решёточную теплопроводность [21, 45, 46].

Акустические фононы в многослойных плоских наноструктурах (гетероструктурах) и нанонитях с обкладкой (гетеронитях) были впервые изучены в [15-18]. В работах [15, 16] исследовались плоские симметричные трехслойные гетероструктуры AlN/GaN/AlN с симметрией вюрцита, для которых были получены уравнения движения атомов:

$$-\rho\omega^2 u_2(x_3) = c_{44}\frac{d^2u_2(x_3)}{dx_3{}^2} + \frac{dc_{44}}{dx_3}\cdot\frac{du_2(x_3)}{dx_3} - c_{66}q^2u_2(x_3) \tag{1.1}$$

$$\begin{aligned}-\rho\omega^2 u_1(x_3) = -q^2c_{11}u_1(x_3) + c_{44}\frac{d^2u_1(x_3)}{dx_3{}^2} + q(c_{13}+c_{44})\frac{du_3'(x_3)}{dx_3} \\ + \frac{dc_{44}}{dx_3}\left(\frac{du_1(x_3)}{dx_3} + qu_3'(x_3)\right)\end{aligned} \tag{1.2}$$

$$\begin{aligned}-\rho\omega^2 u_3'(x_3) = -q^2c_{44}u_3'(x_3) + c_{33}\frac{d^2u_3'(x_3)}{dx_3{}^2} + \frac{dc_{33}}{dx_3}\frac{du_3'(x_3)}{dx_3} \\ - q\left[(c_{44}+c_{13})\frac{du_1(x_3)}{dx_3} + \frac{dc_{13}}{dx_3}u_1(x_3)\right]\end{aligned} \tag{1.3}$$

где $u_3' = -iu_3$

Были рассмотрены два типа граничных условий: свободные внешние поверхности (СВП) и закрепленные внешние поверхности (ЗВП). В случае СВП, все компоненты силы на внешних поверхностях приравнивались к 0 и граничные условия имели вид

$$\frac{\partial u_2}{\partial x_3} = 0 \tag{1.4}$$

$$\frac{du_1}{dx_3} + qu_3' = 0, \quad -qc_{13}u_1 + c_{33}\frac{du_3'}{dx_3} = 0 \tag{1.5}$$

Граничные условия для ЗВП следовали из равенства нулю компонент вектора смещения на поверхности:

$$u_1 = 0; u_2 = 0; u_3' = 0 \tag{1.6}$$

В развитой модели [15, 16] материальные параметры на границах разных материалов изменялись не ступенчато, а непрерывно в пределах небольшого переходного слоя толщиной в несколько постоянных решётки. Такой подход является более строгим с точки зрения физики, так как на границах разных материалов всегда происходит плавное изменение материальных параметров, вызванное процессами взаимной диффузии. Конкретный вид функции, описывающей плавное изменение материальных параметров, слабо влиял на полученные результаты, если ширина переходного слоя выбиралась близкой постоянной кристаллической решётки. Уравнения при таком подходе содержат не равные нулю производные от материальных параметров в пределах переходных слоёв.

Было показано, что в трехслойной наноструктуре происходит смешивание продольных и поперечных фононов из разных слоев с образованием новых гибридизированных фононных мод [15, 16]. Эти моды, в зависимости, от волнового вектора могут демонстрировать как свойства отдельных слоев, так и их смешанные свойства. Дисперсии энергий акустических фононов “shear” - поляризации в GaN пластине и AlN/GaN/AlN гетероструктуре показаны на Рис. 1.1. Было также установлено, что многослойность влияет на средние групповые скорости фононов и позволяет их увеличивать (или уменьшать) путем выбора материала и толщины слоев [15-18]. Был предсказан и исследован эффект фононного обеднения и обогащения [16]. Этот эффект заключается в том, что в наноструктурах, состоящих из различных слоев, происходит вытеснение фононов из слоев с высокой скоростью звука в слои с низкой скоростью звука. Таким образом, происходит фононное обеднение слоев с высокой скоростью звука и фононное обогащение слоев с низкой скоростью звука.

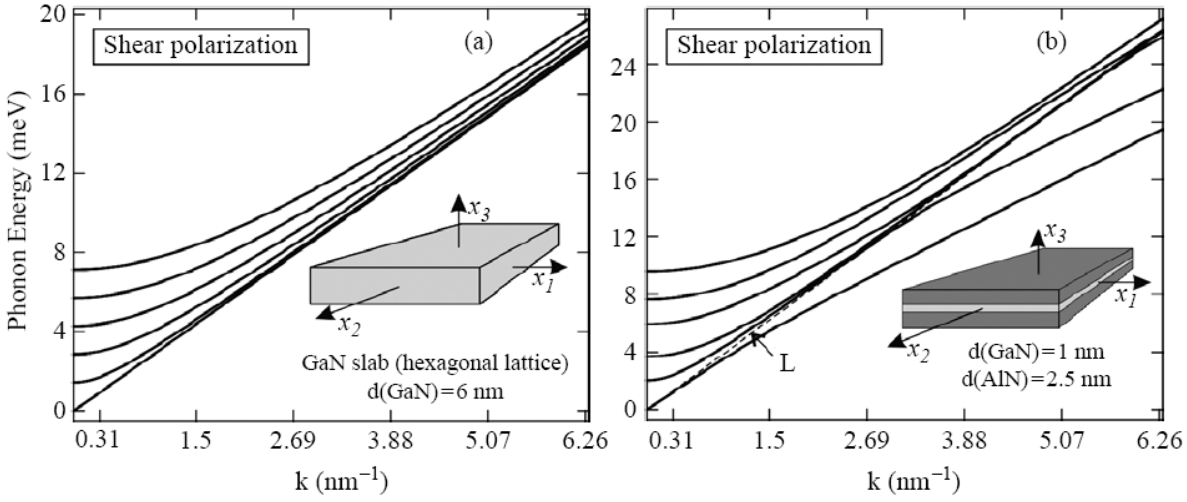


Рис. 1.1. Фононные дисперсии волн “shear” (сдвиговой) поляризации для (a) полупроводниковой GaN пластины толщина 6 нм и для (b) AIN/GaN/AIN трёхслойной гетероструктуры с размерами 2.5/1/2.5 нм. Врезки показывают геометрию пластин и системы координат. [15]

На Рис. 1.2 проиллюстрирован эффект фононного обогащения внутреннего GaN слоя трехслойной гетероструктуры AlN/GaN/AlN. Как видно из Рис. 1.2, с ростом волнового числа происходит втягивание нижайшей фононной моды в “низкоскоростной” внутренний слой GaN из “высокоскоростных” обкладок AlN.

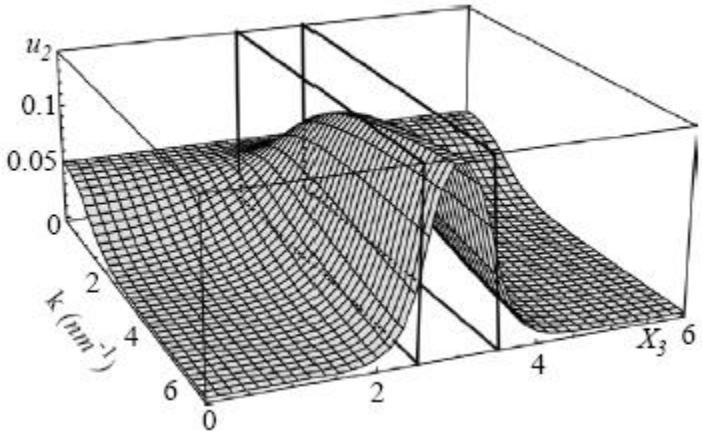


Рис. 1.2. Зависимость нормализованной амплитуды *u2(x3)* от волнового вектора k в гетероструктуре I-го типа. Внешние параллелепипеды соответствуют обкладкам AlN, а внутренний параллелепипед соответствует внутреннему слою GaN. [15]

Неоспоримым преимуществом континуальной модели является простота. Модель базируется на хорошо известных коэффициентах упругости. Однако она хорошо

описывает только длинноволновые низкоэнергетические фононы (малое q и не высокие дисперсионные ветви). Другие фононные моды, особенно высокоэнергетические коротковолновые, континуальная модель описывает с большими погрешностями [29, 47]. Континуальная модель также не учитывает реальную структуру элементарной ячейки. Для больших объектов континуальный подход даёт хорошие результаты. Однако по мере уменьшения характерных размеров структуры начинает проявляться атомарная природа вещества. Очевидно, что если a – постоянная кристаллической решётки, то длинна упругих волн λ не может быть меньше a, т.е $\lambda > a$. Учитывая, что волновое число q связано с длинной волны λ соотношением $q = \frac{2\pi}{\lambda}$ получаем, $\frac{2\pi}{q} > a, \Rightarrow q < \frac{2\pi}{a}$ [48, 49]. Из последнего соотношения видно, что существует верхняя граница для волнового числа q, ограничивающая, согласно формуле $p = \hbar q$, импульс фононов p в объёме твёрдого тела. Кроме того, в континуальной модели отсутствует натуральное ограничение количества фононных ветвей в энергетическом спектре: рассмотрение исследуемого материала в виде непрерывного континуума ведет к бесконечному числу степеней свободы и существованию колебания с длинной волны меньше, чем a, что физически бессмысленно. Поэтому при проведении численных расчётов в рамках континуальной модели приходится искусственно ограничивать число мод в спектре [29, 47, 50] для получения физически-обоснованных результатов.

1.2 Модель гранецентрированной кубической решётки

Реальная атомарная структура кристаллической решётки учитывается в динамических моделях колебаний. В таких моделях кристалл рассматривается как совокупность атомов, упорядоченных в пространстве определённым образом, между которыми существуют силы взаимодействия. Первые исследования одномерных атомарных цепочек с одинаковыми и разными атомами были начаты ещё Борном и Карманом в 1912 году [51]. В этой работе атомы рассматривались как шарики, обладающие массой. Шарики были соединены между собой в цепочку при помощи пружинок с определённой жёсткостью. В гармоническом приближении были получены уравнения движения атомов в таких цепочках. Дисперсионные соотношения для случая атомов одинаковой массы имеют вид [49]

$$\omega = \omega_{\max} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \qquad (1.7)$$

где $\omega_{\max}$ -максимальная частота колебаний, a - расстояние между атомами, находящимися в положениях равновесия, q - волновое число.

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \tag{1.8}$$

где β - коэффициент квазиупругой силы, определяющий жёсткость связи между атомами, m - масса атома.

Из уравнения (1.7) видно, что частота колебаний не пропорциональна волновому числу, а отклоняется от линейной зависимости в сторону меньших частот. Кроме того, существует предельное значение волнового числа $q_{\max} = \frac{\pi}{a}$, при котором частота ω достигает своего максимального значения. Минимальная длина волны в таких цепочках $\lambda_{\min} = 2a$. При $q = q_{\max}$ средняя групповая скорость волн $\upsilon_{гр} = \left|\frac{d\omega}{dq}\right| = \upsilon_0 \left|\cos\frac{qa}{2}\right|$ обращается в ноль. Эта особенность является одной из характерных отличий динамических моделей колебаний от континуального подхода, в котором $\upsilon_{гр}$ не зависит от q. В континуальных моделях при больших значениях q групповая скорость остаётся постоянной. Борновский подход был распространён и на 3-х мерные кристаллические решётки [25, 52]

Одной из упрощенных моделей колебаний кристаллической решётки для материалов с алмазоподобной элементарной ячейкой является модель гранецентрированной кубической решётки (face-centered cubic cell (FCC)). В этой модели две взаимопроникающие гранецентрированные решётки Браве алмазоподобного кристалла представляются в виде одной гранецентрированной кубической решётки, с удвоенной массой атомов в узлах. На Рис. 1.3. изображена реальная алмазоподобная кристаллическая решётка (панель a) и ее FCC – упрощение (панель b).



Рис. 1.3. (а)-Реальная алмазоподобная кристаллическая решётка; (б)-FCC-упрощённая кристаллическая решётка. [47]

Следуя работам [29, 47], можно записать уравнения движения атомов в гармоническом приближении для такой решётки в виде:

$$m_j \ddot{u}_\alpha(j) = F_\alpha(j) = -\sum_{\beta,i} \Phi_{\alpha\beta}(j,i) u_\beta(i) \tag{1.9}$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(j,i) = -\kappa_1 \frac{n_\alpha(ji) n_\beta(ji)}{\left(n(ji)\right)^2} \tag{1.10}$$

$$u_\beta(j) = u_\beta(1,\vec{q}) e^{i(\vec{q}\vec{n}(j)+\omega t)}, \quad \beta = x,y,z \tag{1.11}$$

где m_j - масса j-го атома, на который воздействуют соседние атомы; $u_\alpha(j)$ - смещение j-го атома из положения равновесия по оси $\alpha\,(\alpha = x,y,z)$; $F_\alpha(j)$ - α-компонента силы, с которой соседние атомы воздействуют на j-й атом; $\Phi_{\alpha\beta}(j,i)$ - матрица силовых постоянных, описывающая взаимодействие между атомами i и j; $u_\beta(j)$ - смещение j-го атома из положения равновесия по оси $\beta\,(\beta = x,y,z)$; $u_\beta(i)$ - смещение i-го атома из положения равновесия по оси $\beta\,(\beta = x,y,z)$; κ_1 - силовая константа межатомного взаимодействия; $u_\beta(1,\vec{q})$ - амплитуда смещения j-го атома из положения равновесия по оси $\beta\,(\beta = x,y,z)$; $\vec{q}$ - волновой вектор; $\vec{n}(j)$ - радиус-вектор решётки, к которой принадлежит j-й атом; $n(ji)$ - модуль разницы радиус-векторов решёток j-го и i-го атомов; $n_\alpha(ji)$ - α-компонента разницы радиус-векторов решёток j-го и i-го атомов; $n_\beta(ji)$ - β-компонента разницы радиус-векторов решёток j-го и i-го атомов; ω - круговая частота осцилляций атомов; t - время.

В рамках FCC модели, обычно, учитываются взаимодействия узла с двумя ближайшими сферами узлов. При этом взаимодействие с двенадцатью ближайшими узлами рассматривается как центрально-симметричное и описывается одной константой α_1^{FCC} [53]. Матрица силовых постоянных для этого случая имеет вид $\Phi_{il}(\vec{n}',\vec{n}) = -\alpha_1^{FCC}(\vec{n}',\vec{n}) h_i^1 h_l^1 / (h^1)^2$, где $\vec{h}^1$ указывает позицию ближайших узлов для узла $\vec{n} = 0$, h_i^1 - это проекция вектора $\vec{h}^1$ на соответствующую координатную ось X_i. Взаимодействий со второй сферой – не центрально – симметричное и описывается двумя постоянными α^{FCC} и β^{FCC} [25 - 54]. Вектор $\vec{h}^2$ описывает положение шести узлов второй сферы для узла

$$\Phi_{ij}(0,\vec{h}^2 = a(\pm 1,0,0)) = \delta_{ij}\gamma_{ii},\ \gamma_{11} = \alpha^{FCC};\gamma_{22} = \gamma_{33} = \beta^{FCC}$$
$$\Phi_{ij}(0,\vec{h}^2 = a(0,\pm 1,0)) = \delta_{ij}\gamma_{ii},\ \gamma_{11} = \gamma_{33} = \beta^{FCC};\gamma_{22} = \alpha^{FCC} \qquad (1.12)$$
$$\Phi_{ij}(0,\vec{h}^2 = a(0,0,\pm 1)) = \delta_{ij}\gamma_{ii},\ \gamma_{11} = \gamma_{22} = \beta^{FCC};\gamma_{33} = \alpha^{FCC}.$$

В уравнении (1.12) δ_{ij} - это символ Кронекера. Сравнивая дисперсии фононов $\omega(q)$ для трех фононных ветвей (продольной и двух поперечных), полученные из уравнения (1.9) в длинноволновом пределе $q \to 0$, с уравнениями континуального подхода [15], в работе [29] были установлены следующие соотношения между константами $\alpha_1^{FCC}, \alpha^{FCC}, \beta^{FCC}$ и модулями упругости кубического кристалла c_{11}, c_{12} и c_{13}: $\alpha_1^{FCC} = a(c_{12} + c_{44})/2$, $\alpha^{FCC} = a(c_{11} - c_{12} - c_{44})/4$ и $\beta^{FCC} = a(c_{44} - c_{12})/8$. В рамках модели FCC пренебрегается колебаниями одной гранецентрированной подрешётки относительно другой подрешётки. Поэтому данная модель применима только для моделирования свойств акустических фононов. Однако ее простота и явная связь силовых констант с хорошо-известными модулями упругости позволяет ее использовать для моделирования фононных свойств многослойных плоских наноструктур и нанонитей [1, 29-47]. Важным преимуществом этой модели по сравнению с континуальным подходом является естественное ограничение числа фононных мод числом степеней свободы рассматриваемой структуры и более правильным описанием коротковолновых акустических фононов.

На Рис. 1.4. показаны дисперсии акустических фононов в объемном кремнии, рассчитанные в рамках континуального подхода (непрерывные линии) и FCC – модели (штриховые линии). Экспериментальные точки из [56] также показаны на графике в виде ромбиков.

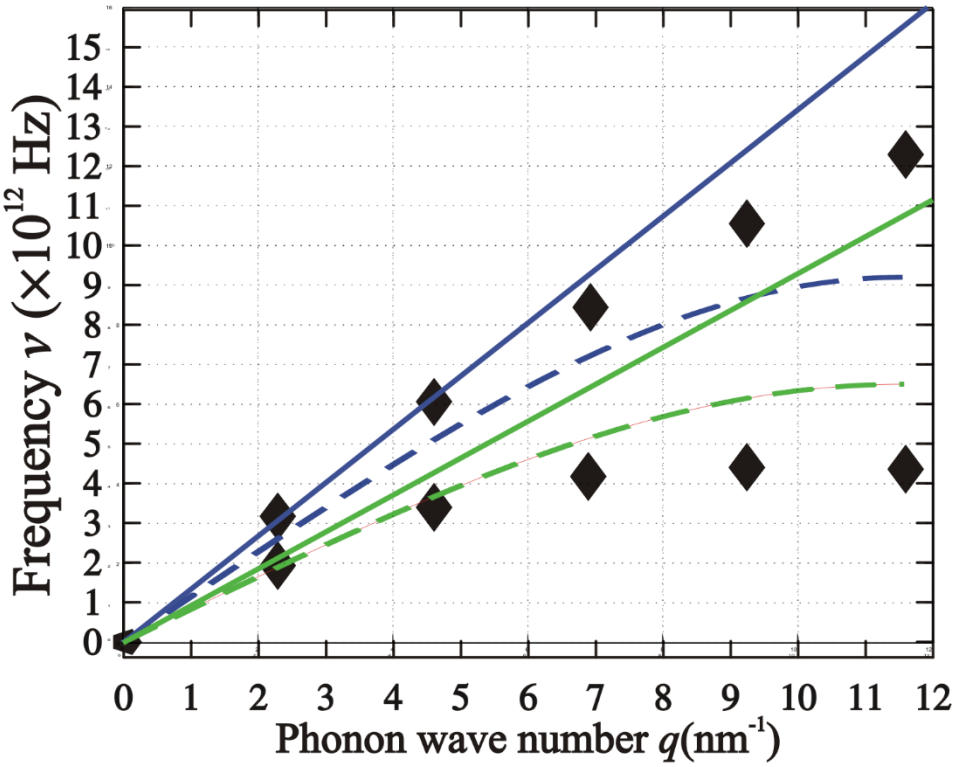


Рис. 1.4. Сравнение эксперимента, континуальной и FCC модели для объёмного Si. Континуальная модель: прямые линии зелёного цвета (TA) и синего цвета (LA). FCC модель: пунктирные линии зелёного цвета (TA) и синего цвета (LA) Экспериментальные данные [56] -чёрные ромбы. Кристаллографическое направление: q[1, 0, 0]

Акустические фононные ветви, рассчитанные в разных моделях, хорошо согласуются друг с другом и с экспериментом при малых q. С ростом q разница в результатах увеличивается, но результаты FCC модели лучше согласуются с экспериментальными данными. При максимальном значении $q = q_{max} = 2\pi/a$ в FCC модели все кривые уплощаются и становятся горизонтальными, в то время как в континуальной модели кривые демонстрируют значительный наклон. Это приводит к завышению групповой скорости коротковолновых фононов в континуальной модели. Отличие между результатами FCC модели и экспериментальными данными при больших q объясняется неучтенными колебаниями одной подрешётки алмазоподобного кристалла относительно другой подрешётки. Учет этих колебаний возможен в более сложных динамических моделях колебаний кристаллической решётки, таких как модель заряженных связей (bond-charge model) [57, 58], модель оболочек (shell model) [59, 60], модель с межатомными потенциалами, зависящими от окружающей среды (environment-dependent interatomic

potential (EDIP)) [61, 62] и модель полей валентных сил (valence force field (VFF)) [53, 56, 63-65].

1.3 Модель полей валентных сил

Динамическая модель колебаний кристаллической решётки Valence Force Field (VFF) начала активно использоваться для расчётов колебательных спектров молекул со второй половины 20-го века, когда мощности компьютеров стало достаточно для рассмотрения всё более сложных объектов [56]. Для нахождения сил действующих на атомы вычислялись производные потенциальной энергии по координатам. Предполагалось, что потенциальная энергия взаимодействия атомов между собой пропорциональна деформациям связей и может быть выражена через изменение координат атомов при их колебаниях вокруг положений равновесия. Для вычисления полной потенциальной энергии использовалась сумма потенциальных энергий нескольких типов взаимодействий: энергия сжатия и растяжения связи для двух (stretching) и для трёх атомов (stretching-stretching), энергия, возникающая при изменении угла, образованного тремя атомами (bending), а также энергия, обусловленная одновременным изменением, как длин связей, так и угла образованного ими (stretching-bending) Рис. 1.5. [56, 63].

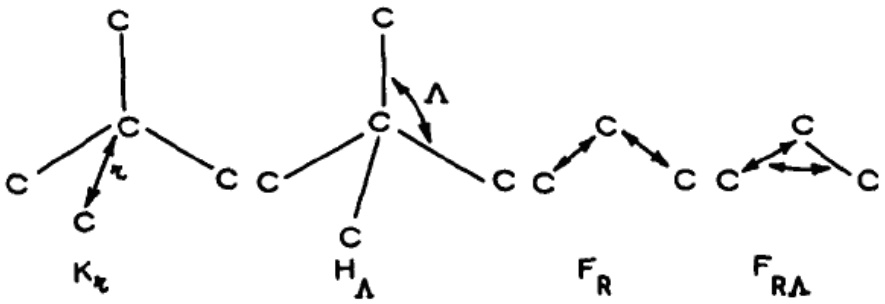


Рис. 1.5. Типы использованных взаимодействий.

Уравнения движения атомов в рамках VFF –модели имеют вид

$$m_j\omega^2 u_\alpha(j) = \sum_{\beta,i(i\neq j)}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(j)\partial u_\beta(i)}\right)u_\beta(ij) \qquad (1.13)$$

где m_j - масса j-го атома, на который воздействуют соседние атомы; $u_\alpha(j)$ - смещение j-го атома из положения равновесия по оси $\alpha(\alpha = x,y,z)$; $u_\beta(ij)$ -- β-компонента разницы между смещениями из положения равновесия атомов i и j; ω - круговая частота осцилляций атомов; V - полная потенциальная энергия j-го атома, на который

воздействуют соседние атомы. Суммирование ведётся по атомам кристаллической решётки *i*,*j*.

Уравнение (1.13) определяет частоты колебаний атомов ω и их смещения $u_\beta(j)$. На Рис. 1.6, Рис. 1.7 и Рис. 1.8 представлены дисперсии энергий фононов в решётке алмаза, кремния и германия соответственно [56].

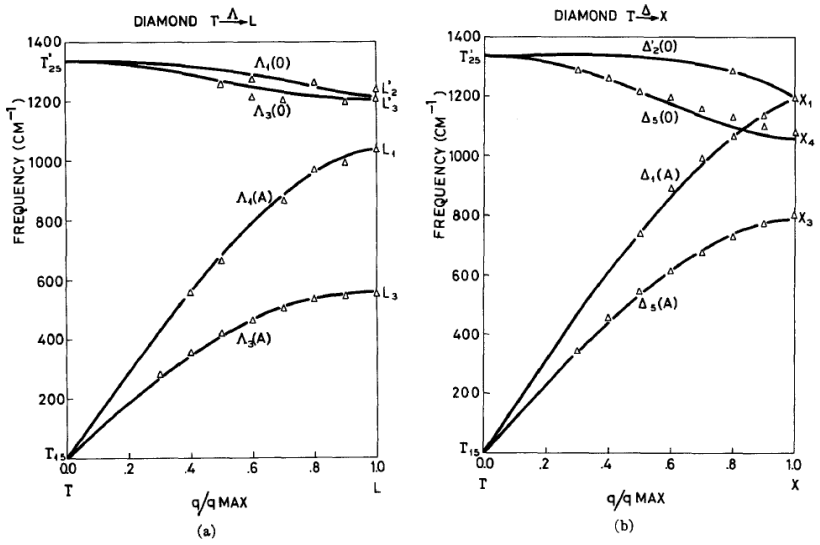


Рис. 1.6. Экспериментальные (треугольники) и вычисленные дисперсии вдоль главных линий симметрии алмаза. a) направление $\Gamma \xrightarrow{\Lambda} L$, b) направление $\Gamma \xrightarrow{\Delta} X$. [56]

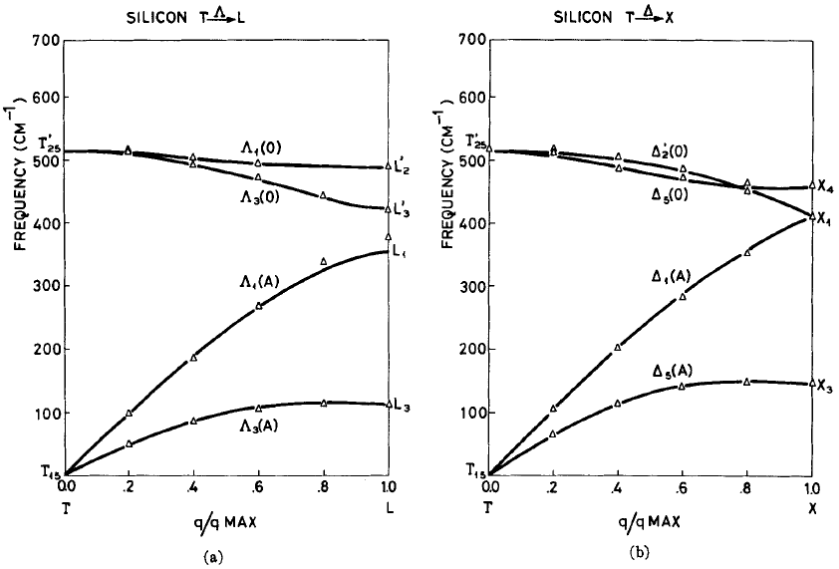


Рис. 1.7. Экспериментальные (треугольники) и вычисленные дисперсии вдоль главных линий симметрии кремния. a) направление $\Gamma \xrightarrow{\Lambda} L$, b) направление $\Gamma \xrightarrow{\Delta} X$. [56]

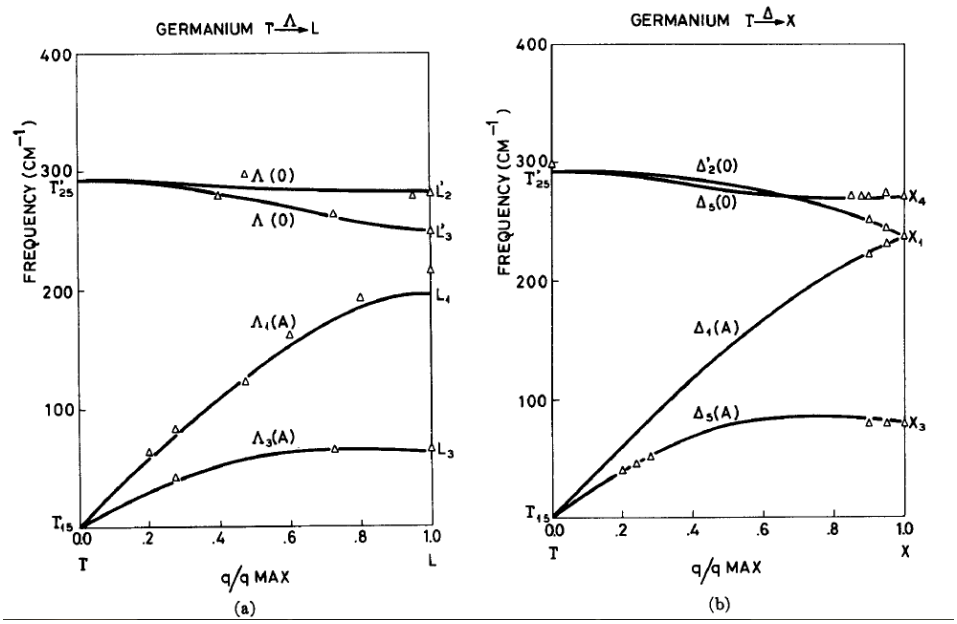


Рис. 1.8. Экспериментальные (треугольники) и вычисленные дисперсии вдоль главных линий симметрии германия. a) направление $\Gamma \xrightarrow{\Lambda} L$, b) направление $\Gamma \xrightarrow{\Delta} X$. [56]

Рассчитанные кривые дисперсии хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученные из неупругого рассеяния нейтронов. Расчёты дисперсий проводились для главных направлений симметрии в первой зоне Бриллюэна (см. Рис. 1.9.) с использованием шести параметров модели (силовые константы stretching взаимодействия, bending взаимодействия, stretching-stretching взаимодействия, stretching-bending взаимодействия, bending-bending взаимодействия с одним центром, bending-bending взаимодействия с двумя центрами). Фононные свойства по-разному проявляются в разных кристаллических решётках. Например, порядок фононных ветвей для направления $\Gamma \xrightarrow{\Delta} X$ на дисперсиях алмаза и кремния отличается из-за различного характера задействованных сил. Одна из вычисленных акустических ветвей вдоль направления $\Gamma \xrightarrow{\Lambda} L$ систематически ниже экспериментальных значений. Возможно, это связано с тем, что какой-то значимый потенциал взаимодействия мог отсутствовать.

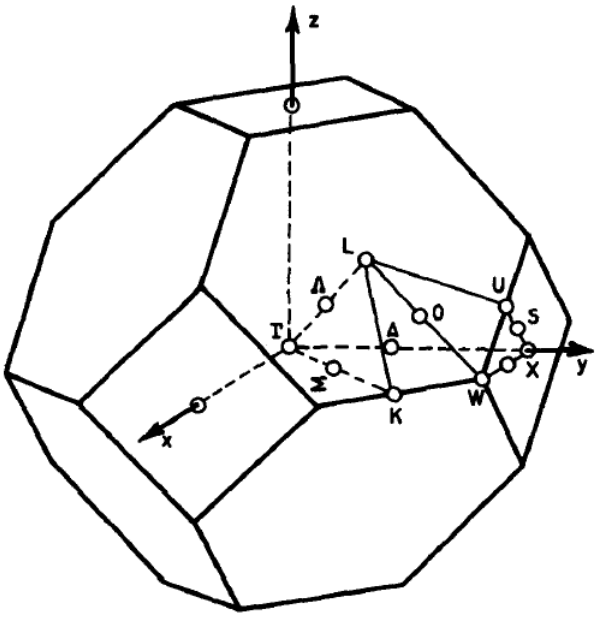


Рис. 1.9. Первая зона Бриллюэна для алмазоподобного кристалла. Графики дисперсий вдоль направлений $\Gamma \xrightarrow{\Lambda} L$ и $\Gamma \xrightarrow{\Delta} X$ показаны на Рис. 1.6, Рис. 1.7 и Рис. 1.8 для алмаза, кремния и германия соответственно. [56]

1.4 Другие динамические модели колебаний

Модель заряженных связей

Еще одной динамической моделью, применяющейся для исследования межатомных взаимодействий в алмазоподобных кристаллах, является модель заряженных связей (МЗС) [57]. В этой модели используется четыре типа межатомных взаимодействий: а) центральные силы между ионами, б) кулоновское взаимодействие между ионами и заряженными связями, в) центральные силы между ионом и заряженной связью, г) изгибные силы в связях. Взаимодействие (а) моделирует связи металлического типа, а взаимодействия (б) – (г) моделируют ковалентные связи. Схематически эти взаимодействия изображены на Рис. 1.10. Для стабилизации кулоновских взаимодействий были введены короткодействующие силы между ионами. Кроме того, во внимание также принималось взаимодействие между соседними связями.

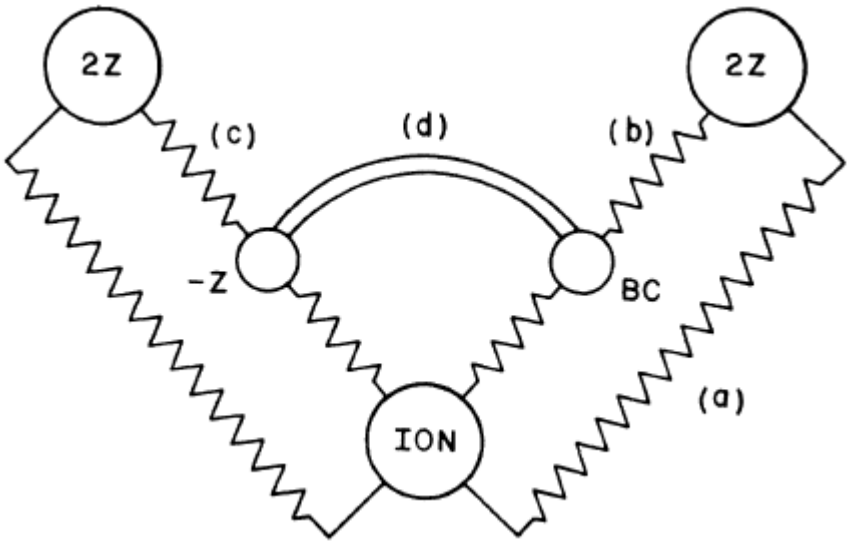


Рис. 1.10. Схематическое представление связей между атомами в МЗС. Буквами a), b), c), d) обозначены четыре типа взаимодействий [57].

Значения параметров взаимодействий определялись из сравнения результатов расчёта с экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов [66] с использованием метода наименьших квадратов. Было получено хорошее совпадение расчёта с экспериментом для таких материалов как кремний, германий, алмаз [57]. На Рис. 1.11, Рис. 1.12 и Рис. 1.13 показаны результаты расчёта фононных дисперсий для объёмного кремния, германия и алмаза соответственно, полученные в [57].

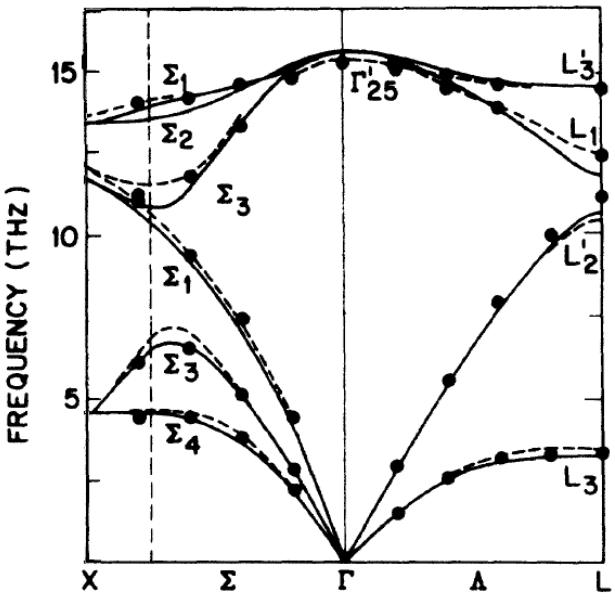


Рис. 1.11. Фононные дисперсии для объёмного кремния. Сплошные линии: расчёты на базе МЗС. Штрихованные линии: расчёты на базе VFF модели из [56]. Чёрные кружки: экспериментальные данные из [57]

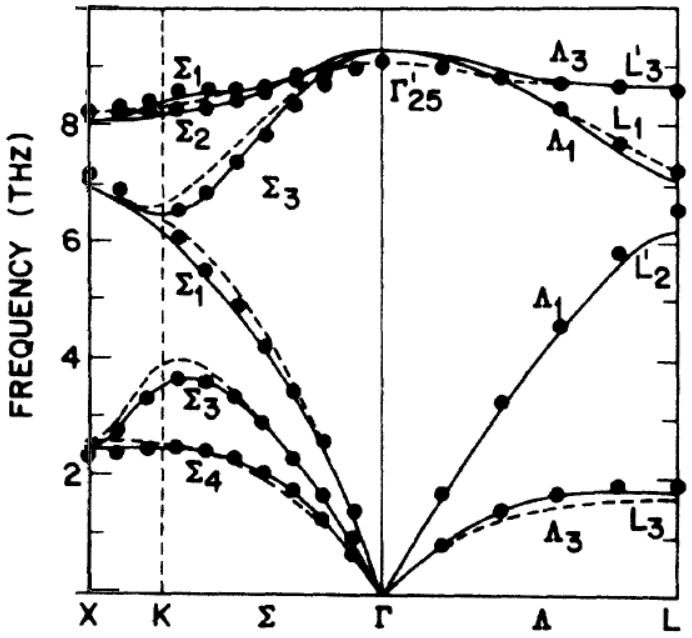


Рис. 1.12. Фононные дисперсии для объёмного германия. Сплошные линии: расчёты на базе МЗС. Штрихованные линии: расчёты на базе МЗС из [67]. Чёрные кружки: экспериментальные данные. [57]

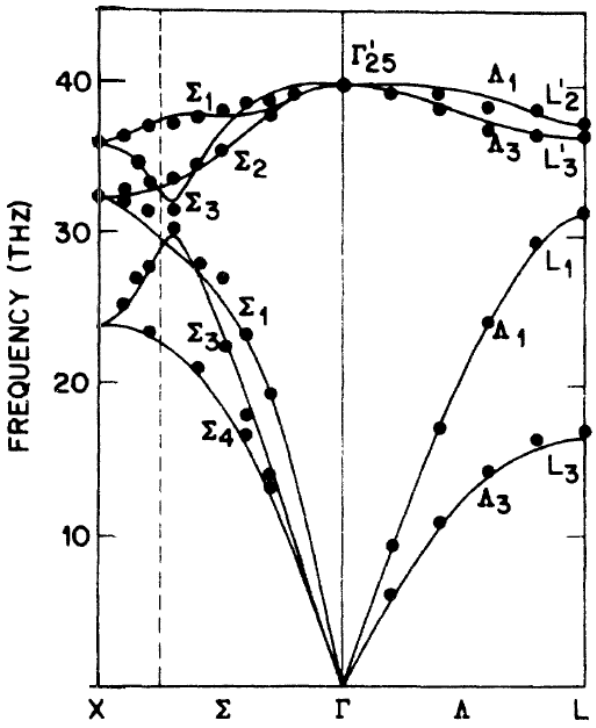


Рис. 1.13. Фононные дисперсии для объёмного алмаза. Сплошные линии: расчёты на базе МЗС с пятью параметрами. Чёрные кружки: экспериментальные данные. [57]

В МЗС можно рассчитать, как акустические, так и оптические ветви колебаний. В частности, типичное уплощение ТА фононной ветви при $q \sim q_{max}$ в кремнии, германии и алмазе вызвано адиабатическим движением заряженных связей, когда эффективное взаимодействие между ионом и заряженной связью слабо по сравнению с изгибными силами межатомных связей.

Модель оболочек

В модели оболочек (shell model (SM)) кристалл рассматривается как система заряженных атомов с внутренним ядром и внешней оболочкой. Динамические эффекты получаются из короткодействующих взаимодействий ядро – ядро, оболочка – оболочка, ядро – оболочка в пределах одного атома или между атомами. Кроме того, заряды ядра приводят к дальнодействующим кулоновским электростатическим взаимодействиям во всём кристалле. Эти дальнодействующие кулоновские силы могут быть выражены как функции от зарядов с помощью коэффициентов, зависящих от структуры кристалла. Таким образом, SM динамическая матрица параметрически построена как функция от некоторых физических свойств кристалла (например, от электрической и механической поляризуемости, атомного заряда, и др.) которые, в свою очередь, получаются из подгонки рассчитанных частот к экспериментальным частотам. Поэтому количество параметров в этой модели обычно больше, чем в VFF или в МЗС при сравнимом совпадении с экспериментальными результатами. Например, результаты, полученные для алмаза в VFF модели с 6-тью параметрами, имеют такую же точность, как и результаты, полученные в 12-ти параметрической SM [56]. А дисперсии объемного алмаза, рассчитанные в МЗС с пятью параметрами [57], по точности соответствует дисперсиям, полученным в SM с одиннадцатью параметрами [59].

EDIP - модель

EDIP – модель была построена на базе функционалов выведенных из квантово-механических расчётов [61, 62]. На Рис. 1.14 показаны дисперсии, посчитанные с помощью EDIP – модели для объёмного кремния в [61].

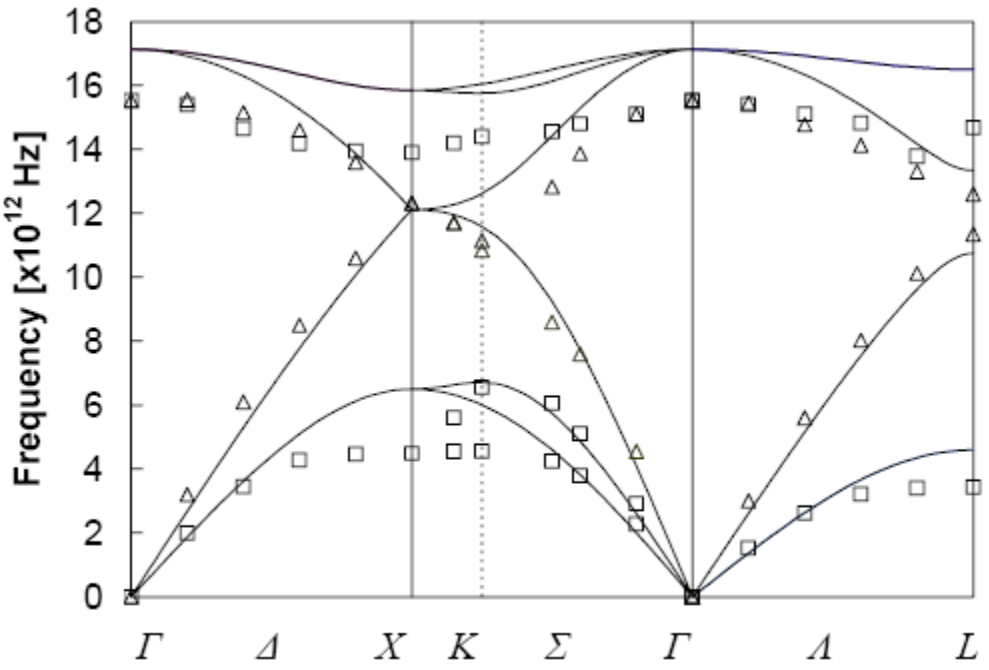


Рис. 1.14. Вычисленные с помощью EDIP – модели дисперсионные кривые в объёмном кремнии с использованием гармонического приближения (сплошные линии). [61] Для сравнения экспериментальные данные по нейтронному рассеянию (квадратики соответствуют поперечным модам, треугольники соответствуют продольным модам). [66, 68]

Энергии оптических и поперечных акустических ветвей, рассчитанных в этой модели, немного выше экспериментальных [61-62]. В то же время вычисленные продольные акустические дисперсии хорошо совпадают с экспериментом. Эти особенности наблюдались и в других моделях, основанных на двух – и трёхчастичных потенциалах [69]. В [61] EDIP-модель применялась для расчета спектров фононов в кремниевых нанослоях со свободными границами. На Рис. 1.15 показаны дисперсионные кривые, рассчитанные в направлении, перпендикулярном плоскости слоя. Видно, что по сравнению с объёмным случаем Рис. 1.14 появляется сильное расщепление дисперсионных кривых и уменьшение групповых скоростей фононов. Это связано с пространственным конфайнментом фононом. Полученные в [61] результаты находятся в хорошем качественном согласии с более ранними предсказаниями, сделанными в рамках континуального подхода [15, 16].

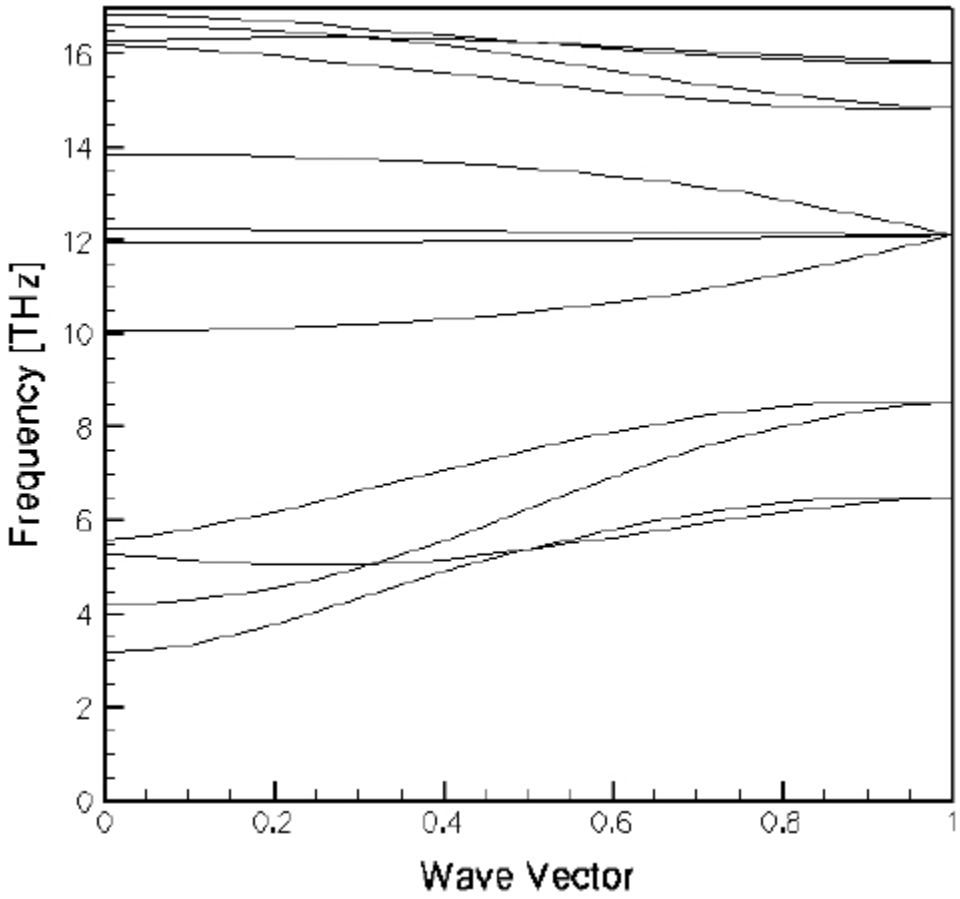


Рис. 1.15. Фононные дисперсионные кривые в кристаллографическом направлении [100] для кремниевой плёнки, состоящей из четырёх атомных плоскостей. Ось абсцисс волнового вектора приведена к 1 делением волнового вектора на 2π/a. [61]

1.5. Модели фононов в графене

Акустические фононы являются основными переносчиками тепла в углеродных материалах [70]. Хотя графит демонстрирует много металлических свойств, его тепловой транспорт определяется фононами благодаря сильным ковалентным sp^2 - связям между атомами. Теплопроводность углеродных материалов при комнатной температуре варьируется в широком диапазоне значений от 0.01 W/mK в аморфном углероде до ~ 2000 W/mK в алмазе и графите [70]. Первые измерения теплопроводности в моноатомном слое углерода – графене - были проведены в группе проф. А.Баландина из Калифорнийского Университета – Риверсайд в 2007 году. Эти измерения показали, что графен обладает рекордно – высокой теплопроводностью κ ~ 3000 – 5000 W/mK при комнатной температуре [71-72] (см. Рис. 1.16). Полученные значения теплопроводности графеновых

пленок с пространственными размерами ~ 10 μm превосходили теплопроводность алмаза и “in-plane” теплопроводность графита.

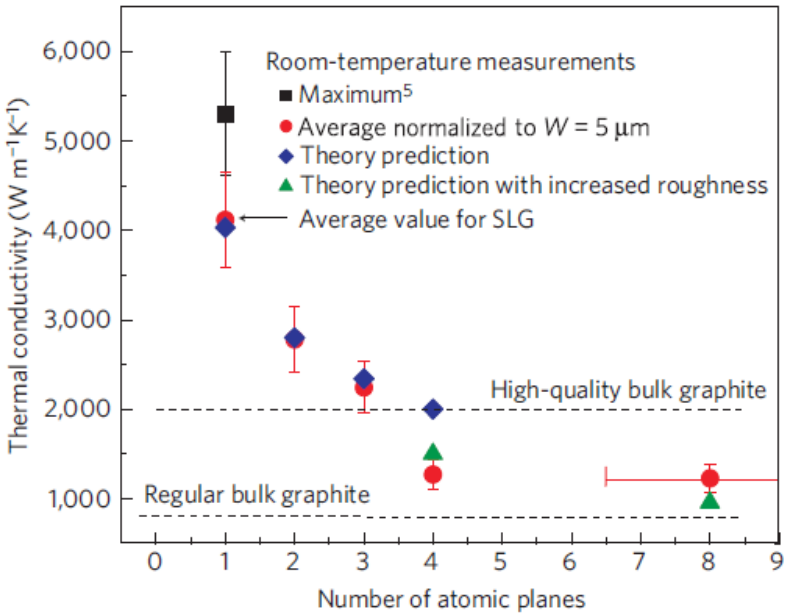


Рис. 1.16. Зависимость теплопроводности многослойного графена от количества его слоев. Видно, что однослойный графен обладает высокой теплопроводностью ~ 4000 – 5000 W/mK при комнатной температуре. [72]

Полученные рекордные значения теплопроводности в графене стимулировали исследования фононных свойств в графене и графеновых нанолентах [32-34, 73-111]. Теоретические модели, применяемые для исследования фононов в графене, могут быть условно разделены на три группы: (i) динамические модели колебаний кристаллической решётки (ДМ) [32-34, 73-85], (ii) модели упругого континуума [91-98] и (iii) модели, основанные на функции плотности [99-107]. Было установлено, что фононные дисперсии сильно зависят от констант межатомного взаимодействия – подгоночных параметров большинства моделей [112]. Поэтому их правильный выбор необходим для точного описания фононных энергий и теплопроводности в графене, “twisted” графене и графеновых нанолентах [14, 32, 112]. Фононные дисперсии в однослойном и двухслойном графене, вычисленные в рамках модели Борна - Кармана [34] представлены на Рис. 1.17. При расчете дисперсий межслоевое взаимодействие моделировалось центрально-симметрическим потенциалом [34]. Экспериментальные точки (красные треугольники) из [107] также показаны на рисунке. При малых q *LA* и *TA* – ветви линейны по q: $\omega_{LA,TA} \sim q$, в то время как *ZA* – ветвь квадратична по q: $\omega_{ZA}(q) \sim q^2$.

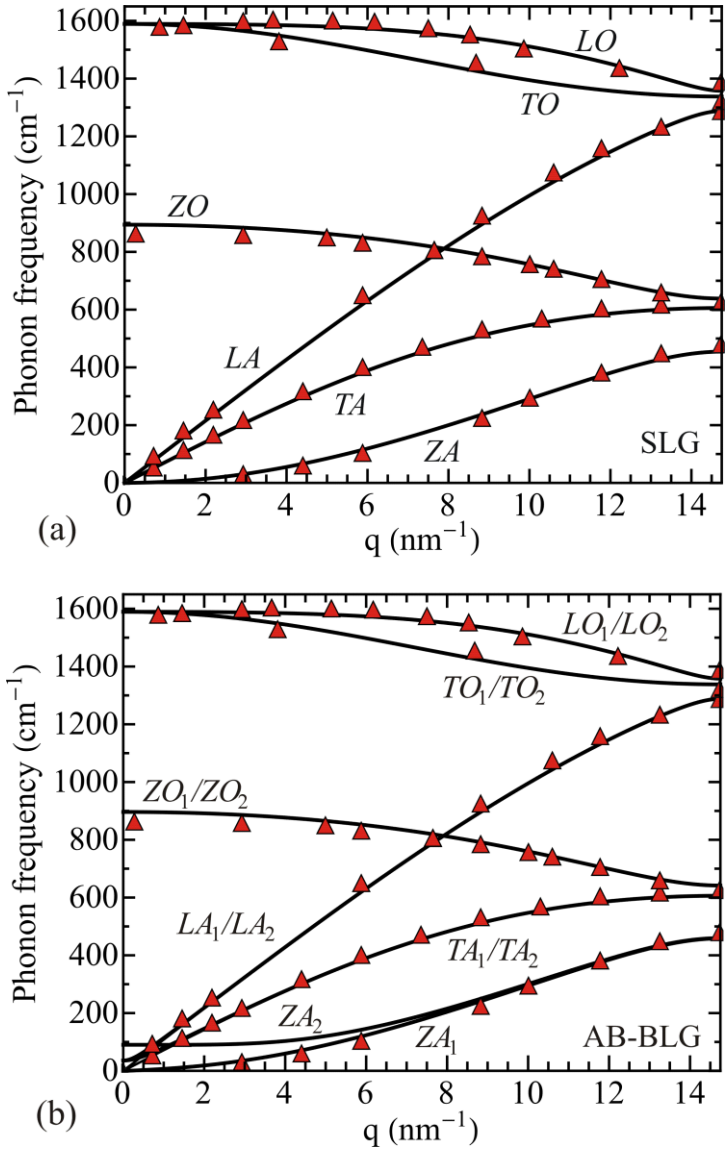


Рис. 1.17. Фононные дисперсии в однослойном (a) и двухслойном (b) графене. [34]

В работе [113] модель Борна–Кармана была использована для расчёта дисперсионных спектров графита. Были учтены 4 сферы взаимодействия, как в атомных плоскостях, так и перпендикулярно им. Силовые константы модели были найдены из сравнения рассчитанных дисперсий с экспериментальными данными. Найденные фононные дисперсии были использованы для расчета рамановского спектра второго порядка в предположении, что взаимодействие между электронами и *LA* – фононами является главным механизмом рассеяния света. Полученный рамановский спектр хорошо согласовался с экспериментальным. Графит - это гексагональный кристалл с четырьмя атомами в элементарной решётке, обозначенными на Рис. 1.18 цифрами 1, 2, 3, 4.

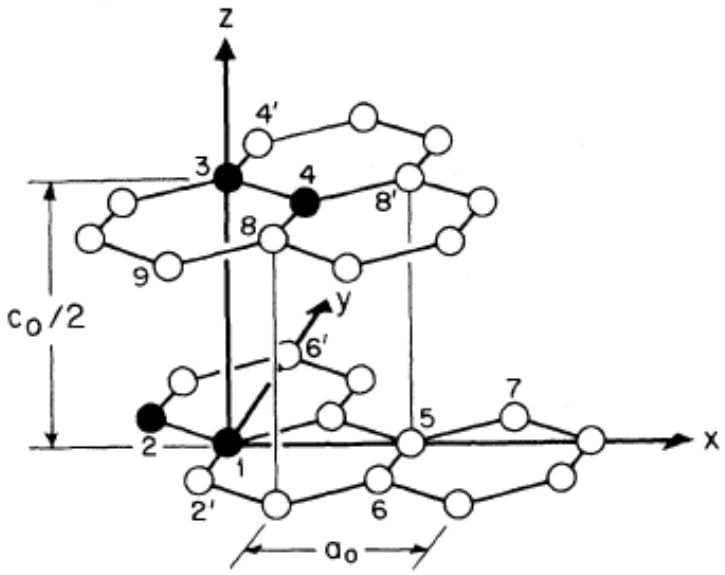


Рис. 1.18. Узлы кристаллической решётки графита. Показаны атомы в элементарной ячейке графита в виде чёрных кружков расположенных в узлах с номерами 1, 2, 3 и 4. Остальные узлы, находящиеся в плоскости узлов 1 и 2, пронумерованы цифрами 5, 6 и 7 в порядке их удалённости от узла 1. Узлы из третьей и четвёртой сфер, лежащие вне плоскости узлов 1 и 2, обозначены номерами 8 и 9. [113]

Атомы 5, 6 и 7 лежат в атомной плоскости узлов 1 и 2, и принадлежат ко второй, третьей и четвёртой сферам взаимодействия соответственно, а атомы 8 и 9 относятся к третьей и четвёртой сфере внеплоскостного взаимодействия (сферы взаимодействия относительно атома 1).

На Рис. 1.19 показаны дисперсии энергий фононов в графите. Так как в элементарной ячейке графита 4 атома, в фононном спектре графита 12 ветвей колебаний: 6 оптических и 6 акустических. Смещения атомов в LA, TA, LO и TO ветвях лежат в плоскости атомных слоев графита, а смещения атомов в ZA и ZO – ветвях перпендикулярны этим слоям. Каждая ветвь колебаний двукратно вырождена за исключением небольшого региона вблизи точки Г – центра зоны Бриллюэна, где проявляется небольшое расщепление акустических фононных ветвей. Три акустические ветви начинаются из нуля, а другие три имеют небольшое ненулевое значение частоты в точке Г. Это расщепление связано со слабым Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием между неэквивалентными монослоями графита (монослоем, содержащим атомы 1 и 2, и монослоем, содержащим атомы 3 и 4 элементарной ячейки (см. Рис. 1.18)). Так как это

взаимодействие намного слабее ковалентного взаимодействия между атомами внутри монослоя, расщепление уровней быстро исчезает с ростом волнового вектора.

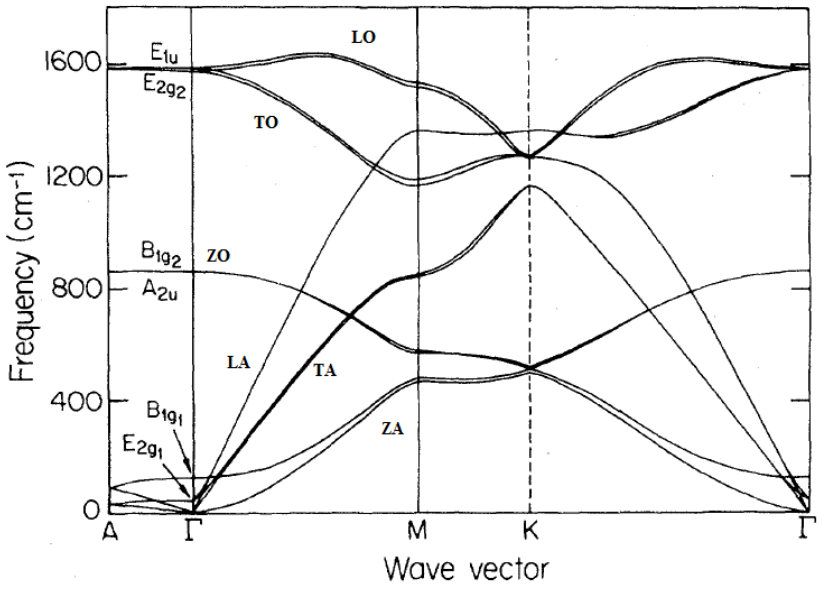


Рис. 1.19. Дисперсионные кривые в графите, вычисленные вдоль главных направлений. [113]

На Рис. 1.20 показана плотность состояний, рассчитанная методом Гилата-Раубенхеймера с использованием дисперсий, изображённых на Рис. 1.19 [113]. Характерные максимумы этой плотности состояний на частотах 1624, 1535, 1365, 1345, 1260, 850, 575, 470 и 130 см$^{-1}$ отражают особенности фононных ветвей графена.

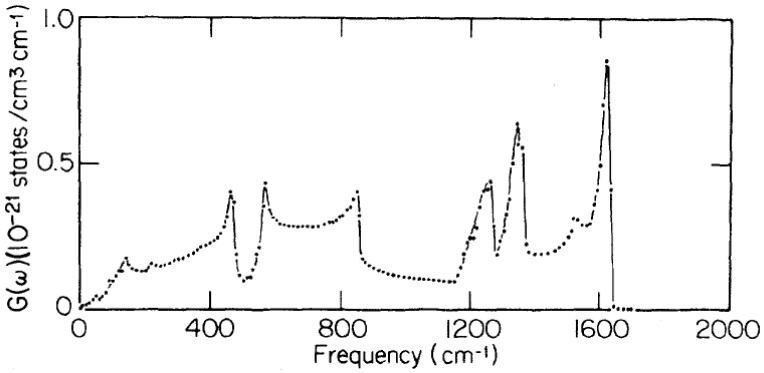


Рис. 1.20. Фононная плотность состояний, рассчитанная по дисперсиям из Рис. 1.19. [113]

1.6 Выводы к Главе 1

В первой главе был представлен обзор научных результатов, полученных при исследовании фононных свойств полупроводниковых наноразмерных структур и графена. Были рассмотрены различные теоретические модели, используемые при изучении фононных мод и фононных процессов: континуальный подход и решёточные модели колебаний кристаллической решётки (FCC – модель, VFF - модель, MЗС – модель, модель заряженных оболочек, модель Борна-фон-Кармана и EDIP – модель).

Первые исследования фононных свойств полупроводниковых наноструктур проводились с использованием континуального подхода. Континуальный подход достаточно хорошо описывает длинноволновые фононные моды (малые q) и те фононные процессы, в которых доминирующую роль играют длинноволновые колебания. В то же самое время, этот подход плохо применим для описания коротковолновых колебаний.

Более реалистичными моделями, которые применимы для описания как длинноволновых, так и коротковолновых колебаний решётки, являются решёточные модели. Установлено, что дисперсии, полученные в рамках решёточных моделей, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Несмотря на то, что в ряде последних работ используются решёточных модели фононов, развитие таких моделей для различных многослойных полупроводниковых наноструктур и графена, по – прежнему, является актуальной задачей.

Основная цель данной диссертационной работы заключается в развитие модели полей валентных сил для исследования фононных мод и фононных процессов в полупроводниковых наноструктурах на основе кремния и германия, а также в графене и многослойном графене. Для достижения этой цели были сформулированы следующие задачи:

- Развитие модели полей валентных сил для исследования фононных состояний в плоских трехслойных наноструктурах Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge, графене и графеновых нанолентах;
- Исследование механизмов рассеяния фононов в рассматриваемых наноструктурах;
- Исследование теплового транспорта и решёточной теплопроводности рассматриваемых наноструктур.

В диссертационной работе использовались следующие теоретические методы и модели:

- Модель полей валентных сил для расчета фононных мод в полупроводниковых наноструктурах на основе кремния и германия, а также в графене и многослойном графене;
- Метод времён релаксации фононов для решения транспортного уравнения Больцмана и моделирования фононного транспорта;
- Диаграммная техника для учета всех возможных трёхфононных процессов в графене;
- Формализм теплового потока при выводе коэффициента теплопроводности;
- Методы численного интегрирования для расчета двойных и тройных интегралов (в том числе и криволинейных).

2. ФОНОННЫЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

В этой главе диссертации будут изучены фононные моды плоских гетероструктур Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge, а также квантоточечных сверхрешёток Si/Ge. В рамках модели “Valence Force Field” будут выведены уравнения движения атомов исследуемых структур и проведена классификация фононных мод в гетероструктурах и сверхрешётках. Будет исследована решёточная теплопроводность плоских гетероструктур Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge и будет изучена зависимость теплопроводности от температуры, толщины слоев и шероховатости их поверхности. Основные результаты, представленные в этой главе, были опубликованы в оригинальных работах автора [114-119].

2.1 Модель валентных сил для объемных полупроводников с алмазоподобной кристаллической решёткой

Алмазоподобные кристаллические решётки состоят из двух кубических гранецентрированных подрешёток Браве, сдвинутые одна относительно другой вдоль главной диагонали, на $\frac{1}{4}$ длинны этой диагонали. Элементарная ячейка такой решётки показана на Рис. 2.1.

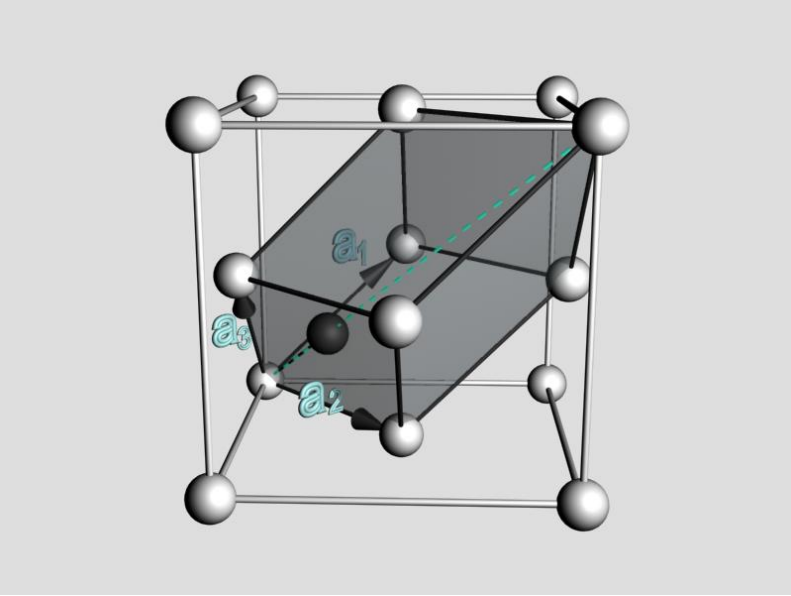


Рис. 2.1. Элементарная ячейка алмазоподобной кристаллической решётки (затемнённый параллелепипед).

Она содержит два атома (обозначенных на Рис. 2.2 индексами «1» и « $\overline{1}$ » соответственно) и построена на трёх трансляционных векторах решётки $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(0,1,1); \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1,1,0); \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1,0,1)$, где a - длинна полносимметричной кубической ячейки

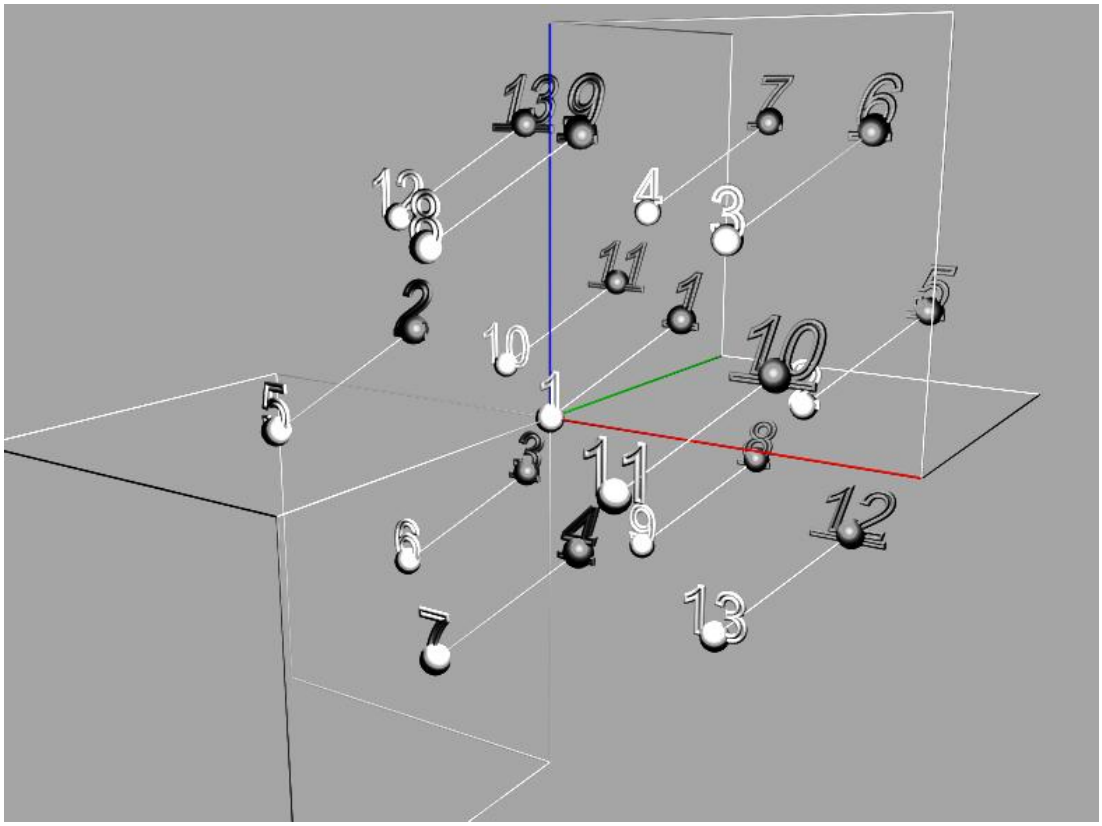


Рис. 2.2. Нумерация атомов первой и второй сферы.

Атомы первой подрешётки Браве обозначены белым цветом и нумеруются индексами 1, 2, 3, ..., 12, 13. Атомы второй подрешётки Браве обозначены черным цветом и нумеруются индексами $\overline{1}, \overline{2}, \overline{3}, ..., \overline{12}, \overline{13}$ (см. Рис. 2.2). Линии соединяют соответствующие атомы подрешёток.

Атомы, составляющие первую сферу, находятся на наименьшем расстоянии от центрального белого атома с индексом «1», помещенного на Рис. 2.2 в начале координат и обозначены индексами « $\overline{1}$ », « $\overline{2}$ », « $\overline{3}$ », « $\overline{4}$ » соответственно.

Атомы, составляющие вторую сферу, принадлежат той же подрешётки Браве, что и центральный атом и обозначены индексами: $2, 3, 4, 5, 6..., 13$. Аналогичным образом определяются атомы первой и второй сферы у чёрного атома « $\overline{1}$ ».

Уравнения движения для двух атомов из элементарной ячейки образуют систему из 6 уравнений (первая сфера окружения):

$$M\omega^2 u_\alpha(\vec{q},1) = \sum_\beta D^I_{\alpha\beta}(1,1)u_\beta(\vec{q},1) + \sum_\beta D^I_{\alpha\beta}(\vec{q},1,\bar{1})u_\beta(\vec{q},\bar{1})$$
$$M\omega^2 u_\alpha(\vec{q},\bar{1}) = \sum_\beta D^I_{\alpha\beta}(\vec{q},\bar{1},1)u_\beta(\vec{q},1) + \sum_\beta D^I_{\alpha\beta}(\bar{1},\bar{1})u_\beta(\vec{q},\bar{1}) \qquad (2.1)$$

где

$$D^I_{\alpha\beta}(1,1) \equiv -\sum_{\bar{i}=\bar{1},\bar{2},\bar{3},\bar{4}} \Phi^I_{\alpha\beta}(\bar{i},1); \quad D^I_{\alpha\beta}(\vec{q},1,\bar{1}) \equiv \sum_{\bar{i}=\bar{1},\bar{2},\bar{3},\bar{4}} \Phi^I_{\alpha\beta}(\bar{i},1)e^{i\vec{q}\vec{n}(\bar{i},1)}$$
$$D^I_{\alpha\beta}(\bar{1},\bar{1}) \equiv -\sum_{i=1,2,3,4} \Phi^I_{\alpha\beta}(i,\bar{1}); \quad D^I_{\alpha\beta}(\vec{q},\bar{1},1) \equiv \sum_{i=1,2,3,4} \Phi^I_{\alpha\beta}(i,\bar{1})e^{i\vec{q}\vec{n}(i,\bar{1})} \qquad (2.2)$$

$D_{\alpha\beta}$ - динамические матрицы, $\Phi_{\alpha\beta}(i,j) \equiv \dfrac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(j)\partial u_\beta(i)}$ - силовые константы, V - полная потенциальная энергия взаимодействия атомов, а индексы $\alpha, \beta = x, y, z$.

Аналогично получаются уравнения движения для двух атомов из элементарной ячейки для второй сфера окружения:

$$M\omega^2 u_\alpha(\vec{q},1) = \sum_\beta D^{II}_{\alpha\beta}(\vec{q},1,1)u_\beta(\vec{q},1)$$
$$M\omega^2 u_\alpha(\vec{q},\bar{1}) = \sum_\beta D^{II}_{\alpha\beta}(\vec{q},\bar{1},\bar{1})u_\beta(\vec{q},\bar{1}) \qquad (2.3)$$

$$D^{II}_{\alpha\beta}(\vec{q},1,1) = \sum_{i=2..13} \Phi^{II}_{\alpha\beta}(i,1)(e^{i\vec{q}\vec{n}(i)} - 1); \quad D^{II}_{\alpha\beta}(\vec{q},\bar{1},\bar{1}) = \sum_{\bar{i}=\bar{2}..\bar{13}} \Phi^{II}_{\alpha\beta}(\bar{i},\bar{1})(e^{i\vec{q}\vec{n}(\bar{i})} - 1) \qquad (2.4)$$

Общие уравнения движения для двух атомов из элементарной ячейки образуют систему из 6 уравнений (первая и вторая сферы окружения):

$$M\omega^2 u_\alpha(\vec{q},1) = \sum_\beta \left(D^I_{\alpha\beta}(1,1) + D^{II}_{\alpha\beta}(\vec{q},1,1) \right) u_\beta(\vec{q},1) + \sum_\beta D^I_{\alpha\beta}(\vec{q},1,\bar{1})u_\beta(\vec{q},\bar{1})$$
$$M\omega^2 u_\alpha(\vec{q},\bar{1}) = \sum_\beta D^I_{\alpha\beta}(\vec{q},\bar{1},1)u_\beta(\vec{q},1) + \sum_\beta \left(D^I_{\alpha\beta}(\bar{1},\bar{1}) + D^{II}_{\alpha\beta}(\vec{q},\bar{1},\bar{1}) \right) u_\beta(\vec{q},\bar{1}) \qquad (2.5)$$

В рамках VFF-модели полную потенциальную энергию взаимодействия V можно записать как сумму потенциальных энергий нескольких двух- и трехчастичных межатомных взаимодействий:

$$V = V^r + V^b + V^{rr} + V^{r\vartheta} \tag{2.6}$$

где V^r - потенциальная энергия stretching - взаимодействия, V^b - потенциальная энергия bending - взаимодействия, V^{rr} - потенциальная энергия stretching – stretching - взаимодействия, $V^{r\vartheta}$ - потенциальная энергия stretching- bending - взаимодействия.

В случае stretching – взаимодействия, когда соседний атом движется по прямой, соединяющей его с центральным атомом потенциальная энергия stretching-связи V^r имеет вид:

$$V^r = \frac{1}{2}\sum_{i,j} \kappa_r \left(\delta r_{ij}\right)^2 \tag{2.7}$$

где κ_r - это константа stretching – взаимодействия, а δr_{ij} - это удлинение связи между атомами.

В случае bending – взаимодействия, когда изменяется угол между двумя связями, образованными центральным атомом и двумя соседними атомами, потенциальная энергия bending -связи V^b имеет вид:

$$V^b = \frac{\kappa_\vartheta r^{02}}{2} \sum_{j,\neq i,k} (\delta\vartheta_{ijk})^2 \tag{2.8}$$

где κ_ϑ - это константа bending – взаимодействия, r^0 - расстояние между атомами связей в состоянии равновесия, $\delta\vartheta_{ijk}$ - это угол между связями атомов $(i, j), (k, j)$.

В случае stretching – stretching взаимодействия, когда изменяется длинна двух связей, образованных центральным атомом и двумя соседними атомами, а угол между ними постоянен, потенциальная энергия stretching - stretching связи V^{rr} имеет вид:

$$V^{rr} = \kappa_{rr} \sum_{\bar{i}\neq\bar{k}} \delta r_{\bar{i}\bar{j}} \delta r_{\bar{k}\bar{j}} \tag{2.9}$$

где κ_{rr} - это константа stretching – stretching взаимодействия, а $\delta r_{\bar{i}\bar{j}}$ и $\delta r_{\bar{k}\bar{j}}$ - это удлинения связи между атомами.

В случае stretching - bending – взаимодействия, когда меняется как угол образованный атомами, так и расстояние до одного из них, потенциальная энергия stretching- bending -связи $V^{r\vartheta}$ имеет вид:

$$V^{r\vartheta} = r^0 \kappa_{r\vartheta} \sum_{ijk} (\delta r_{ij})(\delta\vartheta_{ijk}) \tag{2.10}$$

где r^0 - расстояние между атомами связей в состоянии равновесия, $\kappa_{r\vartheta}$ - это константа stretching - bending – взаимодействия, δr_{ij} - это удлинение связи между атомами, $\delta\vartheta_{ijk}$ - это угол между связями атомов $(i, j),(k, j)$.

Фононы в объемном кремнии и германии

Развитая модель валентных сил была применена для расчета фононных энергий в объемных материалах – кремнии и германии. Пять силовых констант модели играли роль fitting - параметров для лучшего воспроизведения экспериментальных объёмных дисперсионных кривых кремния и германия, взятых из [56-57]. При численном решении задачи минимизации разницы между теоретическими и экспериментальными значениями энергии фононов применялся метод наименьших квадратов $\Delta = \sum(\hbar\omega_{th} - \hbar\omega_{\exp})^2$. Заведомо нефизичные значения силовых констант отсеивались путем ограничения диапазона их изменения в процессе минимизации Δ. Найденные значения силовых констант использовались в дальнейшем при исследовании фононных свойств наноструктур на основе кремния и германия.

На Рис. 2.3 показано сравнение фононных энергий в объёмном кремнии, рассчитанных в рамках модели валентных сил (сплошные чёрные линии), с данными эксперимента [56] (чёрные ромбы) для кристаллографического направления q[1,0,0]. Фононные плотности состояний также представлены на графике. Для сравнения приведены также результаты континуального подхода (синяя и зеленая сплошные линии) и FCC – модели (синяя и зеленая пунктирные линии).

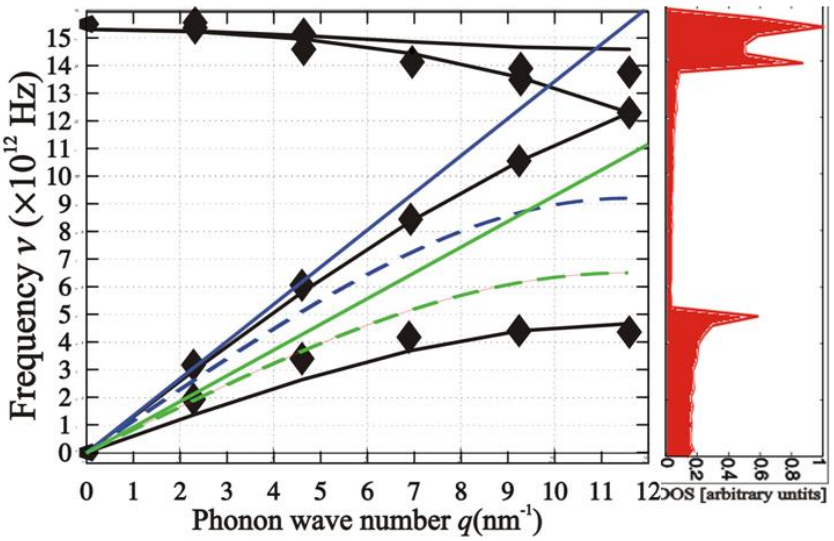


Рис. 2.3. Дисперсионные кривые, полученные в рамках VFF-модели для объёмного Si. Справа показан график фононной плотности состояний.

Дисперсии энергии фононов, полученные в рамках VFF модели, демонстрируют хорошее согласие с экспериментом для всех значений волнового числа фононов, в то время как континуальный подход завышает значение энергий *LA* и *TA* фононов для q > 5 nm^{-1}, а FCC – модель занижает энергию LA – фононов и завышает энергию TA – фононов при всех *q*. Другим важным преимуществом модели VFF является естественный учёт оптических ветвей фононных колебаний, которые отсутствуют как в континуальном подходе, так и в FCC – модели.

2.2 Фононы в плоских наноструктурах на основе кремния и германия

В этом параграфе рассматриваются однородные нанослои и плоские трехслойные Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge наноструктуры. Считается, что рассматриваемые структуры бесконечны в плоскости XY, а ось Z декартовой системы координат направлена перпендикулярно слоям. Половина атомных слоев вдоль оси Z будут принадлежать одной подрешётке Браве, а вторая половина – второй подрешётке Браве. Поэтому в нанослоях будет два неэквивалентных атомных слоя, схематично показанных на Рис. 2.4 и принадлежащих разным подрешёткам. В случае Si//Ge/Si и Ge/Si/Ge все атомные слои вдоль оси Z будут неэквивалентны из-за отсутствия трансляционной симметрии в этом направлении.

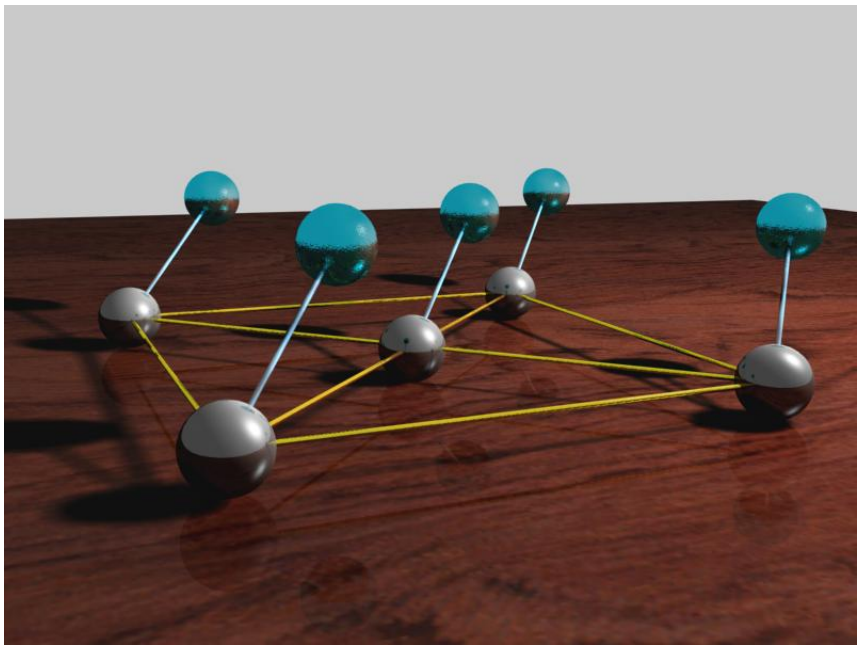


Рис. 2.4. Две атомные плоскости в кристаллической решётке кремния

Рассмотрим, для примера, гетероструктуру Si/Ge/Si состоящую из 18 атомных слоёв: 6 монослоев кремния, 6 монослоев германия и 6 монослоев кремния (см. Рис. 2.5). На Рис. 2.5 также схематично показаны силы взаимодействия между атомными плоскостями. Длинные голубые стрелки с буквой F (far) изображают дальнее взаимодействие, красные короткие стрелки с буквой N (near) - изображают ближнее взаимодействие. Видно, что на внутренние плоскости действуют оба вида сил с обоих сторон, а на внешние атомные плоскости действуют только силы направленные во внутрь гетероструктуры.

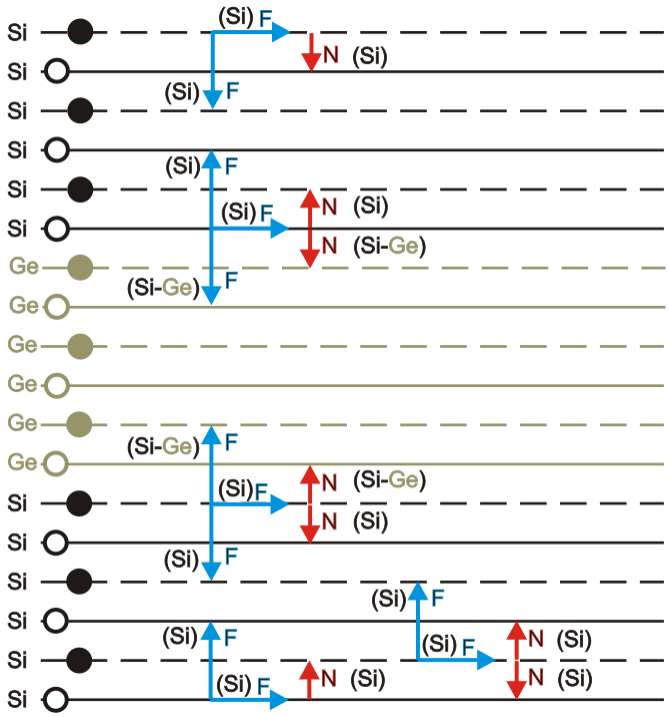


Рис. 2.5. Плоская гетероструктура из Si и Ge. Красные стрелки показывают взаимодействия атомов с первой сферой окружения (Near), голубые стрелки показывают взаимодействия атомов со второй сферой окружения (Far).

Одна из проблем, возникающая при расчётах гетероструктур, является разная величина постоянной решётки и разная конфигурация кристаллической решётки в разных материалах и связанные с этим трудности при расчёте взаимодействий между атомами находящимися вблизи границы двух разных материалов. Известно, что при соединении разнородных материалов их кристаллические решётки деформируются в области контакта, переходя в когерентное состояние [120,121]. Обычно кристаллическая решётка вещества более тонкого слоя подстраивается под кристаллическую решётку вещества более толстого слоя, либо подложки. Кремний и германий имеют близкие значения

постоянной кристаллической решётки (различие составляет всего ~ 4 %), поэтому при моделировании в работе была приближенно взята одинаковая постоянная решётки, равная постоянной решётки кремния. Физически это приближение соответствуют случаю небольшого растяжения германиевого слоя между кремниевыми слоями или на кремниевом слое.

2.2.1 Уравнение движения атомов плоской наноструктуры

Составим уравнения движения, описывающие взаимодействие атома со своей первой сферой окружения. Записываем уравнение движения для первого атома $j=1$ (см. Рис. 2.2). Этот атом принадлежит первой подрешётке (белые атомы), поэтому его $k=1$. Его окружают четыре ближайших соседних атома из другой подрешётки (чёрные атомы) с номерами $\bar{i}=\bar{1},\bar{2},\bar{3},\bar{4}$. Для них $k=\bar{1}$.

$$m_j\omega^2 U_\alpha(j)=\sum_{\beta,i(i\neq j)}\Phi_{\alpha\beta}(i,j)U_\beta(ij)=\sum_{\bar{i}=\bar{1},\bar{2},\bar{3},\bar{4},\beta}\Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},j)(U_\beta(\bar{i})-U_\beta(j)),\quad j=1 \qquad (2.11)$$

Учитывая, что

$$U_\beta(j)=U_\beta(\vec{q},j)e^{i(\vec{q}\vec{n}(j)+\omega t)},\quad \beta=x,y,z \qquad (2.12)$$

Получаем

$$\begin{aligned}
&m_1\omega^2 U_\alpha(\vec{q},1)e^{i\vec{q}\vec{n}(1)}=\sum_{\bar{i},\beta}\Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},1)U_\beta(\bar{i}1)=\sum_{\bar{i}=\bar{1},\bar{2},\bar{3},\bar{4},\beta}\Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},1)(U_\beta(\vec{q},\bar{i})e^{i\vec{q}\vec{n}(\bar{i})}-U_\beta(\vec{q},1)e^{i\vec{q}\vec{n}(1)})\\
&U_\alpha(\vec{q},j)=\frac{u_\alpha(\vec{q},j)}{\sqrt{m_j}}\\
&m_1\omega^2\frac{u_\alpha(\vec{q},1)}{\sqrt{m_1}}e^{i\vec{q}\vec{n}(1)}=\sum_{\bar{i}=\bar{1},\bar{2},\bar{3},\bar{4},\beta}\Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},1)\left(\frac{u_\beta(\vec{q},\bar{i})}{\sqrt{m_{\bar{i}}}}e^{i\vec{q}\vec{n}(\bar{i})}-\frac{u_\beta(\vec{q},1)}{\sqrt{m_1}}e^{i\vec{q}\vec{n}(1)}\right)\\
&\sqrt{m_1}\omega^2 u_\alpha(\vec{q},1)=\sum_{\bar{i}=\bar{1},\bar{2},\bar{3},\bar{4},\beta}\Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},1)\left(\frac{u_\beta(\vec{q},\bar{i})}{\sqrt{m_{\bar{i}}}}e^{i\vec{q}(\vec{n}(\bar{i})-\vec{n}(1))}-\frac{u_\beta(\vec{q},1)}{\sqrt{m_1}}\right)
\end{aligned} \qquad (2.13)$$

Атомы $\bar{1},\bar{2}$ относятся к атомной плоскости, лежащей над атомом 1, атомы $\bar{3},\bar{4}$ относятся к атомной плоскости, лежащей под атомом 1. В каждой атомной плоскости атомы колеблются одинаково. Поэтому можно разделим сумму на две суммы – сумму, относящуюся к верхней атомной плоскости (*up*) и сумму, относящуюся к нижней плоскости атомов (*down*).

$$\omega^2 u_\alpha(\vec{q},1) = \sum_{\substack{\bar{i}=\overline{1,2} \\ \beta}}^{up} \Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},1)\left(\frac{u_\beta(\vec{q},\bar{i})}{\sqrt{m_1 m_{\bar{i}}}} e^{i\vec{q}(\vec{n}(\bar{i})-\vec{n}(1))} - \frac{u_\beta(\vec{q},1)}{\sqrt{m_1 m_1}}\right) + \\ + \sum_{\substack{\bar{i}=\overline{3,4} \\ \beta}}^{down} \Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},1)\left(\frac{u_\beta(\vec{q},\bar{i})}{\sqrt{m_1 m_{\bar{i}}}} e^{i\vec{q}(\vec{n}(\bar{i})-\vec{n}(1))} - \frac{u_\beta(\vec{q},1)}{\sqrt{m_1 m_1}}\right) \tag{2.14}$$

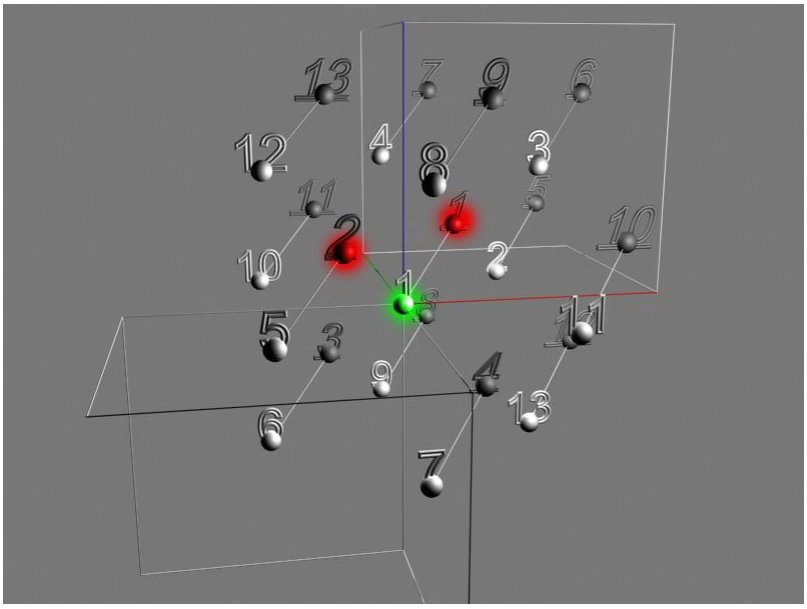


Рис. 2.6. Атомы верхней плоскости. Первая сфера. Белые атомы.

Первое слагаемое в уравнении (2.14) можно преобразовать следующим образом:

$$\sum_{\substack{\bar{i}=\overline{1,2} \\ \beta}}^{up} \Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},1)\left(\frac{u_\beta(\vec{q},\bar{1})}{\sqrt{m_1 m_{\bar{1}}}} e^{i\vec{q}(\vec{n}(\bar{i})-\vec{n}(1))} - \frac{u_\beta(\vec{q},1)}{\sqrt{m_1 m_1}}\right) = \sum_\beta D^{up}_{\alpha\beta}(1,1)\frac{u_\beta(\vec{q},1)}{\sqrt{m_1 m_1}} + \sum_\beta D^{up}_{\alpha\beta}(\vec{q},1,\bar{1})\frac{u_\beta(\vec{q},\bar{1})}{\sqrt{m_1 m_{\bar{1}}}} \tag{2.15}$$

где

$$D^{up}_{\alpha\beta}(1,1) \equiv -\sum_{\bar{i}=\overline{1,2}}^{up} \Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},1) \\ D^{up}_{\alpha\beta}(\vec{q},1,\bar{1}) \equiv \sum_{\bar{i}=\overline{1,2}}^{up} \Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},1) e^{i\vec{q}\vec{n}(\bar{i},1)} \tag{2.16}$$

Так как в каждой атомной плоскости атомы колеблются одинаково, то не только атом 1 будет иметь амплитуду колебаний $u_\beta(\vec{q},1)$, но все другие атомы этой плоскости будут иметь амплитуду $u_\beta(\vec{q},1)$. Поэтому амплитуду колебаний можно нумеровать не по номерам атомов, а по номерам плоскостей. Пусть атом 1 находится в Z-ой атомной плоскости (при нумерации атомных плоскостей снизу вверх, в направлении оси Z), тогда

будем считать, что мы ищем амплитуду $u_\beta(\vec{q},Z)$, где $u_\beta(\vec{q},Z)$ - амплитуда колебаний атомов, лежащих в плоскости Z.

В этом случае уравнение (2.15) можно записать как

$$\sum_{\substack{\bar{i}=\overline{1,2}\\ \beta}}^{up}\Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},1)\left(\frac{u_\beta(\vec{q},\bar{1})}{\sqrt{m_1 m_{\bar{1}}}}e^{i\vec{q}(\vec{n}(\bar{i})-\vec{n}(1))}-\frac{u_\beta(\vec{q},1)}{\sqrt{m_1 m_1}}\right)=\sum_\beta D^{up,I}_{\alpha\beta}(Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z)}{m_Z}+\sum_\beta D^{up,I}_{\alpha\beta}(\vec{q},Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z+1)}{\sqrt{m_Z m_{Z+1}}} \tag{2.17}$$

где $D^{up,I}_{\alpha\beta}(Z)\equiv-\sum_{\bar{i}=\overline{1,2}}^{up}\Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},1)$, $D^{up,I}_{\alpha\beta}(\vec{q},Z)\equiv\sum_{\bar{i}=\overline{1,2}}^{up}\Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},1)e^{i\vec{q}\vec{n}(\bar{i},1)}$, $u_\beta(\vec{q},Z)$ - амплитуда колебаний атомов в плоскости с номером Z, в которой лежит атом 1, а $u_\beta(\vec{q},Z+1)$ - амплитуда колебаний атомов в плоскости с номером $Z+1$, в которой лежит атом $\bar{1}$. Верхний индекс *I* показывает номер сферы взаимодействия.

Аналогично для суммы, относящейся к нижней атомной плоскости (Рис. 2.7), получим:

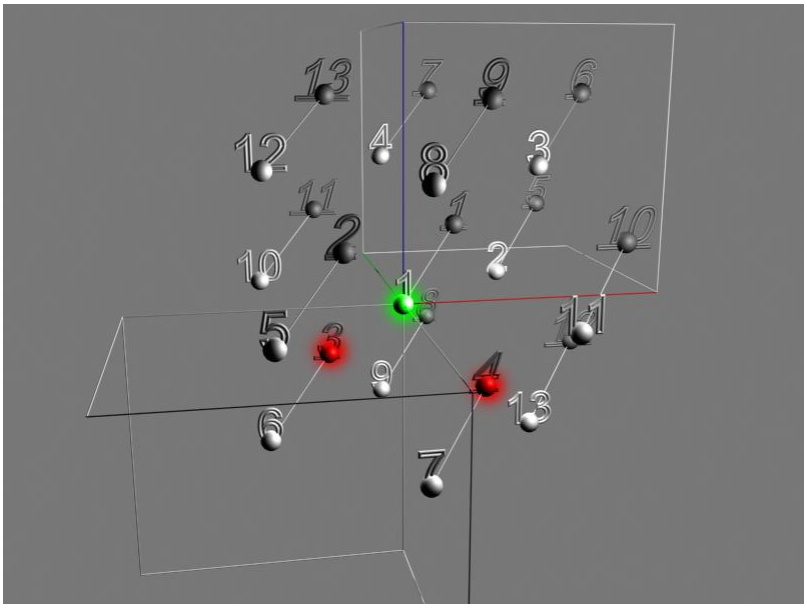


Рис. 2.7. Атомы нижней плоскости. Первая сфера. Белые атомы.

$$\sum_{\substack{\bar{i}=\overline{3,4}\\ \beta}}^{down}\Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},1)\left(\frac{u_\beta(\vec{q},\bar{3})}{\sqrt{m_1 m_{\bar{3}}}}e^{i\vec{q}(\vec{n}(\bar{i})-\vec{n}(1))}-\frac{u_\beta(\vec{q},1)}{\sqrt{m_1 m_1}}\right)=$$
$$=\sum_\beta D^{down,I}_{\alpha\beta}(Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z)}{m_Z}+\sum_\beta D^{down,I}_{\alpha\beta}(\vec{q},Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z-1)}{\sqrt{m_Z m_{Z-1}}} \tag{2.18}$$

где $D_{\alpha\beta}^{down,I}(Z) \equiv -\sum_{\bar{i}=\bar{3},\bar{4}}^{down} \Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},1)$, $D_{\alpha\beta}^{down,I}(\vec{q},Z) \equiv \sum_{\bar{i}=\bar{3},\bar{4}}^{down} \Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},1)e^{i\vec{q}\vec{n}(\bar{i},1)}$ и $u_\beta(\vec{q},Z-1)$ - амплитуда колебаний атомов в плоскости с номером $Z-1$, в которой лежит атом $\bar{3}$. В итоге, уравнение движение для атома из первой подрешётки Браве примет вид:

$$\omega^2 u_\alpha(\vec{q},Z) = \sum_\beta D_{\alpha\beta}^{up,I}(Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z)}{m_Z} + \sum_\beta D_{\alpha\beta}^{up,I}(\vec{q},Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z+1)}{\sqrt{m_Z m_{Z+1}}} + \\ + \sum_\beta D_{\alpha\beta}^{down,I}(Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z)}{m_Z} + \sum_\beta D_{\alpha\beta}^{down,I}(\vec{q},Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z-1)}{\sqrt{m_Z m_{Z-1}}} \qquad (2.19)$$

Уравнение движение атомов из второй подрешётки Браве выводится аналогично и имеет вид:

$$\omega^2 u_\alpha(\vec{q},Z) = \sum_\beta \bar{D}_{\alpha\beta}^{up,I}(Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z)}{m_Z} + \sum_\beta \bar{D}_{\alpha\beta}^{up,I}(\vec{q},Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z+1)}{\sqrt{m_Z m_{Z+1}}} + \\ + \sum_\beta \bar{D}_{\alpha\beta}^{down,I}(Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z)}{m_Z} + \sum_\beta \bar{D}_{\alpha\beta}^{down,I}(\vec{q},Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z-1)}{\sqrt{m_Z m_{Z-1}}}, \qquad (2.20)$$

где $\bar{D}_{\alpha\beta}^{up,I}(Z) \equiv -\sum_{i=3,4}^{up} \Phi_{\alpha\beta}(i,\bar{1})$, $\bar{D}_{\alpha\beta}^{up,I}(\vec{q},Z) \equiv \sum_{i=3,4}^{up} \Phi_{\alpha\beta}(i,\bar{1})e^{i\vec{q}\vec{n}(i,\bar{1})}$, $\bar{D}_{\alpha\beta}^{down,I}(Z) \equiv -\sum_{i=1,2}^{down} \Phi_{\alpha\beta}(i,\bar{1})$, $\bar{D}_{\alpha\beta}^{down,I}(\vec{q},Z) \equiv \sum_{i=1,2}^{down} \Phi_{\alpha\beta}(i,\bar{1})e^{i\vec{q}\vec{n}(i,\bar{1})}$, $u_\beta(\vec{q},Z)$ - амплитуда колебаний атомов в плоскости с номером Z, в которой лежит атом $\bar{1}$, $u_\beta(\vec{q},Z+1)$ - амплитуда колебаний атомов в плоскости с номером $Z+1$, в которой лежит атом 3 и $u_\beta(\vec{q},Z-1)$ - амплитуда колебаний атомов в плоскости с номером $Z-1$, в которой лежит атом 1.

Учет второй сферы взаимодействия ведет как к изменению коэффициентов уравнений (2.19) и (2.20), так и к появлению дополнительных членов в этих уравнения. С учетом взаимодействия со второй атомной сферой уравнение движения атомов примут вид:

для атомов из первой подрешётки Браве

$$\omega^2 u_\alpha(\vec{q},Z)=\sum_\beta\Big[D_{\alpha\beta}^{up,I}(Z)+D_{\alpha\beta}^{up,II}(Z)\Big]\frac{u_\beta(\vec{q},Z)}{m_Z}+$$
$$+\sum_\beta D_{\alpha\beta}^{up,I}(\vec{q},Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z+1)}{\sqrt{m_Z m_{Z+1}}}+\sum_\beta D_{\alpha\beta}^{up,II}(\vec{q},Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z+2)}{\sqrt{m_Z m_{Z+2}}}+$$
$$+\sum_\beta D_{\alpha\beta}^{middle,II}(\vec{q},Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z)}{m_Z}+ \qquad (2.21)$$
$$+\sum_\beta D_{\alpha\beta}^{down,I}(\vec{q},Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z-1)}{\sqrt{m_Z m_{Z-1}}}+\sum_\beta\Big[D_{\alpha\beta}^{down,I}(Z)+D_{\alpha\beta}^{down,II}(Z)\Big]\frac{u_\beta(\vec{q},Z)}{m_Z}+$$
$$+\sum_\beta D_{\alpha\beta}^{down,II}(\vec{q},Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z-2)}{\sqrt{m_Z m_{Z-2}}},$$

где

$$D_{\alpha\beta}^{up,II}(Z)\equiv-\sum_{i=3,4,8,12}^{up}\Phi_{\alpha\beta}(i,1);\quad D_{\alpha\beta}^{up,II}(\vec{q},Z)\equiv\sum_{i=3,4,8,12}^{up}\Phi_{\alpha\beta}(i,1)e^{i\vec{q}\vec{n}(i,1)};$$
$$D_{\alpha\beta}^{middle,II}(\vec{q},Z)\equiv\sum_{i=2,5,10,11}^{middle}\Phi_{\alpha\beta}(i,1)\Big(e^{i\vec{q}(\vec{n}(i)-\vec{n}(1))}-1\Big);\quad D_{\alpha\beta}^{down,II}(Z)\equiv-\sum_{i=6,7,9,13}^{down}\Phi_{\alpha\beta}(i,1); \qquad (2.22)$$
$$D_{\alpha\beta}^{down,II}(\vec{q},Z)\equiv\sum_{i=6,7,9,13}^{down}\Phi_{\alpha\beta}(i,1)e^{i\vec{q}\vec{n}(i,1)}$$

В уравнении (2.21) $u_\beta(\vec{q},Z\pm2)$ - амплитуда колебаний атомов в плоскости с номером $Z\pm2$.

для атомов из второй подрешётки Браве

Уравнение движение атомов из второй подрешётки Браве выводится аналогично и имеет вид:

$$\omega^2 u_\alpha(\vec{q},Z)=\sum_\beta\Big[\bar{D}_{\alpha\beta}^{up,I}(Z)+\bar{D}_{\alpha\beta}^{up,II}(Z)\Big]\frac{u_\beta(\vec{q},Z)}{m_Z}+$$
$$+\sum_\beta \bar{D}_{\alpha\beta}^{up,I}(\vec{q},Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z+1)}{\sqrt{m_Z m_{Z+1}}}+\sum_\beta \bar{D}_{\alpha\beta}^{up,II}(\vec{q},Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z+2)}{\sqrt{m_Z m_{Z+2}}}+$$
$$+\sum_\beta \bar{D}_{\alpha\beta}^{middle,II}(\vec{q},Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z)}{m_Z}+ \qquad (2.23)$$
$$+\sum_\beta \bar{D}_{\alpha\beta}^{down,I}(\vec{q},Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z-1)}{\sqrt{m_Z m_{Z-1}}}+\sum_\beta\Big[\bar{D}_{\alpha\beta}^{down,I}(Z)+\bar{D}_{\alpha\beta}^{down,II}(Z)\Big]\frac{u_\beta(\vec{q},Z)}{m_Z}$$
$$+\sum_\beta \bar{D}_{\alpha\beta}^{down,II}(\vec{q},Z)\frac{u_\beta(\vec{q},Z-2)}{\sqrt{m_Z m_{Z-2}}},$$

где

$$\bar{D}_{\alpha\beta}^{up,II}(Z) \equiv -\sum_{\bar{i}=\overline{6},\overline{7},\overline{9},\overline{13}}^{up} \Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},\bar{1}); \bar{D}_{\alpha\beta}^{up,II}(\vec{q},Z) \equiv \sum_{\bar{i}=\overline{6},\overline{7},\overline{9},\overline{13}}^{up} \Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},\bar{1}) e^{i\vec{q}\vec{n}(\bar{i},\bar{1})};$$

$$\bar{D}_{\alpha\beta}^{middle,II}(\vec{q},Z) \equiv \sum_{\bar{i}=\overline{2},\overline{5},\overline{10},\overline{11}}^{middle} \Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},\bar{1})\left(e^{i\vec{q}(\vec{n}(\bar{i})-\vec{n}(\bar{1}))}-1\right); \bar{D}_{\alpha\beta}^{down,II}(Z) \equiv -\sum_{\bar{i}=\overline{3},\overline{4},\overline{8},\overline{12}}^{down} \Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},\bar{1}); \quad (2.24)$$

$$\bar{D}_{\alpha\beta}^{down,II}(\vec{q},Z) \equiv \sum_{\bar{i}=\overline{3},\overline{4},\overline{8},\overline{12}}^{down} \Phi_{\alpha\beta}(\bar{i},\bar{1}) e^{i\vec{q}\vec{n}(\bar{i},\bar{1})}$$

В уравнении (2.23) $u_\beta(\vec{q},Z\pm2)$ - амплитуда колебаний атомов в плоскости с номером $Z\pm2$.

В результате, у нас получилась система из $3N$ линейных уравнений относительно неизвестных амплитуд $u_\alpha(\vec{q},Z)$, где N -число атомных плоскостей в пластине, Z - номер атомной плоскости ($Z=1..N$), $\alpha=x,y,z$.

При составлении уравнений необходимо принимать во внимание наличие или отсутствие взаимодействующих соседних атомных плоскостей, а также материала атомов взаимодействующих атомных плоскостей. Например, на Рис. 2.5 самая нижняя атомная плоскость имеет только вышележащие атомные плоскости, а нижних соседних плоскостей нет. Самая верхняя атомная плоскость имеет только нижележащих соседей. Также на границе двух материалов в гетероструктурах константы взаимодействия представляют собой комбинацию констант взаимодействия Si и Ge.

2.2.2 Фононы в плоских Ge/Si/Ge и Si/Ge/Si наноструктурах

На Рис. 2.8 показаны результаты расчёта дисперсионных кривых для пластины кремния состоящей из 18 атомных плоскостей. Расчёты дисперсионных кривых выполнены численно для кристаллографического направления [1,0,0]. Видно сильное расщепление дисперсионных кривых по сравнению с объёмным случаем. Это связано с пространственным конфайнментом фононов вдоль оси *Z*. Нижний пучок соответствует акустическим модам, верхний – оптическим модам, а средний пучок – смешанным акустико-оптические модам.

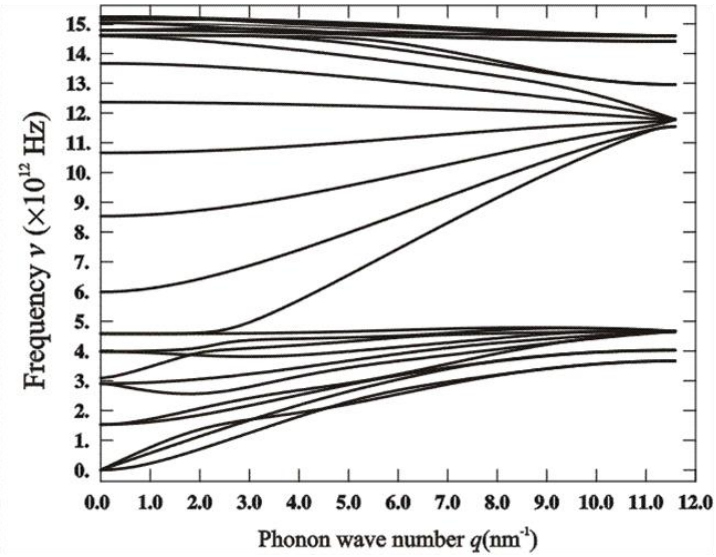


Рис. 2.8. Дисперсии частоты фононов в нанослое из кремния толщиной в 18 атомных слоев.

На Рис. 2.9 изображены графики групповых скоростей (в направлении [1,0,0]), полученные для рассматриваемой пластины кремния. Голубая горизонтальная линия на графике скоростей показывает поперечную скорость в объёмном кремнии. Пространственный конфайнмент проявляется в значительном уменьшении групповых скоростей фононных мод по сравнению с объемным случаем (так называем эффект нанослоя [15,16]).

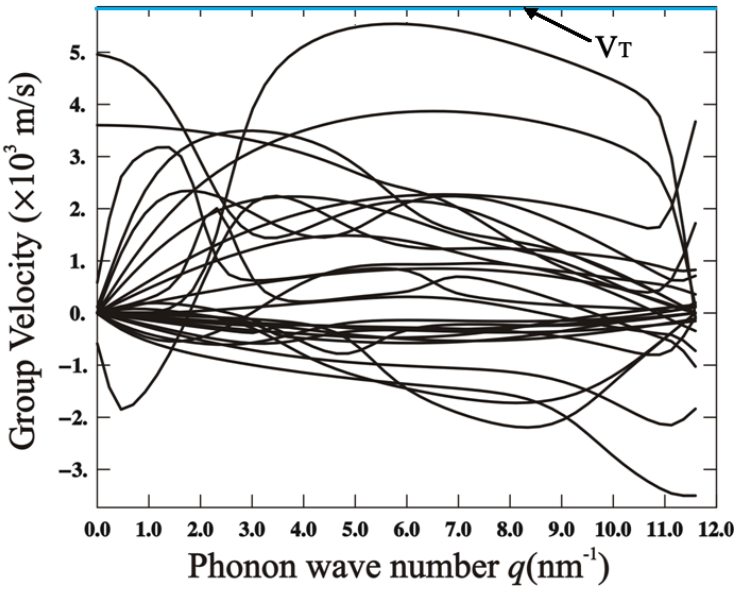


Рис. 2.9. Групповые скорости фононов в нанослое из кремния толщиной в 18 атомных слоев. Голубая горизонтальная линия на графике скоростей показывает поперечную скорость звука в объёмном кремнии.

На Рис. 2.10 и 2.11 изображены дисперсионные кривые и плотности фононных состояний, полученные для плоских гетероструктур Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge с размерами 6 AC/ 6 AC/ 6 AC. Максимумы на графике плотности состояний связаны с уплощением дисперсионных кривых вблизи границы зоны Бриллюэна. Для обоих типов гетероструктур дисперсионные кривые имеют более сложный характер, чем дисперсионные кривые нанослоя из кремния. Это связано с гибридизацией кремниевых и германиевых фононных мод. В результате, в гетероструктуре появляются новые гетероструктурные фононные моды, которые в зависимости от волнового числа могут проявлять свойства кремниевых фононных мод (кремний-подобные моды), германиевых фононных мод (германий-подобные моды) или некоторые смешанные свойства (гетероструктурные моды). Колебания кремний-подобных или германий-подобных мод сконцентрированы в кремниевых или германиевых слоях, в то время как колебания гетероструктурных мод происходят во всех слоях гетероструктуры. Появление аналогичных гетероструктурных мод было теоретически предсказано для трехслойных AlN/GaN/AlN гетероструктур в рамках континуальной модели [116].

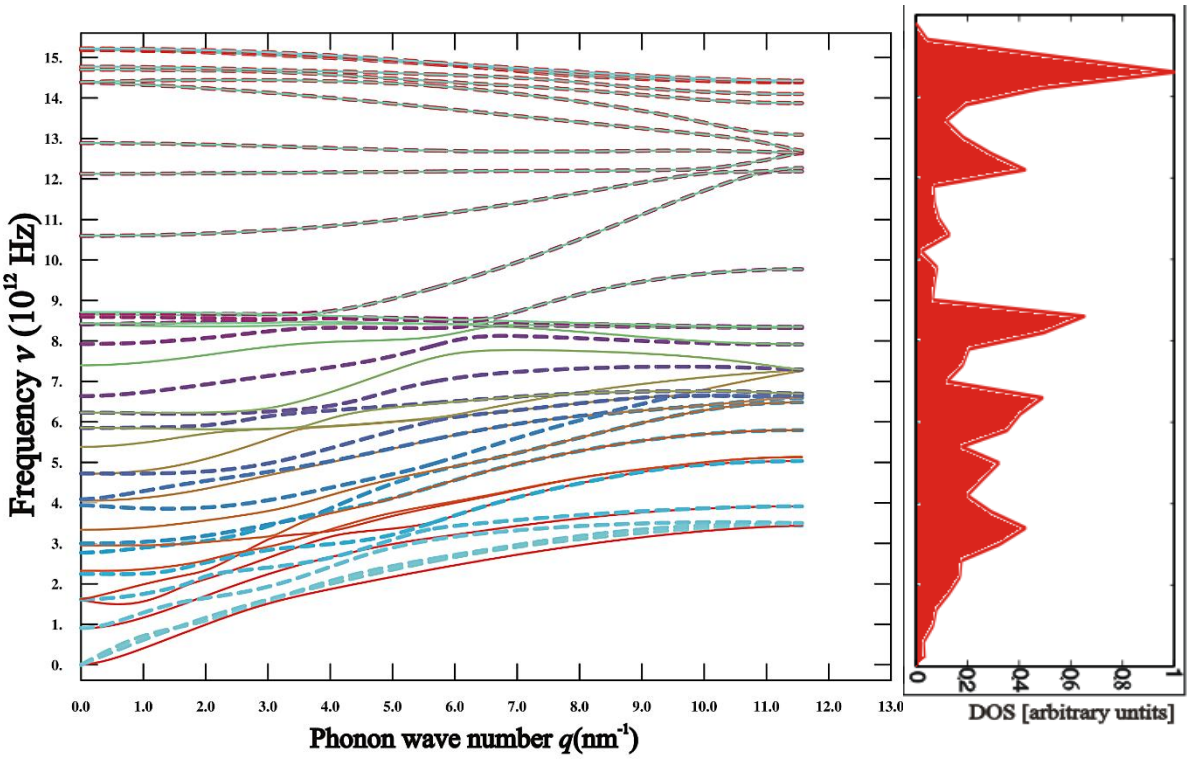


Рис. 2.10. Дисперсионные кривые полученные в рамках VFF-модели для плоской гетероструктуры Si-Ge-Si

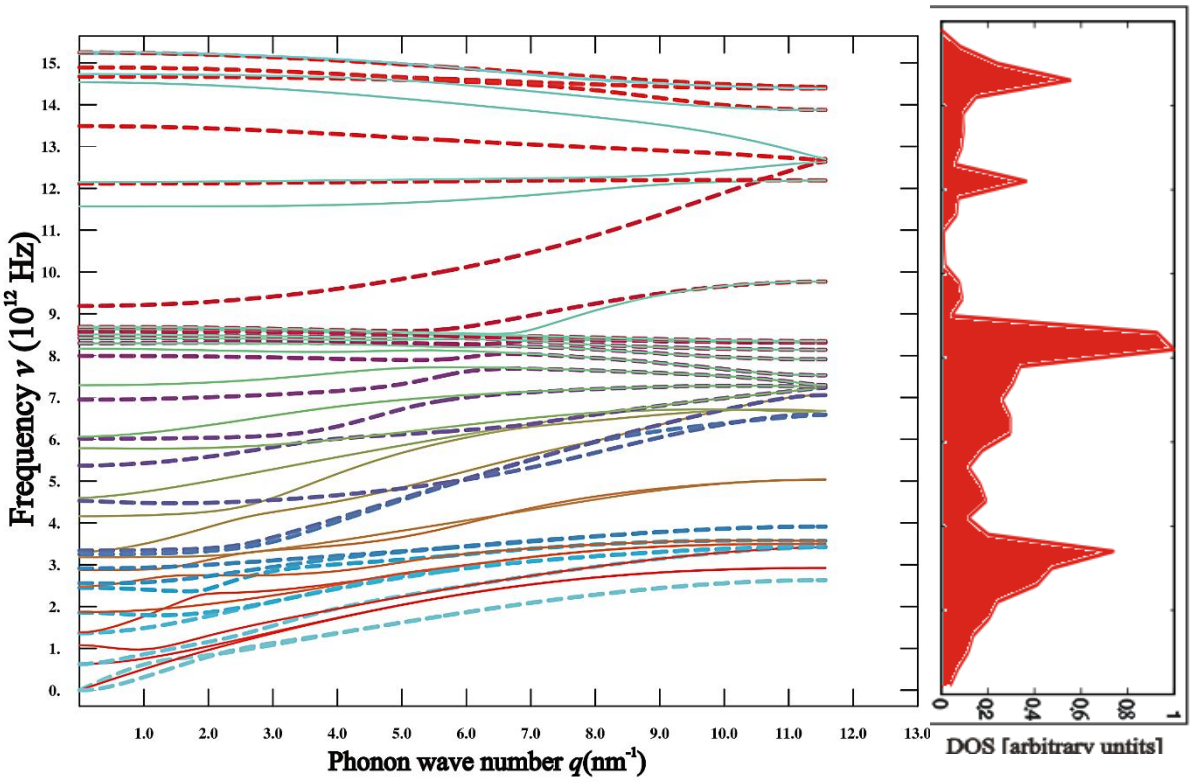
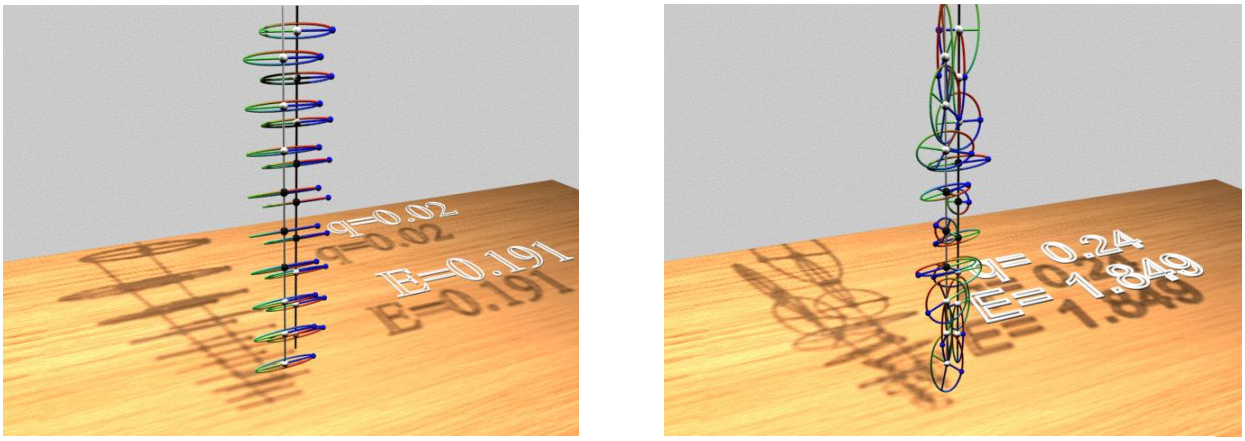


Рис. 2.11. Дисперсионные кривые, полученные в рамках VFF-модели для плоской гетероструктуры Ge-Si-Ge

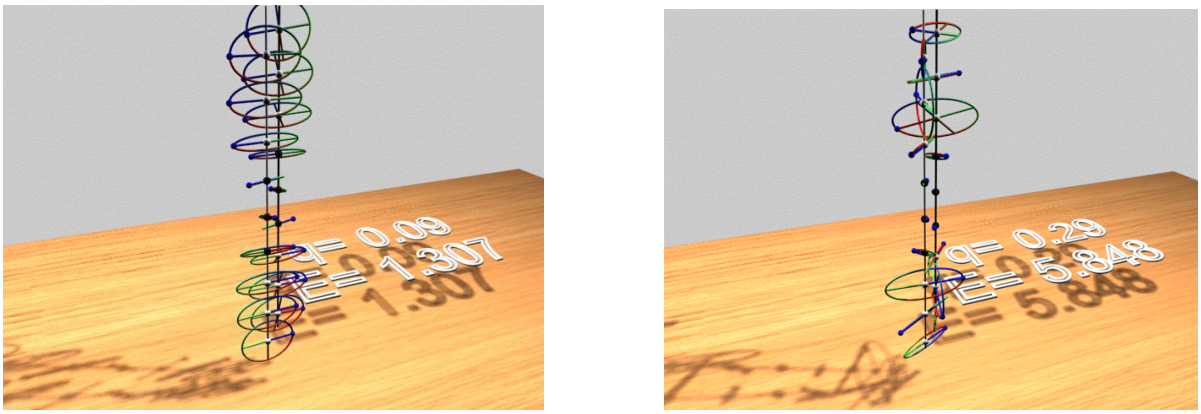
На Рис. 2.12 изображены смещения, полученные в рамках VFF-модели для плоской гетероструктуры Si/Ge/Si (6 AC/ 6 AC/ 6 AC). Атомы кремния условно показаны в виде белых шариков, а атомы германия – в виде черных шариков. Энергия моды E указана в THz, q – приведенный волновой вектор. Показаны траектории u(z,t) для обеих подрешёток Браве. Каждому цвету соответствует определённый момент времени. В любой момент времени все атомы на траекториях и их радиус-векторы имеют одинаковый цвет и находятся на участках траектории с таким же цветом. Если соседние атомы колеблются в фазе – имеют место акустические колебания, если в противофазе – оптические. На Рис. 2.12 показаны колебания акустических гетероструктурных мод (соседние атомы колеблются в противофазе; происходят колебания и атомов кремния и атомов германия).



а) **б)**

Рис. 2.12. Смещения, полученные в рамках VFF-модели для плоской гетероструктуры Si-Ge-Si. Смешанные моды. Акустические колебания.

На Рис. 2.13. изображены смещения кремний-подобных акустических фононных мод в той же самой гетероструктуре.



а) **б)**

Рис. 2.13. Смещения, полученные в рамках VFF-модели для плоской гетероструктуры Si-Ge-Si. Кремне-подобные моды. Акустические колебания.

На Рис. 2.14 изображены смещения германий-подобной оптической фононной моды. Как видно из рисунка, в такой моде колеблются, в основном, атомы германия, а соседние атомы колеблются в противофазе.

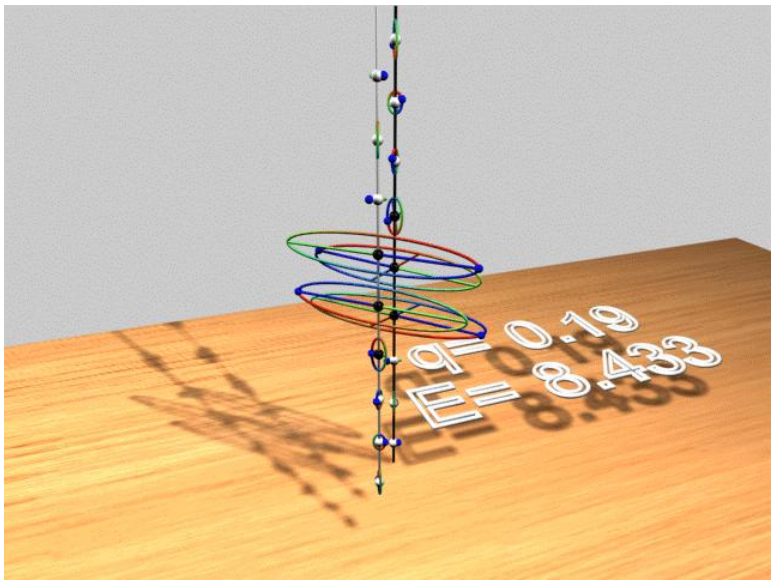


Рис. 2.14. Смещения, полученные в рамках VFF-модели для плоской гетероструктуры Si-Ge-Si. Германий-подобные моды. Оптические колебания.

2.3 Фононы в трёхмерных квантово-точечных сверхрешётках из кремния и германия

В настоящее время большой интерес вызывают свойства квантово-точечных сверхрешёток в связи с их возможным применением в производстве фотогальванических солнечных элементов, фотодетекторов, термоэлектрических элементов [122,123]. Несмотря на это существует очень малое число теоретических исследований таких наноструктур и точная теория переноса зарядов и фононных состояний в квантово-точечных сверхрешётках до сих пор не развита. Принимая во внимание большие усилия экспериментаторов, сконцентрированные на использовании квантово-точечных сверхрешёток в различных устройствах, существует большая практическая потребность в развитии точной модели фононных состояний в сверхрешётках.

Схематическое изображение трёхмерной квантово-точечной сверхрешётки представлено на Рис. 2.15. Трансляционный элемент такой сверхрешётки показан на Рис. 2.16.

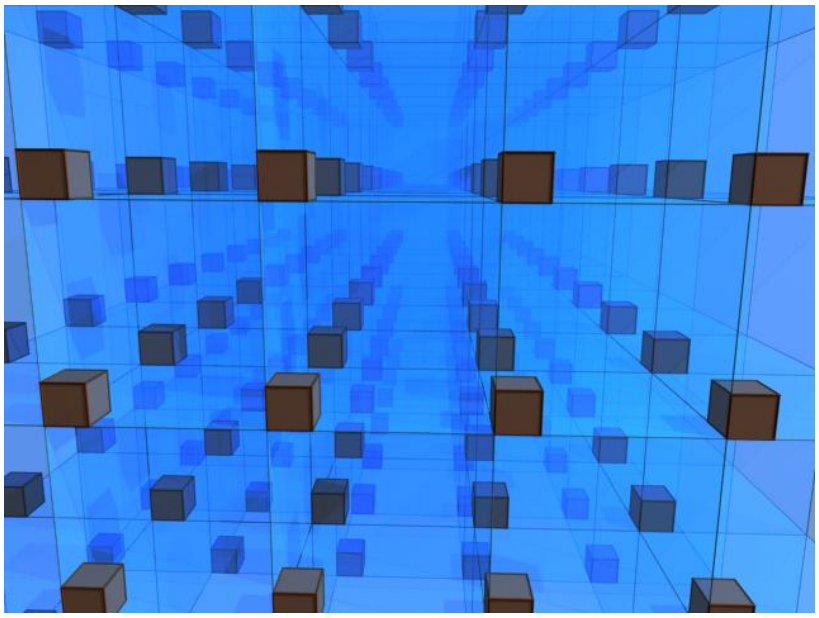


Рис. 2.15. Схематический вид трёхмерной квантово-точечной сверхрешётки

Внутренняя область трансляционного элемента состоит из атомов германия (коричневая), а внешняя область - из атомов кремния (голубая).

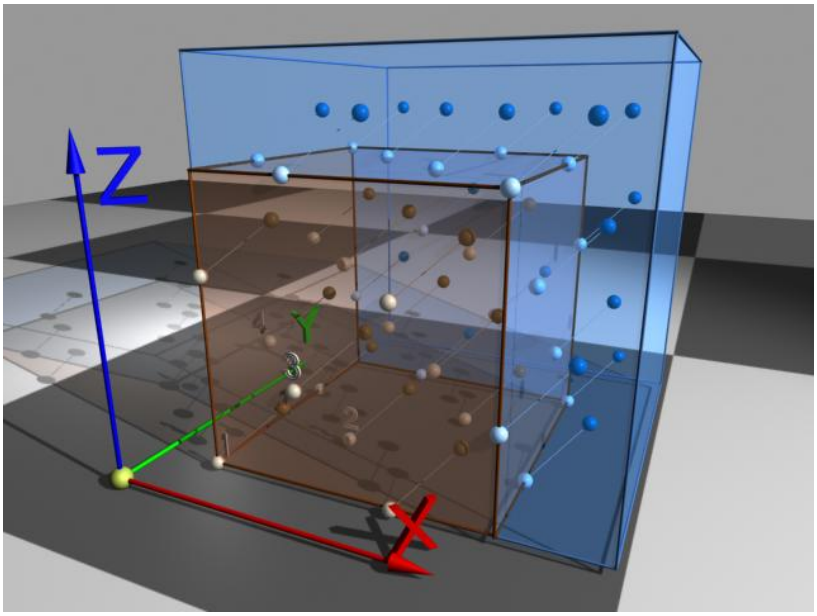


Рис. 2.16. Внешний вид трансляционного элемента в сверхрешётке

Уравнения движения для атомов из трансляционного элемента сверхрешётки примут вид (первая и вторая сферы):

Уравнение (2.25) описывает колебания белых (нештрихованных) атомов в трёхмерной квантово-точечной сверхрешётке.

$$\omega^2 u_\alpha(\vec{q},j)=\sum_{\bar{i}=\bar{1},\bar{2},\bar{3},\bar{4},\beta}\Phi^{I}_{\alpha\beta}(\bar{i},1)\left(\frac{u_\beta(\vec{q},N^I(\bar{i},j))}{\sqrt{m_j m_{N^I(\bar{i},j)}}}e^{i\vec{q}(\vec{n}(\bar{i})-\vec{n}(1))}-\frac{u_\beta(\vec{q},j)}{m_j}\right)+$$
$$+\sum_{\substack{i=2,3,\ldots,13,\\ \beta}}\Phi^{II}_{\alpha\beta}(i,1)\left(\frac{u_\beta(\vec{q},N^{II}(i,j))}{\sqrt{m_j m_{N^{II}(i,j)}}}e^{i\vec{q}(\vec{n}(i)-\vec{n}(1))}-\frac{u_\beta(\vec{q},j)}{m_j}\right) \qquad (2.25)$$

где $N^I(\bar{i},j)$ - функция, выдающая номер атома первой сферы окружения, который расположен относительно атома с номером j так же, как атом с номером $\bar{i}$ относительно атома 1. Таким образом, когда $\bar{i}$ пробегает значения $\bar{1},\bar{2},\bar{3},\bar{4}$, $N^I(\bar{i},j)$ пробегает номера атомов первой сферы окружения атома j. $N^{II}(i,j)$ - функция, выдающая номер атома второй сферы окружения, который расположен относительно атома с номером j так же, как атом с номером i относительно атома 1. Таким образом, когда i пробегает значения $2,3,\ldots,13$, $N^{II}(i,j)$ пробегает номера атомов второй сферы окружения атома j.

Уравнение (2.26) описывает колебания чёрных (штрихованных) атомов в трёхмерной квантово-точечной сверхрешётке.

$$\omega^2 u_\alpha(\vec{q},\bar{j})=\sum_{i=1,2,3,4,\beta}\Phi^{I}_{\alpha\beta}(i,\bar{1})\left(\frac{u_\beta(\vec{q},\bar{N}^I(i,\bar{j}))}{\sqrt{m_{\bar{j}} m_{\bar{N}^I(i,\bar{j})}}}e^{i\vec{q}\vec{n}(i,\bar{1})}-\frac{u_\beta(\vec{q},\bar{j})}{m_{\bar{j}}}\right)+$$
$$+\sum_{\substack{\bar{i}=\bar{2},\bar{3},\ldots,\bar{13},\\ \beta}}\Phi^{II}_{\alpha\beta}(\bar{i},\bar{1})\left(\frac{u_\beta(\vec{q},\bar{N}^{II}(\bar{i},\bar{j}))}{\sqrt{m_{\bar{j}} m_{\bar{N}^{II}(\bar{i},\bar{j})}}}e^{i\vec{q}(\vec{n}(\bar{i})-\vec{n}(\bar{1}))}-\frac{u_\beta(\vec{q},\bar{j})}{m_{\bar{j}}}\right) \qquad (2.26)$$

где $\bar{N}^I(i,\bar{j})$ - функция, выдающая номер атома первой сферы окружения, который расположен относительно атома с номером $\bar{j}$ так же, как атом с номером i относительно атома $\bar{1}$. Таким образом, когда i пробегает значения $1,2,3,4$, $\bar{N}^I(i,\bar{j})$ пробегает номера атомов первой сферы окружения атома $\bar{j}$. $\bar{N}^{II}(\bar{i},\bar{j})$ - функция, выдающая номер атома второй сферы окружения, который расположен относительно атома с номером $\bar{j}$ так же, как атом с номером $\bar{i}$ относительно атома $\bar{1}$. Таким образом, когда $\bar{i}$ пробегает значения $\bar{2},\bar{3},\ldots,\bar{13}$, $\bar{N}^{II}(\bar{i},\bar{j})$ пробегает номера атомов второй сферы окружения атома $\bar{j}$

Таким образом, у нас получилась система из $3N$ линейных уравнений относительно неизвестных амплитуд $u_\alpha(\vec{q},i)$, где N - число атомов в трансляционном элементе, i - номер атома в трансляционном элементе $(i=1..N)$, $\alpha=x,y,z$. При

составлении уравнений для атомов находящихся на границе двух материалов необходимо принимать во внимание, что константы взаимодействия представляют собой комбинацию констант взаимодействия Si и Ge. При нахождении решений уравнений (2.25) и (2.26) амплитуды атомов, находящихся вне трансляционного элемента выражались через амплитуды эквивалентных им атомов, находящихся внутри трансляционного элемента с помощью периодических граничных условий:

На Рис. 2.17 показаны энергии фононов в квантово-точечных сверхрешётках, внутренняя область трансляционного элемента которой размером 0.813 нм × 0.813 нм × 0.813 нм состоит из атомов Ge, а внешняя область - состоит из атомов кремния. Полный объем всего трансляционного элемента составляет 1.084 нм × 1.084 нм × 1.084 нм. На рисунке представлены результаты, полученные для кристаллографического направления [1,1,1]. Для других кристаллографических направлений результаты качественно не отличаются.

Коричневая пунктирная линия показывает максимальное значение энергии фононов в спектре объёмного германия. Голубая пунктирная линия показывает максимальное значение энергии фононов в спектре объёмного кремния. Хотя на графиках плотности состояний видны щели, DOS более равномерно распределена по энергиям в случае сверхрешётки, по сравнению с объемным случаем или нанослоями.

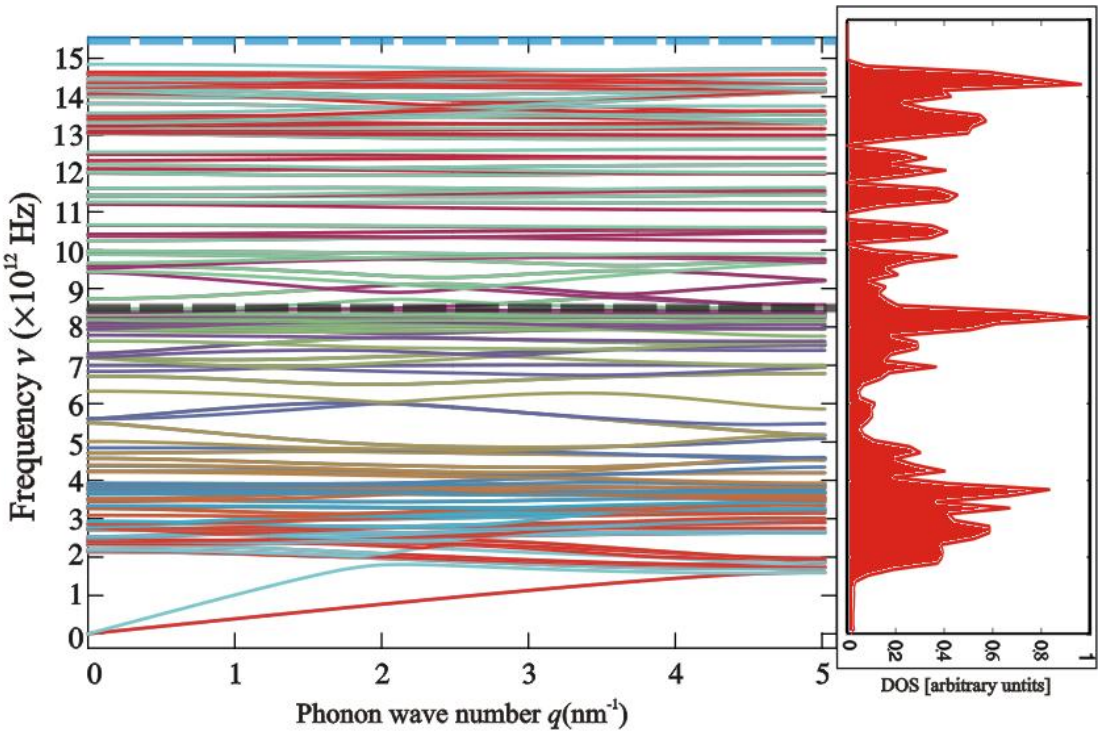


Рис. 2.17. Дисперсионные кривые полученные в рамках VFF-модели для сверхрешётки

На Рис. 2.18 показаны групповые скорости фононов в рассматриваемой сверхрешётки. Для большинства фононных мод групповые скорости ниже, чем в объеме, нанослоях или гетероструктурах. Это объясняется образованием мод, которые оказываются захваченными в кремниевых или германиевых сегментах сверхрешётки. Такие фононные моды практически не будут участвовать в тепловом транспорте фононов из-за своих низких групповых скоростей. Таким образом, трехмерные сверхрешётки представляют собой структуры, в которых можно осуществлять эффективную фильтрацию части фононных мод, подавляя их участие в переносе тепла. Аналогичный эффект фильтрации фононов был описан для сегментированных нанонитей и нанонитей переменного сечения [30,31].

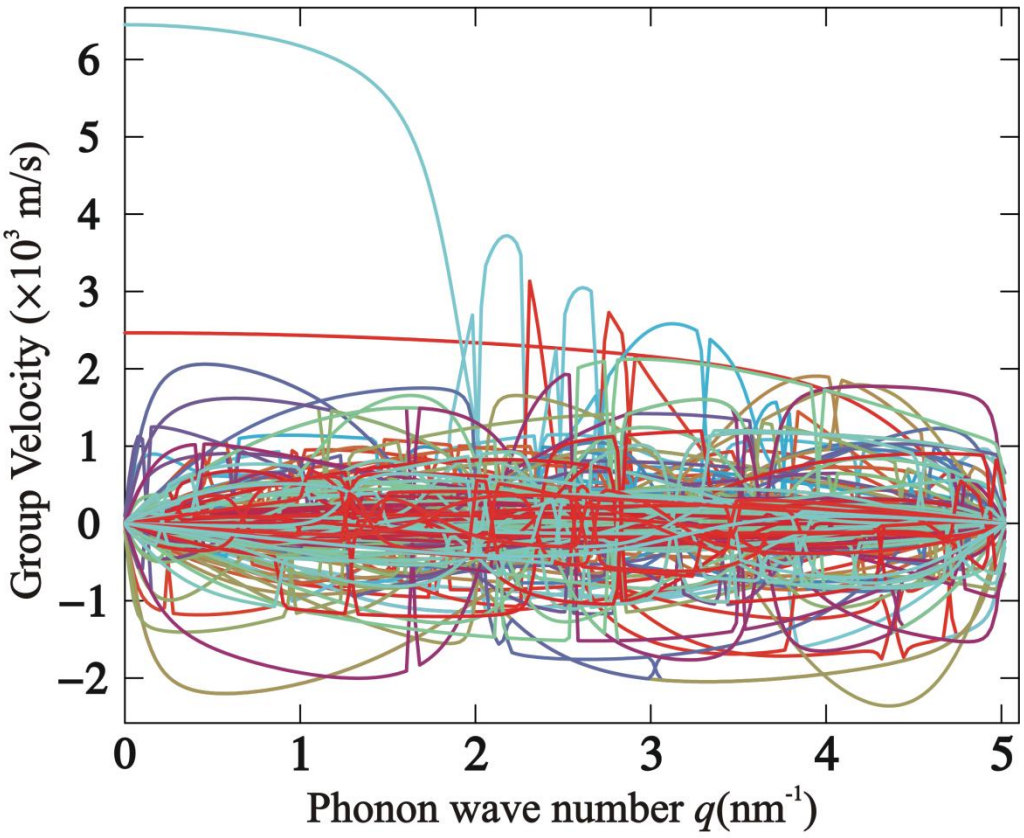


Рис. 2.18. Групповые скорости полученные в рамках VFF-модели для сверхрешётки

2.4 Фононная теплопроводность в плоских Ge/Si/Ge и Si/Ge/Si наноструктурах

Тепловой поток в плоской структуре может быть вычислен согласно следующему выражению [29,45,55]

$$\vec{J} = \sum_{s,\vec{q}} N_s(q) \cdot \vec{v}_s(q) \cdot \hbar\omega_s(q) \tag{2.27}$$

где s - номер фононной ветви, $\vec{v}_s(q) \cdot \hbar\omega_s(q)$ - поток энергии переносимый одним фононом, $\vec{v}_s(q) = \dfrac{\partial\omega_s(q)}{\partial q}$ - групповая скорость фонона, $N_s(q)$ - это неравновесная функция количества фононов в потоке, которое может быть представлена в виде суммы равновесной и неравновесной частей:

$$N_s(q) = N_s^0(q) + \delta N_s(q) \tag{2.28}$$

$N_s^0(q)$ - равновесная функция распределения Бозе - Эйнштейна:

$$N_s^0(q) = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T}\right) - 1} \tag{2.29}$$

$\delta N_s(q)$ - неравновесная часть функции распределения:

$$\delta N_s(q) = -\left(\nabla T \vec{v}_s(q)\right) \cdot \tau\left(\omega_s(q)\right) \cdot \frac{\partial N_s^0(q)}{\partial T} \tag{2.30}$$

где $\tau\left(\omega_s(q)\right)$ - это полное время релаксации фонона.

Подставляя формулу (2.28) в (2.27) и учитывая выражения (2.29) и (2.30) получим:

$$\vec{J} = -\sum_{s,\vec{q}} \vec{v}_s(q) \cdot \hbar\omega_s(q) \cdot \left(\nabla T \vec{v}_s(q)\right) \cdot \tau\left(\omega_s(q)\right) \cdot \frac{\partial N_s^0(q)}{\partial T} \tag{2.31}$$

Используя макроскопическое определение теплопроводности $\vec{J} = -K\nabla T$, получим выражение для K

$$K = \sum_{s,\vec{q}} \left(\hbar\omega_s(q) \cdot \left(\nu_s(q)\right)^2 \cdot \cos^2(\varphi) \cdot \tau\left(\omega_s(q)\right) \cdot \frac{\partial N_s^0(q)}{\partial T} \right) \tag{2.32}$$

где φ - это угол между осью X и вектором $\vec{q}$. Здесь мы предполагаем, что тепловой поток распространяется вдоль оси X см. Рис. 2.19.

Учитывая, что производная функции распределения Бозе - Эйнштейна по абсолютной температуре равна

$$\frac{\partial N_s^0(q)}{\partial T} = \frac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T^2} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T}\right)-1\right)^2} \tag{2.33}$$

и

$$\vec{v}_s(q) = \frac{\partial\omega_s(q)}{\partial q} \tag{2.34}$$

получим

$$K = \frac{1}{k_B T^2} \sum_{s,\vec{q}} \left(\left(\hbar\omega_s(q)\right)^2 \cdot \left(\frac{\partial\omega_s(q)}{\partial q}\right)^2 \cdot \cos^2(\varphi) \cdot \tau\left(\omega_s(q)\right) \cdot \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T}\right)-1\right)^2} \right) \tag{2.35}$$

Разделив левую и правую части (2.35) на объём пластины $L_1 L_2 d$, получим коэффициент теплопроводности k_{ph}:

$$k_{ph} = \frac{1}{L_1 L_2 d\ k_B T^2} \sum_{s,\vec{q}} \left(\left(\hbar\omega_s(q)\right)^2 \cdot \left(\frac{\partial\omega_s(q)}{\partial q}\right)^2 \cdot \cos^2(\varphi) \cdot \tau\left(\omega_s(q)\right) \cdot \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T}\right)-1\right)^2} \right) \tag{2.36}$$

Переходя в (2.36) от суммы к интегрированию по $\vec{q}$ получим

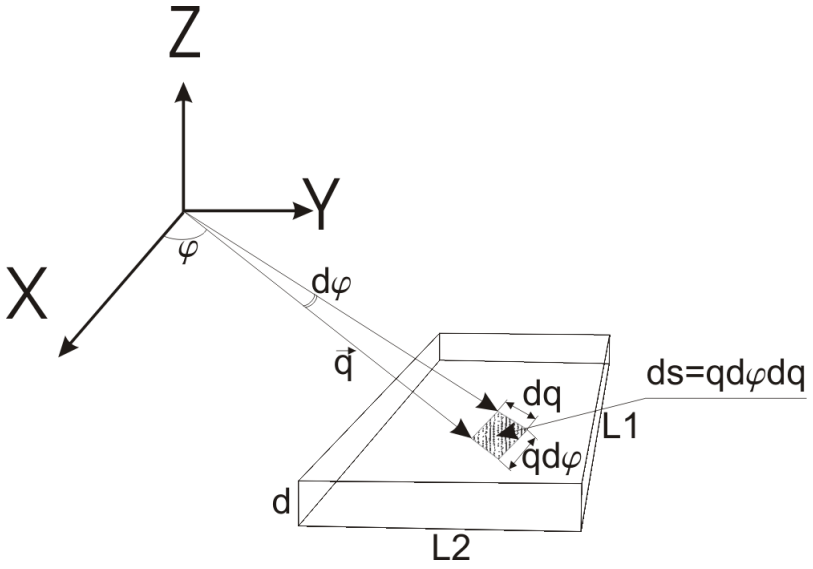


Рис. 2.19. Схема расчёта теплопроводности в пластине

$$k_{ph}=\frac{1}{L_1L_2d\ k_BT^2}\sum_s\left(\iint_{\varphi,q}\left(\hbar\omega_s(q)\right)^2\cdot\left(\frac{\partial\omega_s(q)}{\partial q}\right)^2\cdot\cos^2(\varphi)\cdot\tau\left(\omega_s(q)\right)\cdot\frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_BT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_BT}\right)-1\right)^2}\cdot\left(\frac{L_1L_2(q\,d\varphi)\,dq}{(2\pi)^2}\right)\right) \quad (2.37)$$

Произведя упрощения, получим формулу (2.39).

$$k_{ph}=\frac{1}{(2\pi)^2\,d\ k_BT^2}\sum_s\left(\int_0^{q_{\max}}\left[\left(\hbar\omega_s(q)\right)^2\cdot\left(\frac{\partial\omega_s(q)}{\partial q}\right)^2\cdot\tau\left(\omega_s(q)\right)\cdot\frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_BT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_BT}\right)-1\right)^2}qdq\right]\cdot\int_0^{2\pi}\cos^2(\varphi)d\varphi\right) \quad (2.38)$$

$$\int_0^{2\pi}\cos^2(\varphi)d\varphi=\pi$$

$$k_{ph}=\frac{1}{4\pi d\ k_BT^2}\sum_s\left(\int_0^{q_{\max}}\left(\hbar\omega_s(q)\right)^2\cdot\left(\frac{\partial\omega_s(q)}{\partial q}\right)^2\cdot\tau\left(\omega_s(q)\right)\cdot\frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_BT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_BT}\right)-1\right)^2}qdq\right) \quad (2.39)$$

Тепловой поток через пластину равен

$$W_{ph}=k_{ph}\cdot d \quad (2.40)$$

отсюда

$$W_{ph}=\frac{1}{4\pi\ k_BT^2}\sum_s\left(\int_0^{q_{\max}}\left(\hbar\omega_s(q)\right)^2\cdot\left(\frac{\partial\omega_s(q)}{\partial q}\right)^2\cdot\tau\left(\omega_s(q)\right)\cdot\frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_BT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_BT}\right)-1\right)^2}qdq\right) \quad (2.41)$$

При расчёте решёточной теплопроводности были учтены два основных механизма рассеяния фононов: фонон – фононное Umklapp – рассеяние (2.42) и поверхностное рассеяние фононов (2.43), причиной которого являются дефекты поверхности[21,73,112, 124,125]. Так как Umklapp – рассеяние – это трёхфононное рассеяние с забрасыванием фонона в соседнюю зону Бриллюэна [28,126]:

$$\frac{1}{\tau_U}=2\gamma^2\frac{k_BT}{M\langle\nu\rangle^2}\frac{\left(\omega_s(q)\right)^2}{\omega_{\max}} \quad (2.42)$$

где γ - параметр Грюнайзена, M - масса атома, $\langle\nu\rangle$ - средняя скорость звука, $\omega_{\max}$ - максимальное значение круговой частоты, в объёмном случае $\omega_{\max}$ практически равна

частоте Дебая $\omega_D = q_D \cdot c_{sound}$ (q_D-радиус зоны Бриллюэна, ν_{sound} - скорость звука в объёме). Длинноволновые низкоэнергетические фононы слабо участвуют в Umklapp – процессах из-за нарушения закона сохранения энергии и/или импульса. Поэтому, учет только Umklapp – рассеяния ведет к завышенным значениям теплопроводности (так как при q->0, τ_U -> ∞).

Для правильного расчета теплопроводности в слоистых наноструктурах необходимо учитывать и поверхностное рассеяние фононов, которые играет важную роль если средняя длина пробега фонона становится больше или сравнимой с толщиной нанослоя:

$$\frac{1}{\tau_B} = \frac{\nu_s(q)}{d}\frac{1-p}{1+p} \tag{2.43}$$

где p - параметр, характеризующий гладкость поверхности в процессах рассеянья на ней фононов. Параметр p изменяется от 0 до 1. Чем выше значение p, тем более гладкой является поверхность для рассеянья фононов.

Поверхностное рассеяние эффективно проявляется при малых значениях q, когда скорость v велика для акустических мод. Учёт поверхностного рассеяния позволяет избежать искусственного ограничения пределов интегрирования. Umklapp – рассеяние будет расти как квадратичная функция от энергии фононов и модуля волнового вектора q. Поэтому, при малых q поверхностное рассеяние будет играть доминирующую роль, а при больших q, которым соответствуют большие значения энергии фононов, доминирующая роль будет принадлежать Umklapp – рассеянию. Таким образом, $\tau(\omega_s(q))$ будет ограниченной функцией с одним максимумом на всей области определения от 0 до $q_{\max}$ [127].

Общее обратное время рассеяния фонона $\frac{1}{\tau}$ рассчитывалось по правилу Маттиссена:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_U} + \frac{1}{\tau_B} \tag{2.44}$$

Для расчёта теплопроводности в плоских гетероструктурах были использованы дисперсионные спектры, полученные в рамках VFF модели. На Рис. 2.20 показана зависимость теплопроводности кремниевого слоя от его толщины *d* для разных значений

параметра поверхностного рассеяния p при T = 300 K. С ростом толщины пластины теплопроводность растёт, так как уменьшается поверхностное рассеяние фононов и увеличивается количество фононных мод, участвующих в переносе тепла. Рост параметра зеркальности поверхности p так же ведет к увеличению теплопроводности. Это связано с тем, что более высоким значениям p, соответствует меньшее поверхностное рассеяние фононов и как следствие большая средняя длинна свободного пробега фононов. Как видно из рисунка при p=0, зависимость от d практически линейна, а при p=0.9 она имеет нелинейный характер. Это объясняется тем, что с ростом p всю большую роль начинает играть Umklapp – рассеяние.

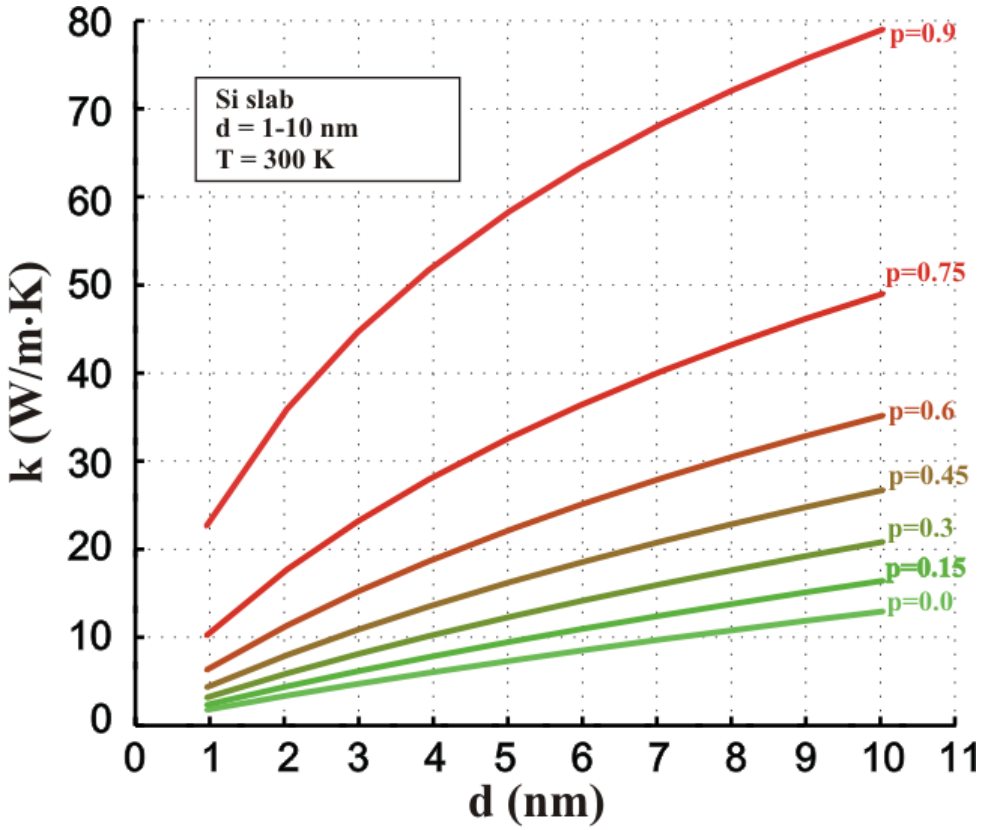


Рис. 2.20. Зависимость теплопроводности кремниевого слоя от его толщины для разных значений параметра поверхностного рассеяния фононов p

На Рис. 2.21 изображена зависимость теплопроводности пластины из кремния от её толщины для разных значений температуры. Параметр поверхностного рассеяния фононов p = 0.8. С ростом температуры теплопроводность ведет себя немонотонно: сначала теплопроводность растет, так как увеличивается число фононных мод, участвующих в тепловом транспорте, за счет их температурного заселения. После T = ~ 200 K, теплопроводность начинает падать из-за усиления трёхфононного рассеяния.

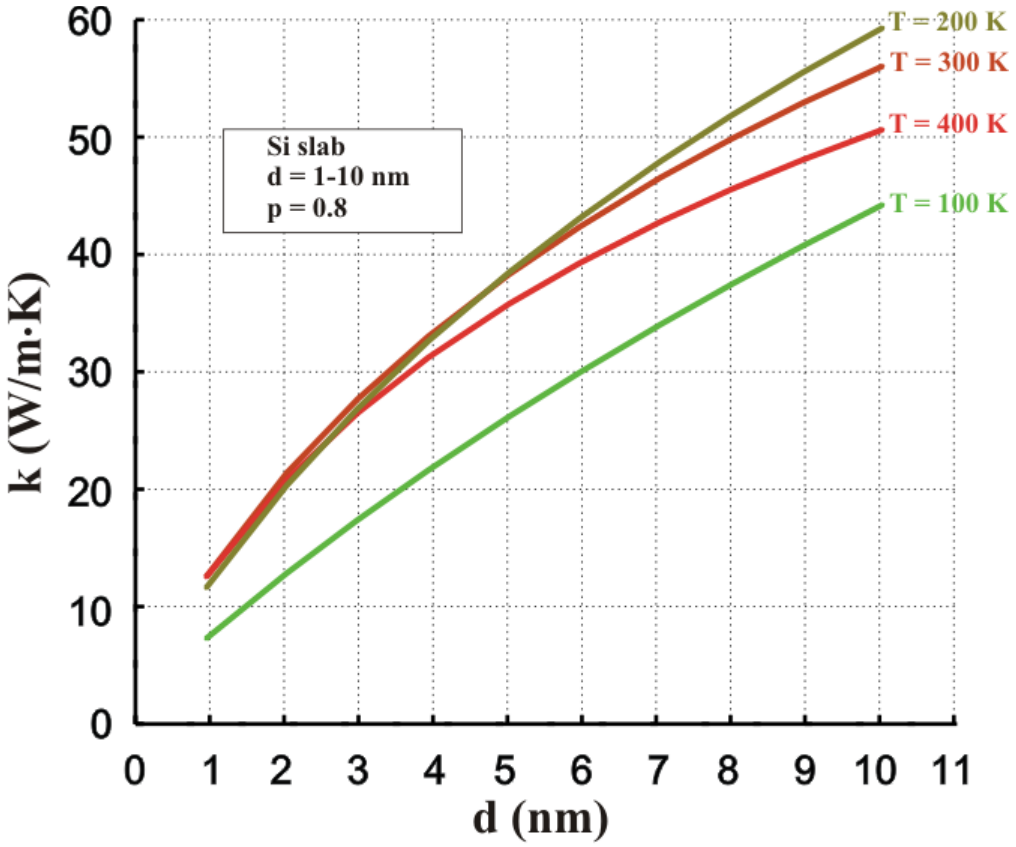


Рис. 2.21. Зависимость теплопроводности кремневого слоя от его толщины для разных значений абсолютной температуры

На Рис. 2.22 изображена зависимость теплопроводности от температуры для различных значений параметра поверхностного рассеяния p. Штриховые линии соответствуют расчёту на базе дисперсий полученных в VFF-модели. Для сравнения показана также теплопроводность, рассчитанная на базе фононных спектров, полученных в FCC – модели (непрерывные линии). При всех рассмотренных значениях параметра p и при всех температурах FCC – модель завышает значение теплопроводности из-за завышение скоростей средне-волновых фононов. Отношение теплопроводностей при температуре $T = 300K$ растет с увеличением параметра p: $\frac{k_{ph\,VFF}}{k_{ph\,FCC}} = 1.71$ для p = 0.0, $\frac{k_{ph\,VFF}}{k_{ph\,FCC}} = 1.85$ для p = 0.5, $\frac{k_{ph\,VFF}}{k_{ph\,FCC}} = 2.33$ для p = 0.9.

Отношение теплопроводностей при фиксированном значении p также растет с температурой. Например, при p = 0.9: $\frac{k_{ph\,VFF}}{k_{ph\,FCC}} = 1.6$ для $T = 100K$, $\frac{k_{ph\,VFF}}{k_{ph\,FCC}} = 2.33$ для $T = 300K$. Рост отношения теплопроводностей с температурой объясняется заселением

средне- и коротко-волновых фононов, энергии которых сильно отличаются в FCC и VFF моделях.

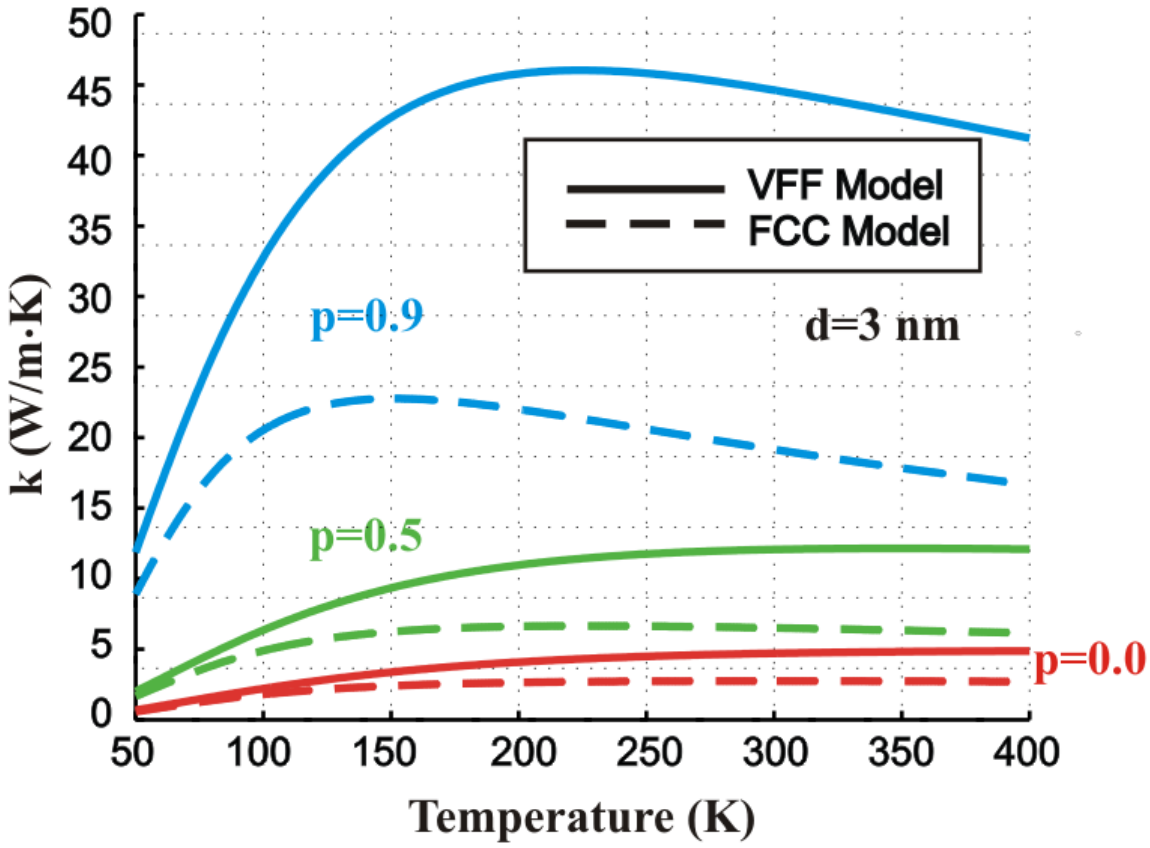
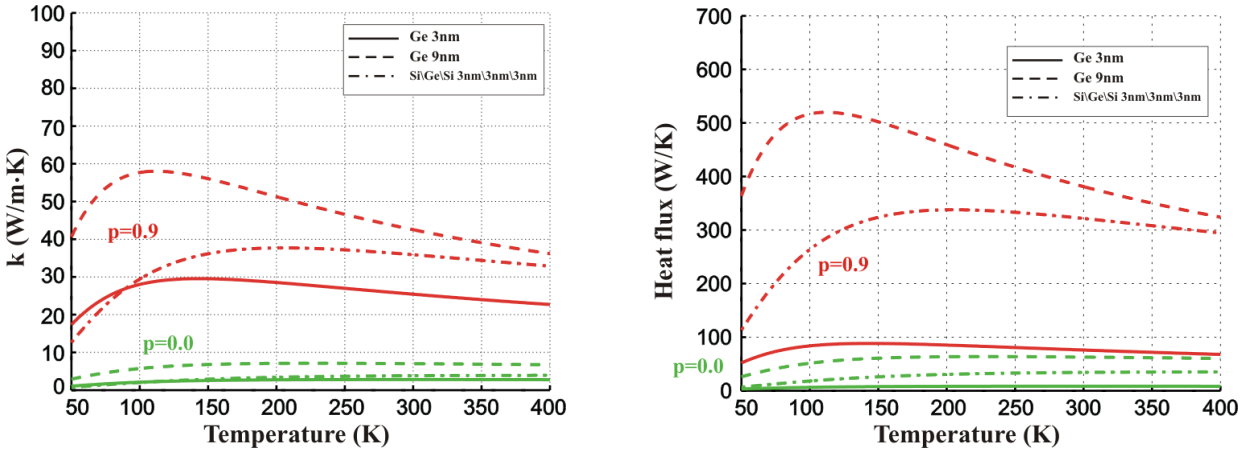


Рис. 2.22. Зависимость теплопроводности от абсолютной температуры для различных значений параметра поверхностного рассеяния p. Штриховыми линиями показаны результаты для FCC модели, сплошными линиями – для VFF модели

На Рис. 2.23 показаны зависимости теплопроводности (а) и теплового потока (б) от абсолютной температуры в плоских слоях германия толщиной 3 нм и 9 нм и гетероструктуре на основе германия (Si\Ge\Si) толщиной 9 нм. Расчёты проводились для двух значений параметра поверхностного рассеяния p=0 и p=0.9. Толщина внутреннего слоя германия в гетероструктуре и толщины кремниевых обкладок равны 3 нм. Теплопроводность гетероструктуры меньше теплопроводности пластины из германия с такой же толщиной 9 нм. А при температурах ниже 100 К даже ниже, чем теплопроводность пластины германия толщиной 3 нм, хотя толщина гетероструктуры в 3 раза больше и в ней есть дополнительные кремниевые слои, проводящие тепло. Такой неожиданный эффект падения теплопроводности связан как рассеянием фононов на внутренних интерфейсах гетероструктуры, так и с образование “общих”

гетероструктурных фононных мод, свойства которых отличаются от свойств фононов в кремниевых или германиевых слоях.

Тепловой поток для гетероструктуры Si\Ge\Si примерно в 1.5-2.0 раза меньше, чем для пластины Ge такой же толщины вне зависимости от значения параметра поверхностного рассеяния *p*. С увеличением температуры разница между этими тепловыми потоками уменьшается из-за постепенного заселения высокоэнергетических высокоскоростных кремний-подобных фононных мод.



а) **б)**

Рис. 2.23. Зависимость а) теплопроводности и б) теплового потока, от абсолютной температуры, для разных значений параметра поверхностного рассеяния p. Гетероструктуры на основе германия.

На Рис. 2.24 изображены зависимости теплопроводности (а) и теплового потока (б) от абсолютной температуры в плоских слоях кремния толщиной 3 нм и 9 нм и гетероструктуре на основе кремния (Ge\Si\Ge) толщиной 9 нм. Расчёты проводились для двух значений параметра поверхностного рассеяния p=0 и p=0.9. Толщина внутреннего слоя кремния в гетероструктуре и толщины германиевых обкладок равны 3 нм.

Теплопроводность гетероструктуры толщиной 9 нм меньше теплопроводности пластин кремния толщиной 9 нм и 3 нм. Это связано с гибридизацией фононных мод в гетероструктурах. Ge - менее скоростной материал, чем Si, и поэтому германиевые обкладки ведут к уменьшению теплопроводности по сравнению с пластиной кремния такой же толщины, но без обкладок.

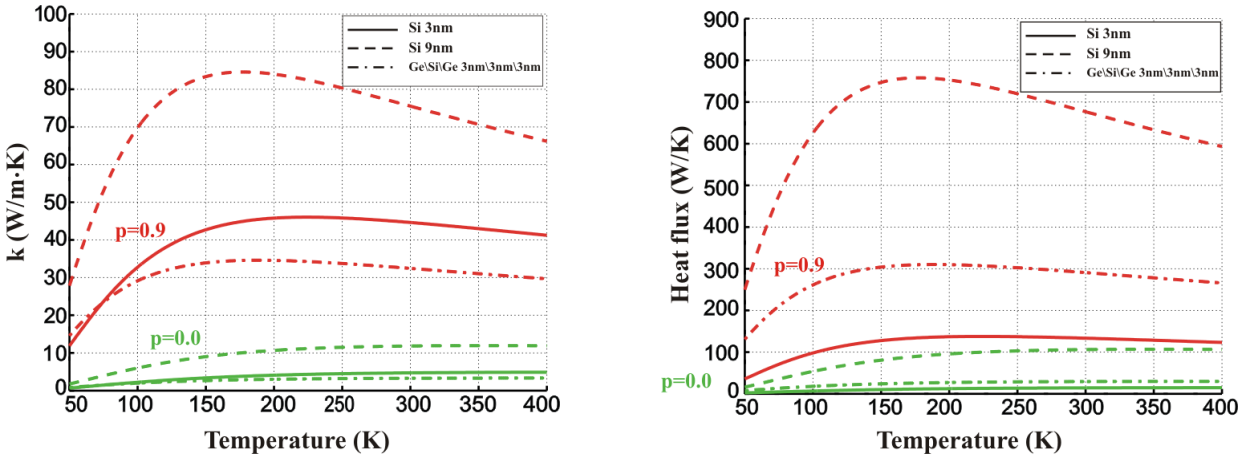
При p=0.9 тепловой поток через гетероструктуру в 2-3 раза меньше, чем через пластину кремния такой же толщины в зависимости от температуры. Эффект падения теплопроводности в гетероструктуре увеличивается с уменьшение p, то есть с усилением рассеяния фононов на интерфейсах.

Тепловые потоки в гетероструктурах на основе кремния и германия меньше, чем тепловые потоки в соответствующих однородных пластинах такой же толщин. Это связано с модификацией фононного спектра гетероструктур, ведущего к уменьшению групповой скорости фононов. Кроме этого в трехслойных гетероструктурах появляются три вида фононных мод, которые по-разному рассеиваются на интерфейсах:

а) Внутренние фононные моды, сосредоточенные во внутреннем канале гетероструктуры;

б) Внешние фононные моды, сосредоточенные в обкладках гетероструктуры;

в) Смешанные (гетероструктурные) фононные моды, распределённые как во внутреннем канале, так и во внешних обкладках.



а) **б)**

Рис. 2.24 Зависимость а) теплопроводности и б) теплового потока, от абсолютной температуры, для разных значений параметра поверхностного рассеяния p. Гетероструктуры на основе кремния.

2.5 Выводы к Главе 2

В главе 2 были исследованы фононные свойства плоских гетероструктур Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge, а также трёхмерных квантово-точечных сверхрешёток из кремния и германия. Было установлено, что

- в гетероструктурах и сверхрешётках возникает сильное расщепление дисперсионных кривых, вызванное пространственным конфайнментом фононов. В результате этого, число фононных ветвей в наноструктурах больше, чем в объемном случае и зависит от толщины наноструктуры.
- в гетероструктурах и сверхрешётках на базе кремния и германия появляется три вида фононных мод: (1) кремний-подобные моды, колебания которых

сосредоточены в кремниевых слоях/квантовых точках; (2) германий-подобные моды, колебания которых сосредоточены в германиевых слоях/германиевой матрице и общие (гетероструктурные) моды, колебания которых происходят и в кремниевом и в германиевом материале.

Также была изучена решёточная теплопроводность плоских гетероструктур Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge. Было установлено, что

- решёточная теплопроводность в гетероструктурах со слоями нанометровой толщины сильно зависит как от толщины слоев, так и от шероховатости их поверхностей. Эта зависимость объясняется сильным влиянием поверхностного рассеяния фононов на теплопроводность в таких гетероструктурах;
- температурные зависимости теплопроводности демонстрируют максимум. Этот максимум объясняется противоборством двух эффектов: (I) эффекта увеличения числа фононных мод, участвующих в переносе тепла, с ростом температуры за счет заселения фононных состояний, который увеличивает теплопроводность и (II) эффекта усиления трёхфононного Umklapp - рассеяния с ростом температуры, которое уменьшает теплопроводность. В зависимости от толщин и материала слоев гетероструктур, а также от интенсивности поверхностного рассеяния фононов, максимум может быть более или менее выраженным и может достигаться при температурах от ~ 70 К до ~ 200 К.
- теплопроводность как Si/Ge/Si, так и Ge/Si/Ge наноструктур с нанометровыми толщинами слоев в 3 – 15 раз меньше, чем теплопроводность объемного кремния при T = 300 К. Этот результат хорошо согласуется с предсказаниями более ранних теоретических работ, в которых фононные моды исследовались в рамках менее точных континуальных или “face-centered-cubic cell” моделей.

3. ФОНОННЫЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГРАФЕНА И ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТ

В этой главе будет проведено исследование фононных свойств однослойного, двухслойного и трехслойного графена, а также графеновых нанолент. В рамках модели полей валентных сил будут получены уравнения движения атомов рассматриваемых наноструктур и будет исследован энергетический спектр фононов. Будут изучены зависимости решёточной теплопроводности графена от температуры, ширины пленки и шероховатости ее границ. Материал, представленный в этой главе, основывается на оригинальных работах автора [9,73,128,129].

3.1 Однослойный графен

Кристаллическая структура графена схематично показана на Рис. 3.1 Атомы графена связаны благодаря sp^2 гибридизации и упорядочены в плоскую гексагональную решётку. Элементарная ячейка показана в виде заштрихованного ромба, построенного на двух базисных векторах $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3,\sqrt{3},0)$ и $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3,-\sqrt{3},0)$, где $a = 1.42\text{A}$ - расстояние между двумя ближайшими атомами. Длина базисного вектора решётки в плоскости слоя**:** $a_1 = a_2 = a\sqrt{3} \approx 2.46\text{A}$. Как видно из рисунка в элементарной ячейке графена находится два атома углерода относящихся к разным подрешёткам. Одна подрешётка смещена относительно другой на величину a.

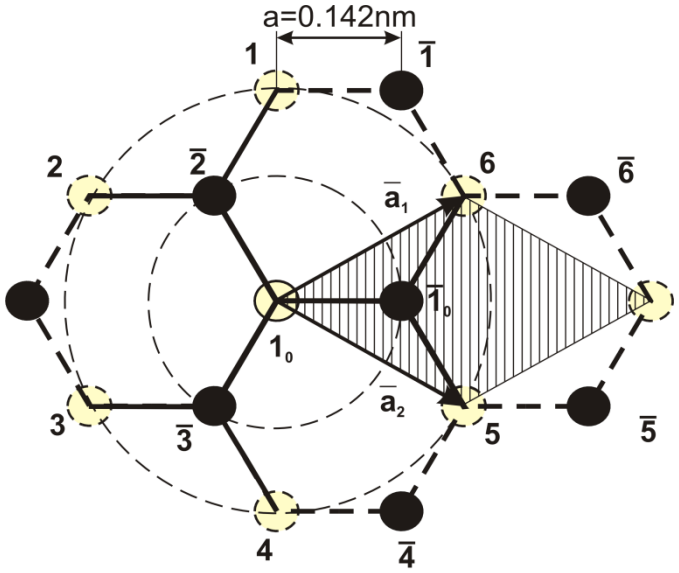


Рис. 3.1. Монослой графена

Как и в случае наноструктур на базе кремния и германия, при расчете фононного спектра графена учитывалось взаимодействие с двумя ближайшими сферами атомов. Атомы первой подрешётки Браве обозначены на Рис. 3.1 белыми кружочками (нештрихованные атомы), атомы второй подрешётки Браве обозначены чёрными кружочками (штрихованные атомы). Атом 1_0, первой подрешётки Браве, окружён тремя атомами $\left(\overline{1}_0, \overline{2}, \overline{3}\right)$ второй подрешётки Браве. Малой пунктирной окружностью радиуса a показана первая сфера взаимодействующих атомов (ближайшие, обозначенные буквой N-nearest, соседи атома 1_0) с координатами:

$$\begin{aligned} \vec{R}(\overline{1}_0;1_0) &= a\left(1,0,0\right) \\ \vec{R}(\overline{2};1_0) &= \frac{a}{2}\left(-1,\sqrt{3},0\right) \\ \vec{R}(\overline{3};1_0) &= \frac{a}{2}\left(-1,-\sqrt{3},0\right) \end{aligned} \tag{3.1}$$

Шесть атомов, принадлежащих второй сфере взаимодействия, находятся на большей пунктирной окружности радиуса $a\sqrt{3}$ (обозначаются буквой F-far). Эти атомы принадлежат той же подрешётки Браве, что и центральный атом 1_0. Они имеют координаты:

$$\begin{aligned} \vec{R}(1;1_0) &= a\left(0,\sqrt{3},0\right) \\ \vec{R}(4;1_0) &= a\left(0,-\sqrt{3},0\right) \\ \\ \vec{R}(2;1_0) &= \frac{a}{2}\left(-3,\sqrt{3},0\right) \\ \vec{R}(5;1_0) &= \frac{a}{2}\left(3,-\sqrt{3},0\right) \\ \\ \vec{R}(3;1_0) &= \frac{a}{2}\left(-3,-\sqrt{3},0\right) \\ \vec{R}(6;1_0) &= \frac{a}{2}\left(3,\sqrt{3},0\right) \end{aligned} \tag{3.2}$$

Аналогичным образом сферы определяются и у атома другой подрешётки, чёрного атома «$\overline{1}_0$». Так как в элементарной ячейке 2 атома 1_0 и $\overline{1}_0$, то система уравнений движения состоит из 6-ти уравнений.

В рамках модели полей валентных сил потенциальная энергия атома в графене может быть записана в виде:

$$V = V^{r} + V^{2r} + V^{\vartheta} + V^{\vartheta\perp} + V^{2,\vartheta\perp} + V^{rr}, \tag{3.3}$$

где V^{r} и V^{2r} - это потенциальная энергия “stretching” взаимодействия с атомами из первой и второй атомной сферы соответственно; V^{ϑ} и $V^{\vartheta\perp}$ - это потенциальная энергия “bending” взаимодействия с атомами первой атомной сферы при их движение в плоскости графена и перпендикулярно ей; $V^{2,\vartheta\perp}$ - это потенциальная энергия “bending” взаимодействия с атомами второй атомной сферы и V^{rr} - это энергия “stretching-stretching” взаимодействия. Потенциальные энергии различных взаимодействий из уравнения (3.3) можно представить в следующем виде:

$$V^{r} = \frac{1}{2}\kappa^{r}\sum_{\bar{i},j}(\delta r_{\bar{i}j})^{2} \tag{3.4}$$

$$V^{2r} = \frac{1}{2}\kappa^{2r}\sum_{i,j}(\delta r_{ij})^{2}, \quad i, j = 1,2,3,4,5,6 \tag{3.5}$$

$$V^{\vartheta} = \frac{a^{2}}{2}\kappa^{\vartheta}\Big(\sum_{j,\bar{i}\neq\bar{k}}(\delta\vartheta_{\bar{i}j\bar{k}})^{2}\Big) \tag{3.6}$$

$$V^{\vartheta\perp} = \frac{\kappa^{\vartheta\perp}}{2}\sum_{j}\Big(\sum_{\bar{i}}u_{z}(\bar{i}) - 3u_{z}(j)\Big)^{2} \tag{3.7}$$

$$V^{2,\vartheta\perp} = \frac{\kappa^{2,\vartheta\perp}}{2}\sum_{j}\Big(\sum_{i}u_{z}(i) - 3u_{z}(j)\Big)^{2} \tag{3.8}$$

$$V^{rr} = \kappa_{rr}\sum_{\bar{i}\neq\bar{k}}\delta r_{\bar{i}j}\delta r_{\bar{k}j} \tag{3.9}$$

В уравнениях (3.4) - (3.9) $\delta r_{\bar{i}j}$ - это удлинение связи между ближайшими атомами $\bar{i}$ и j без изменения угла между связями, $\delta\vartheta_{\bar{i}j\bar{k}}$ - это изменения угла между связями ($j-\bar{i}, j-\bar{k}$), $u_{\alpha}(i)$ и $u_{\beta}(\bar{k})$ - это компоненты векторов смещения атомов i и $\bar{k}$, соответственно.

Рассмотрим каждое из учитываемых взаимодействий более подробно:

3.1.1 Stretching-взаимодействие

Рассмотрим stretching – взаимодействие атома графена со своей первой сферой окружения. Потенциальная энергия stretching - связи V^{r} даётся следующим выражением:

$$V^{r} = \frac{1}{2}\kappa^{r}\sum_{\bar{i},j}(\delta r_{\bar{i}j})^{2} \tag{3.10}$$

Сила, действующая на атом 1_{0}:

$$F_\alpha(1_0) = -\frac{\partial V^r}{\partial u_\alpha(1_0)} \tag{3.11}$$

Сила взаимодействия атомов 1_0 и $\overline{1}_0$ определяем равенством

$$F_\alpha(\overline{1}_0, 1_0) = -\sum_\beta \Phi^r_{\alpha\beta}(\overline{1}_0, 1_0) u_\beta(\overline{1}_0, 1_0) \tag{3.12}$$

где $\Phi^r_{\alpha\beta}(\overline{1}_0, 1_0)$ - силовая константа, находимая из

$$\Phi^r_{\alpha\beta}(\overline{1}_0, 1_0) = -\frac{\partial F_\alpha(\overline{1}_0, 1_0)}{\partial u_\beta(\overline{1}_0)}\Big|_0 = \frac{\partial^2 V^r}{\partial u_\alpha(1_0)\partial u_\beta(\overline{1}_0)}\Big|_0 \tag{3.13}$$

Следовательно, явный вид силовой константы в общей форме:

$$\Phi_{\alpha\beta}(i, j) = \frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(j)\partial u_\beta(i)} = -\frac{\kappa_r r^0_\alpha(ij) r^0_\beta(ij)}{\left(r^0_{ij}\right)^2} \tag{3.14}$$

Принимая, что $j = 1_0$, получаем формулу для нахождения силовых констант stretching-взаимодействия атома 1_0 с атомами первой сферы окружения:

$$\Phi^r_{\alpha\beta}(\overline{i}, 1_0) = -\kappa_r \frac{r^0_\alpha(\overline{i}1_0) r^0_\beta(\overline{i}1_0)}{a^2}, \quad \overline{i} = \overline{1}_0, \overline{2}, \overline{3} \tag{3.15}$$

Получим эти матрицы силовых констант.

Взаимодействие атомов 1_0 и $\overline{1}_0$:

$$\Phi^r_{\alpha\beta}(\overline{1}_0, 1_0) = -\kappa^r \begin{pmatrix} 1,0,0 \\ 0,0,0 \\ 0,0,0 \end{pmatrix}, \quad \vec{r}^{\,0}(\overline{1}_0, 1_0) = a(1,0,0) \tag{3.16}$$

Взаимодействие атомов 1_0 и $\overline{2}$:

$$\Phi^r_{\alpha\beta}(\overline{2}, 1_0) = -\kappa^r \begin{pmatrix} \frac{1}{4}, -\frac{\sqrt{3}}{4}, 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}, \frac{3}{4}, 0 \\ 0, \quad 0, \quad 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{r}^{\,0}(\overline{2}, 1_0) = \frac{a}{2}\left(-1, \sqrt{3}, 0\right) \tag{3.17}$$

Взаимодействие атомов 1_0 и $\overline{3}$:

$$\Phi^{r}_{\alpha\beta}(\bar{3},1_0)=-\kappa^{r}\begin{pmatrix}\frac{1}{4},\frac{\sqrt{3}}{4},0\\ \frac{\sqrt{3}}{4},\frac{3}{4},0\\ 0,\quad 0,\quad 0\end{pmatrix}\quad,\ \vec{r}^{\,0}(\bar{3},1_0)=\frac{a}{2}\left(-1,-\sqrt{3},0\right)\tag{3.18}$$

Рассмотрим теперь взаимодействие черного атома $\bar{1}_0$ со своим ближайшим окружением. Принимая во внимание (3.14) и то, что $j=\bar{1}_0$, получаем формулу для нахождения силовых констант stretching-взаимодействия атома $\bar{1}_0$ с атомами первой сферы окружения:

$$\Phi^{r}_{\alpha\beta}(i,\bar{1}_0)=-\kappa_r\frac{r^0_\alpha(i\bar{1}_0)r^0_\beta(i\bar{1}_0)}{a^2},\quad i=1_0,5,6\tag{3.19}$$

Получим эти матрицы силовых констант.

Согласно Рис. 3.1

$$\begin{aligned}&\vec{r}^{\,0}(1_0,\bar{1}_0)=-\vec{r}^{\,0}(\bar{1}_0,1_0)\\ &\vec{r}^{\,0}(5,\bar{1}_0)=-\vec{r}^{\,0}(\bar{2},1_0)\\ &\vec{r}^{\,0}(6,\bar{1}_0)=-\vec{r}^{\,0}(\bar{3},1_0)\end{aligned}\tag{3.20}$$

Отсюда следует,

$$\begin{aligned}&\Phi^{r}_{\alpha\beta}(1_0,\bar{1}_0)=\Phi^{r}_{\alpha\beta}(\bar{1}_0,1_0)\\ &\Phi^{r}_{\alpha\beta}(5,\bar{1}_0)=\Phi^{r}_{\alpha\beta}(\bar{2},1_0)\\ &\Phi^{r}_{\alpha\beta}(6,\bar{1}_0)=\Phi^{r}_{\alpha\beta}(\bar{3},1_0)\end{aligned}\tag{3.21}$$

Рассмотрим stretching – взаимодействие атома графена со своей второй сферой окружения. Потенциальная энергия stretching - связи V^{2r} даётся следующим выражением:

$$V^{2r}=\frac{1}{2}\kappa^{2r}\sum_{i,j}(\delta r_{ij})^2\tag{3.22}$$

Формулы для силовых констант такие же, как для первой сферы:

$$\Phi^{2r}_{\alpha\beta}(i,1_0)=-\frac{\kappa^{2r}}{3}\frac{r^0_\alpha(i,1_0)r^0_\beta(i,1_0)}{a^2},\quad i=1,2,3,4,5,6\tag{3.23}$$

Получим эти матрицы силовых констант.

Взаимодействие атомов 1 и 4 с 1_0:

$$\Phi^{2r}_{\alpha\beta}(1,1_0)=\Phi^{2r}_{\alpha\beta}(4,1_0)=-\kappa^{2r}\begin{pmatrix}0,0,0\\0,1,0\\0,0,0\end{pmatrix},\quad \vec{r}^{\,0}(1,1_0)=a\left(0,\sqrt{3},0\right);\quad \vec{r}^{\,0}(4,1_0)=a\left(0,-\sqrt{3},0\right)$$

Взаимодействие атомов 2 и 5 с 1_0:

$$\Phi^{2r}_{\alpha\beta}(2,1_0)=\Phi^{2r}_{\alpha\beta}(5,1_0)=-\kappa^{2r}\begin{pmatrix}\frac{3}{4},-\frac{\sqrt{3}}{4},0\\-\frac{\sqrt{3}}{4},\frac{1}{4},0\\0,\quad 0,\quad 0\end{pmatrix},\quad \vec{r}^{\,0}(2,1_0)=\frac{a}{2}\left(-3,\sqrt{3},0\right);\quad \vec{r}^{\,0}(5,1_0)=\frac{a}{2}\left(3,-\sqrt{3},0\right)$$

Взаимодействие атомов 3 и 6 с 1_0:

$$\Phi^{2r}_{\alpha\beta}(3,1_0)=\Phi^{2r}_{\alpha\beta}(6,1_0)=-\kappa^{2r}\begin{pmatrix}\frac{3}{4},\frac{\sqrt{3}}{4},0\\\frac{\sqrt{3}}{4},\frac{1}{4},0\\0,\quad 0,\quad 0\end{pmatrix},\ \vec{r}^{\,0}(3,1_0)=\frac{a}{2}\left(-3,-\sqrt{3},0\right);\ \vec{r}^{\,0}(6,1_0)=\frac{a}{2}\left(3,\sqrt{3},0\right)\quad (3.24)$$

Взаимодействие черного атома $\overline{1}_0$ со своей второй сферой описывается теми же матрицами, что и для атома 1_0:

$$\Phi^{2r}_{\alpha\beta}(\overline{i},\overline{1}_0)=\Phi^{2r}_{\alpha\beta}(i,1_0)\qquad (3.25)$$

3.1.2 Bending-взаимодействие в плоскости графена

Bending-взаимодействие – это трёхчастичечное взаимодействие описывающее изгиб угла. Выразим изменение угла между связями при сохранении длинны связей через смещения всех атомов. Пусть j – атом, в котором сходятся две связи, на концах которых находятся соседние атомы i и k.

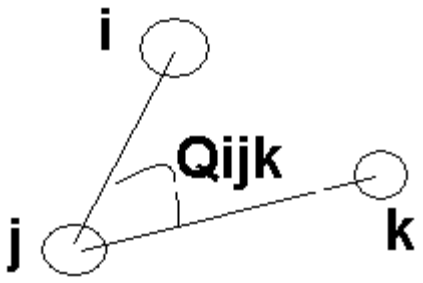


Рис. 3.2. Схема bending-связи.

Запишем формулу для угла между связями ij и kj.

$$\vec{r}_{ij}\vec{r}_{kj} = r_{ij}r_{kj}\cos\vartheta_{ijk} \tag{3.26}$$

$$\cos\vartheta_{ijk} = \frac{\vec{r}_{ij}\vec{r}_{kj}}{r_{ij}r_{kj}} = \frac{\left(r^0\right)^2\cos\vartheta_0 + \vec{r}_{ij}^{\,0}\vec{u}_{kj} + \vec{r}_{kj}^{\,0}\vec{u}_{ij}}{\left(r^0\right)^2 + \vec{r}_{ij}^{\,0}\vec{u}_{ij} + \vec{r}_{kj}^{\,0}\vec{u}_{kj}} \approx \left(\cos\vartheta_0 + \frac{\vec{r}_{ij}^{\,0}\vec{u}_{kj}}{\left(r^0\right)^2} + \frac{\vec{r}_{kj}^{\,0}\vec{u}_{ij}}{\left(r^0\right)^2}\right)\left(1 - \frac{\vec{r}_{ij}^{\,0}\vec{u}_{ij}}{\left(r^0\right)^2} - \frac{\vec{r}_{kj}^{\,0}\vec{u}_{kj}}{\left(r^0\right)^2}\right) \approx$$

$$\approx \cos\vartheta_0 + \frac{\vec{r}_{ij}^{\,0}\vec{u}_{kj}}{\left(r^0\right)^2} + \frac{\vec{r}_{kj}^{\,0}\vec{u}_{ij}}{\left(r^0\right)^2} - \cos\vartheta_0\left(\frac{\vec{r}_{ij}^{\,0}\vec{u}_{ij}}{\left(r^0\right)^2} + \frac{\vec{r}_{kj}^{\,0}\vec{u}_{kj}}{\left(r^0\right)^2}\right) \tag{3.27}$$

В итоге, получаем зависимость косинуса угла, образованного связями, от координат атомов в виде:

$$\cos\vartheta = \cos\vartheta_0 + \frac{\vec{r}_{ij}^{\,0}\vec{u}_{kj}}{\left(r^0\right)^2} + \frac{\vec{r}_{kj}^{\,0}\vec{u}_{ij}}{\left(r^0\right)^2} - \cos\vartheta_0\left(\frac{\vec{r}_{ij}^{\,0}\vec{u}_{ij}}{\left(r^0\right)^2} + \frac{\vec{r}_{kj}^{\,0}\vec{u}_{kj}}{\left(r^0\right)^2}\right)$$

$$\cos\vartheta - \cos\vartheta_0 = \cos(\vartheta_0 + \delta\vartheta) - \cos\vartheta_0 = \cos\vartheta_0\cos\delta\vartheta - \sin\vartheta_0\sin\delta\vartheta - \cos\vartheta_0 =$$

$$= \cos\vartheta_0 - \sin\vartheta_0\delta\vartheta - \cos\vartheta_0 \tag{3.28}$$

$$\cos\vartheta - \cos\vartheta_0 = -\sin\vartheta_0\delta\vartheta = \frac{\vec{r}_{ij}^{\,0}\vec{u}_{kj}}{\left(r^0\right)^2} + \frac{\vec{r}_{kj}^{\,0}\vec{u}_{ij}}{\left(r^0\right)^2} - \cos\vartheta_0\left(\frac{\vec{r}_{ij}^{\,0}\vec{u}_{ij}}{\left(r^0\right)^2} + \frac{\vec{r}_{kj}^{\,0}\vec{u}_{kj}}{\left(r^0\right)^2}\right)$$

$$\delta\vartheta_{ijk} = -\frac{1}{\sin\vartheta_0}\left(\frac{\vec{r}_{ij}^{\,0}\vec{u}_{kj}}{\left(r^0\right)^2} + \frac{\vec{r}_{kj}^{\,0}\vec{u}_{ij}}{\left(r^0\right)^2} - \cos\vartheta_0\left(\frac{\vec{r}_{ij}^{\,0}\vec{u}_{ij}}{\left(r^0\right)^2} + \frac{\vec{r}_{kj}^{\,0}\vec{u}_{kj}}{\left(r^0\right)^2}\right)\right)$$

$$\cos\vartheta_0 = \frac{r_x(\bar{1}_0,1_0)r_x(\bar{2},1_0) + r_y(\bar{1}_0,1_0)r_y(\bar{2},1_0) + r_z(\bar{1}_0,1_0)r_z(\bar{2},1_0)}{\left(r^0\right)^2} =$$

$$= \frac{a^2\left(-\frac{1}{2} + 0 + 0\right)}{a^2} = -\frac{1}{2} \tag{3.29}$$

$$\cos\vartheta_0 = -\frac{1}{2}$$

$$\sin\vartheta_0 = \sqrt{1^2 - \left(\cos\vartheta_0\right)^2} = \sqrt{1^2 - \left(-\frac{1}{2}\right)^2} = \sqrt{1 - \frac{1}{4}} = \sqrt{\frac{3}{4}} = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Углы ϑ_0 между всеми парами связей из общего центра – одинаковы.

$$\delta\vartheta_{ijk} = -\frac{2}{\sqrt{3}}\left(\frac{\vec{r}_{ij}^{\,0}\vec{u}_{kj}}{\left(r^0\right)^2} + \frac{\vec{r}_{kj}^{\,0}\vec{u}_{ij}}{\left(r^0\right)^2} + \frac{1}{2}\left(\frac{\vec{r}_{ij}^{\,0}\vec{u}_{ij}}{\left(r^0\right)^2} + \frac{\vec{r}_{kj}^{\,0}\vec{u}_{kj}}{\left(r^0\right)^2}\right)\right) =$$

$$= -\frac{2}{\sqrt{3}\left(r^0\right)^2}\left(\vec{u}_{ij}\left(\vec{r}_{kj}^{\,0} + \frac{1}{2}\vec{r}_{ij}^{\,0}\right) + \vec{u}_{kj}\left(\vec{r}_{ij}^{\,0} + \frac{1}{2}\vec{r}_{kj}^{\,0}\right)\right) \tag{3.30}$$

$$\frac{\partial \delta\vartheta_{ijk}}{\partial u_\alpha(j)} = -\frac{2}{\sqrt{3}\left(r^0\right)^2}\left(-\left(r_\alpha^0(kj)+\frac{1}{2}r_\alpha^0(ij)\right)-\left(r_\alpha^0(ij)+\frac{1}{2}r_\alpha^0(kj)\right)\right) = \frac{\sqrt{3}}{\left(r^0\right)^2}\left(r_\alpha^0(kj)+r_\alpha^0(ij)\right)$$

$$\frac{\partial \delta\vartheta_{ijk}}{\partial u_\alpha(i)} = -\frac{2}{\sqrt{3}\left(r^0\right)^2}\left(r_\alpha^0(kj)+\frac{1}{2}r_\alpha^0(ij)\right) = -\frac{1}{\sqrt{3}\left(r^0\right)^2}\left(2r_\alpha^0(kj)+r_\alpha^0(ij)\right)$$

$$\frac{\partial \delta\vartheta_{ijk}}{\partial u_\alpha(k)} = -\frac{2}{\sqrt{3}\left(r^0\right)^2}\left(r_\alpha^0(ij)+\frac{1}{2}r_\alpha^0(kj)\right) = -\frac{1}{\sqrt{3}\left(r^0\right)^2}\left(2r_\alpha^0(ij)+r_\alpha^0(kj)\right)$$

Потенциальную энергия bending - связи V^ϑ (3.6) относительно атома 1_0-й можно записать следующим выражением

$$V^\vartheta = \frac{1}{2}\kappa^\vartheta \sum_{\substack{j=1_0 \\ \bar{i}\neq\bar{k}}} \left(r^0\right)^2 (\delta\vartheta_{\bar{i}j\bar{k}})^2 \tag{3.31}$$

где $r^0 = a$;

Потенциальная энергия bending – связи представляет пример трёхчастичного взаимодействия, определяемого координатами $\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{kj}$. Энергия взаимодействия двух частиц (i, j), зависит от положения 3-й частицы (k, j). Найдём силу, действующую на 1_0-й атом со стороны всех остальных:

$$\begin{aligned}
&F_\alpha(j=1_0) = -\frac{\partial V^\vartheta}{\partial u_\alpha(j=1_0)} = -\kappa_\vartheta\left(r^0\right)^2 \sum_{\bar{i}\neq\bar{k}} \delta\vartheta_{\bar{i}1_0\bar{k}} \frac{\partial \delta\vartheta_{\bar{i}1_0\bar{k}}}{\partial u_\alpha(1_0)} = \\
&= -\kappa_\vartheta\left(r^0\right)^2 \sum_{\bar{i}\neq\bar{k}}\left[-\frac{2}{\sqrt{3}\left(r^0\right)^2}\left(\vec{u}_{\bar{i}1_0}\left(\vec{r}^{\,0}_{\bar{k}1_0}+\frac{1}{2}\vec{r}^{\,0}_{\bar{i}1_0}\right)+\vec{u}_{\bar{k}1_0}\left(\vec{r}^{\,0}_{\bar{i}1_0}+\frac{1}{2}\vec{r}^{\,0}_{\bar{k}1_0}\right)\right)\right]\left[\frac{\sqrt{3}}{\left(r^0\right)^2}\left(r_\alpha^0(\bar{k}1_0)+r_\alpha^0(\bar{i}1_0)\right)\right] = \\
&= \frac{2\kappa_\vartheta}{\left(r^0\right)^2}\sum_{\bar{i}\neq\bar{k}}\left[\left(r_\alpha^0(\bar{k}1_0)+r_\alpha^0(\bar{i}1_0)\right)\left(\vec{u}\left(\bar{i}1_0\right)\left(\vec{r}^{\,0}\left(\bar{k}1_0\right)+\frac{1}{2}\vec{r}^{\,0}\left(\bar{i}1_0\right)\right)+\vec{u}\left(\bar{k}1_0\right)\left(\vec{r}^{\,0}\left(\bar{i}1_0\right)+\frac{1}{2}\vec{r}^{\,0}\left(\bar{k}1_0\right)\right)\right)\right]
\end{aligned} \tag{3.32}$$

Извлечём из этого выражения силу, действующую на атом 1_0 со стороны атома $\bar{1}_0$, которая пропорциональна $u(\bar{1}_0,1_0)$ - относительному смещению этих атомов. Для этого в сумме с множителем $u(\bar{i}1_0)$ положим $\bar{i}=\bar{1}_0$, а в сумме с множителем $u(\bar{k}1_0)$ положим $\bar{k}=\bar{1}_0$, получим:

$$F_\alpha(\bar{1}_0,1_0)=\frac{2\kappa_\vartheta}{\left(r^0\right)^2}\sum_{\bar{k}\neq\bar{1}_0}\left[\left(r_\alpha^0(\bar{k}1_0)+r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)\right)\vec{u}\left(\bar{1}_01_0\right)\left(\vec{r}^{\,0}\left(\bar{k}1_0\right)+\frac{1}{2}\vec{r}^{\,0}\left(\bar{1}_01_0\right)\right)\right]+$$

$$+\frac{2\kappa_\vartheta}{\left(r^0\right)^2}\sum_{\bar{i}\neq\bar{1}_0}\left[\left(r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)+r_\alpha^0(\bar{i}1_0)\right)\vec{u}\left(\bar{1}_01_0\right)\left(\vec{r}^{\,0}\left(\bar{i}1_0\right)+\frac{1}{2}\vec{r}^{\,0}\left(\bar{1}_01_0\right)\right)\right]=$$

$$=\frac{2\kappa_\vartheta}{\left(r^0\right)^2}\left(\begin{array}{l}\displaystyle\sum_{\bar{k}\neq\bar{1}_0}\left[\left(r_\alpha^0(\bar{k}1_0)+r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)\right)\left(\vec{r}^{\,0}\left(\bar{k}1_0\right)+\frac{1}{2}\vec{r}^{\,0}\left(\bar{1}_01_0\right)\right)\right]+\\ \displaystyle+\sum_{\bar{i}\neq\bar{1}_0}\left[\left(r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)+r_\alpha^0(\bar{i}1_0)\right)\left(\vec{r}^{\,0}\left(\bar{i}1_0\right)+\frac{1}{2}\vec{r}^{\,0}\left(\bar{1}_01_0\right)\right)\right]\end{array}\right)\vec{u}\left(\bar{1}_01_0\right)= \qquad (3.33)$$

$$=\frac{4\kappa_\vartheta}{\left(r^0\right)^2}\left(\sum_{\bar{k}\neq\bar{1}_0}\left[\left(r_\alpha^0(\bar{k}1_0)+r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)\right)\left(\vec{r}^{\,0}\left(\bar{k}1_0\right)+\frac{1}{2}\vec{r}^{\,0}\left(\bar{1}_01_0\right)\right)\right]\right)\vec{u}\left(\bar{1}_01_0\right)=$$

$$=\sum_\beta\left(\frac{4\kappa_\vartheta}{\left(r^0\right)^2}\left(\sum_{\bar{k}\neq\bar{1}_0}\left[\left(r_\alpha^0(\bar{k}1_0)+r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)\right)\left(r_\beta^0\left(\bar{k}1_0\right)+\frac{1}{2}r_\beta^0\left(\bar{1}_01_0\right)\right)\right]\right)u_\beta\left(\bar{1}_01_0\right)\right)$$

Записав силу взаимодействия атомов $1_0\bar{1}_0$ как:

$$F_\alpha(\bar{1}_0,1_0)\equiv-\sum_\beta\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{\vartheta}(\bar{1}_0,1_0)u_\beta(\bar{1}_01_0) \qquad (3.34)$$

Находим:

$$\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{\vartheta}(\bar{1}_0,1_0)=-\frac{4\kappa_\vartheta}{\left(r^0\right)^2}\sum_{\bar{k}\neq\bar{1}_0}\left[\left(r_\alpha^0(\bar{k}1_0)+r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)\right)\left(r_\beta^0\left(\bar{k}1_0\right)+\frac{1}{2}r_\beta^0\left(\bar{1}_01_0\right)\right)\right]=$$

$$=-\frac{4\kappa_\vartheta}{\left(r^0\right)^2}\sum_{\bar{k}\neq\bar{1}_0}\left[r_\alpha^0(\bar{k}1_0)\left(r_\beta^0\left(\bar{k}1_0\right)+\frac{1}{2}r_\beta^0\left(\bar{1}_01_0\right)\right)+r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)\left(r_\beta^0\left(\bar{k}1_0\right)+\frac{1}{2}r_\beta^0\left(\bar{1}_01_0\right)\right)\right]=$$

$$=-\frac{4\kappa_\vartheta}{\left(r^0\right)^2}\sum_{\bar{k}\neq\bar{1}_0}\left[r_\alpha^0(\bar{k}1_0)r_\beta^0\left(\bar{k}1_0\right)+r_\alpha^0(\bar{k}1_0)\frac{1}{2}r_\beta^0\left(\bar{1}_01_0\right)+r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)r_\beta^0\left(\bar{k}1_0\right)+r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)\frac{1}{2}r_\beta^0\left(\bar{1}_01_0\right)\right]= \qquad (3.35)$$

$$=-\frac{4\kappa_\vartheta}{\left(r^0\right)^2}\left(\sum_{\bar{k}\neq\bar{1}_0}r_\alpha^0(\bar{k}1_0)r_\beta^0\left(\bar{k}1_0\right)+\frac{1}{2}r_\beta^0\left(\bar{1}_01_0\right)\sum_{\bar{k}\neq\bar{1}_0}r_\alpha^0(\bar{k}1_0)+r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)\sum_{\bar{k}\neq\bar{1}_0}r_\beta^0\left(\bar{k}1_0\right)+\frac{1}{2}\sum_{\bar{k}\neq\bar{1}_0}r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)r_\beta^0\left(\bar{1}_01_0\right)\right)$$

Учитывая, что

$$\left\langle\begin{array}{l}\displaystyle\sum_{\bar{k}=\bar{1}_0,\bar{2},\bar{3}}r_\alpha^0(\bar{k}1_0)=0\\ \Rightarrow\\ \displaystyle\sum_{\bar{k}\neq\bar{1}_0}r_\alpha^0(\bar{k}1_0)=-r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)\end{array}\right\rangle \qquad (3.36)$$

получим

$$\tilde{\Phi}^{\vartheta}_{\alpha\beta}(\bar{1}_0,1_0)=-\frac{4\kappa_{\vartheta}}{\left(r^0\right)^2}\left(\sum_{\bar{k}\neq\bar{1}_0}r^0_{\alpha}(\bar{k}1_0)r^0_{\beta}\left(\bar{k}1_0\right)-\frac{1}{2}r^0_{\beta}\left(\bar{1}_01_0\right)r^0_{\alpha}(\bar{1}_01_0)-r^0_{\alpha}(\bar{1}_01_0)r^0_{\beta}(\bar{1}_01_0)+r^0_{\alpha}(\bar{1}_01_0)r^0_{\beta}\left(\bar{1}_01_0\right)\right)=$$
$$=\frac{4\kappa_{\vartheta}}{\left(r^0\right)^2}\left(\frac{1}{2}r^0_{\beta}\left(\bar{1}_01_0\right)r^0_{\alpha}(\bar{1}_01_0)-\sum_{\bar{k}\neq\bar{1}_0}r^0_{\alpha}(\bar{k}1_0)r^0_{\beta}\left(\bar{k}1_0\right)\right) \qquad (3.37)$$

где $\tilde{\Phi}^{\vartheta}_{\alpha\beta}(ij)$ - константа взаимодействия двух атомов, для трёхчастичного потенциала, $\bar{k}=\bar{2},\bar{3}$

Силовые константы для других узлов первой сферы вычисляются по этой же формуле с заменой $\bar{1}_0\to\bar{i}=\bar{2},\bar{3}$ в первом слагаемом и суммированием по $\bar{k}\neq\bar{i}$ во втором.

Так рассчитываются все 3 матрицы $\tilde{\Phi}^{\vartheta}_{\alpha\beta}(\bar{i},1_0)$.

$$\tilde{\Phi}^{\vartheta}_{\alpha\beta}(\bar{i},1_0)=\frac{2\kappa_{\vartheta}}{\left(r^0\right)^2}\left[r^0_{\alpha}(\bar{i}1_0)r^0_{\beta}\left(\bar{i}1_0\right)-2\sum_{\bar{k}\neq\bar{i}}r^0_{\alpha}(\bar{k}1_0)r^0_{\beta}\left(\bar{k}1_0\right)\right] \qquad (3.38)$$

Заметим, что bending – связи силовые константы, аналогично stretching - связи, составлены из произведений компонент вектора, т.е. имеют вид $x_{\alpha}x_{\beta}$, поэтому динамические матрицы также эрмитовы.

Из полученной формулы для силовой константы bending - взаимодействия видно, что она состоит из произведений компонент одних и тех же векторов, как и в случае stretching - взаимодействия, поэтому все свойства силовых констант сохраняются:

1) Перестановочность;

2) Инвариантность по отношению к операции «сопряжения» $\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(\bar{i},1_0)=\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(ii,\bar{1}_0)$;

где атомы ii и $\bar{i}$ имеют противоположные радиус - векторы относительно атома $\bar{1}_0$ и 1_0 соответственно.

Принимая во внимание, что $r^0=a$, можно общую формулу переписать в виде

$$\tilde{\Phi}^{\vartheta}_{\alpha\beta}(\bar{i},1_0)=\frac{2\kappa_{\vartheta}}{\left(a\right)^2}\left[r^0_{\alpha}(\bar{i}1_0)r^0_{\beta}\left(\bar{i}1_0\right)-2\sum_{\bar{k}\neq\bar{i}}r^0_{\alpha}(\bar{k}1_0)r^0_{\beta}\left(\bar{k}1_0\right)\right] \qquad (3.39)$$

Вычислим матрицы силовых констант.

Взаимодействие атомов 1_0 и $\bar{1}_0$ описывается матрицей $\tilde{\Phi}^{\vartheta}_{\alpha\beta}(\bar{1}_0,1_0)$:

$$\tilde{\Phi}^{\vartheta}_{\alpha\beta}(\bar{1}_0,1_0)=-\kappa^{\vartheta}\begin{pmatrix}0,0,0\\0,6,0\\0,0,0\end{pmatrix}\quad,\ \vec{r}^{\,0}(\bar{1}_0,1_0)=a(1,0,0)$$

Взаимодействие атомов 1_0 и $\overline{2}$ описывается матрицей $\Phi^{\vartheta}_{\alpha\beta}(\overline{2},1_0)$:

$$\Phi^{\vartheta}_{\alpha\beta}(\overline{2},1_0) = -\kappa^{\vartheta}\begin{pmatrix} \frac{9}{2}, \frac{3\sqrt{3}}{2}, 0 \\ \frac{3\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2}, 0 \\ 0, \quad 0 \quad , 0 \end{pmatrix} \qquad , \vec{r}^{\,0}(\overline{2},1_0) = \frac{a}{2}\left(-1, \sqrt{3}, 0\right)$$

Взаимодействие атомов 1_0 и $\overline{3}$ описывается матрицей $\Phi^{\vartheta}_{\alpha\beta}(\overline{3},1_0)$:

$$\Phi^{\vartheta}_{\alpha\beta}(\overline{3},1_0) = -\kappa^{\vartheta}\begin{pmatrix} \frac{9}{2}, -\frac{3\sqrt{3}}{2}, 0 \\ -\frac{3\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2}, 0 \\ 0, \quad 0 \quad , 0 \end{pmatrix} \qquad , \vec{r}^{\,0}(\overline{3},1_0) = \frac{a}{2}\left(-1, -\sqrt{3}, 0\right) \tag{3.40}$$

В силу свойства сопряжения, силовые матрицы взаимодействий чёрного атома $\overline{1}_0$ с белыми атомами i такие же как выше написанные, но показатели экспонент имеют противоположные знаки.

$$\begin{aligned} &\Phi^{\vartheta}_{\alpha\beta}(1_0, \overline{1}_0) = \Phi^{\vartheta}_{\alpha\beta}(\overline{1}_0, 1_0) \\ &\Phi^{\vartheta}_{\alpha\beta}(5, \overline{1}_0) = \Phi^{\vartheta}_{\alpha\beta}(\overline{2}, 1_0) \\ &\Phi^{\vartheta}_{\alpha\beta}(6, \overline{1}_0) = \Phi^{\vartheta}_{\alpha\beta}(\overline{3}, 1_0) \end{aligned} \tag{3.41}$$

3.1.3 Перпендикулярное Bending-взаимодействие

Потенциальная энергия перпендикулярной bending - связи $V^{\vartheta\perp}$ первой сферы взаимодействия даётся следующим выражением

$$V^{\vartheta\perp} = \frac{\kappa^{\vartheta\perp}}{2}\sum_j \left(\sum_{\overline{i}} u_z(\overline{i}) - 3u_z(j) \right)^2 \tag{3.42}$$

Найдём силу, действующую на 1_0-й атом со стороны всех остальных.

Пусть $j = 1_0$

$$F_\alpha(j=1_0)=-\frac{\partial V^{b\perp}}{\partial u_\alpha(j=1_0)}=-\frac{\partial\left(\frac{\kappa^{\vartheta\perp}}{2}\left(\sum_{\bar{i}}u_z(\bar{i})-3u_z(1_0)\right)^2\right)}{\partial u_\alpha(1_0)}=$$

$$=-\frac{\kappa^{\vartheta\perp}}{2}2\left(\sum_{\bar{i}}u_z(\bar{i})-3u_z(1_0)\right)\frac{\partial\left(\sum_{\bar{i}}u_z(\bar{i})-3u_z(1_0)\right)}{\partial u_\alpha(1_0)}=$$

$$=-\kappa^{\vartheta\perp}\left(\sum_{\bar{i}}u_z(\bar{i})-3u_z(1_0)\right)\frac{\partial\left(-3u_z(1_0)\right)}{\partial u_\alpha(1_0)}=3\kappa^{\vartheta\perp}\left(\sum_{\bar{i}}u_z(\bar{i})-3u_z(1_0)\right)\frac{\partial\left(u_z(1_0)\right)}{\partial u_\alpha(1_0)}= \quad (3.43)$$

$$=3\kappa^{\vartheta\perp}\left(\sum_{\bar{i}}u_z(\bar{i})-3u_z(1_0)\right)\delta_{\alpha z}=3\kappa^{\vartheta\perp}\left(\sum_{\bar{i}}\left(u_z(\bar{i})-u_z(1_0)\right)\right)\delta_{\alpha z}=$$

$$=3\kappa^{\vartheta\perp}\left(\sum_{\bar{i}}u_z(\bar{i},1_0)\right)\delta_{\alpha z}$$

где $\bar{i}=\bar{1}_0,\bar{2},\bar{3}$.

Извлечём из этого выражения силу, действующую на атом 1_0 со стороны атома $\bar{1}_0$, которая пропорциональна $u(\bar{1}_0,1_0)$ - относительному смещению этих атомов. Для этого в сумме с множителем $u(\bar{i},1_0)$ положим $\bar{i}=\bar{1}_0$, получим:

$$F_\alpha(\bar{1}_0,1_0)=3\kappa^{\vartheta\perp}u_z(\bar{1}_0,1_0)\delta_{\alpha z} \quad (3.44)$$

Записав силу взаимодействия атомов $1_0\bar{1}_0$ как:

$$F_\alpha(\bar{1}_0,1_0)\equiv-\sum_\beta\tilde{\Phi}^{\vartheta\perp}_{\alpha\beta}(\bar{1}_0,1_0)u_\beta(\bar{1}_01_0) \quad (3.45)$$

Находим:

$$\tilde{\Phi}^{\vartheta\perp}_{\alpha\beta}(\bar{1}_0,1_0)=-3\kappa^{\vartheta\perp}\delta_{\alpha z}\delta_{\beta z} \quad (3.46)$$

В общем виде

$$\tilde{\Phi}^{\vartheta\perp}_{\alpha\beta}(\bar{i},1_0)=-3\kappa^{\vartheta\perp}\delta_{\alpha z}\delta_{\beta z} \quad (3.47)$$

$$\tilde{\Phi}^{\vartheta\perp}_{\alpha\beta}(\bar{i},1_0)=-\kappa^{\vartheta\perp}\begin{pmatrix}0,0,0\\0,0,0\\0,0,3\end{pmatrix}$$

$$\vec{r}(\bar{1},1_0)=a(1,0,0);$$

$$\vec{r}(\bar{2},1_0)=\frac{a}{2}(-1,\sqrt{3},0); \quad (3.48)$$

$$\vec{r}(\bar{3},1_0)=\frac{a}{2}(-1,-\sqrt{3},0);$$

Для всех $\bar{i} = \bar{1}_0, \bar{2}, \bar{3}$ матрицы одинаковые.

Для другой подрешётки атомов в силу сопряжения

$$\begin{aligned}
&\Phi^{\vartheta}_{\alpha\beta}(1_0, \bar{1}_0) = \Phi^{\vartheta}_{\alpha\beta}(\bar{1}_0, 1_0) \\
&\Phi^{\vartheta}_{\alpha\beta}(5, \bar{1}_0) = \Phi^{\vartheta}_{\alpha\beta}(\bar{2}, 1_0) \\
&\Phi^{\vartheta}_{\alpha\beta}(6, \bar{1}_0) = \Phi^{\vartheta}_{\alpha\beta}(\bar{3}, 1_0)
\end{aligned} \tag{3.49}$$

Найдём силовые матрицы второй сферы взаимодействия. Потенциальная энергия перпендикулярной bending - связи $V^{2,\vartheta\perp}$ второй сферы взаимодействия даётся следующим выражением:

$$V^{2,\vartheta\perp} = \frac{\kappa^{2,\vartheta\perp}}{2} \sum_j \left(\sum_i u_z(i) - 3u_z(j) \right)^2 \tag{3.50}$$

Найдём силу, действующую на 1_0 - й атом со стороны всех остальных.

Пусть $j = 1_0$

$$\begin{aligned}
&F_\alpha(j = 1_0) = -\frac{\partial V^{2,\vartheta\perp}}{\partial u_\alpha(j = 1_0)} = -\frac{\partial \left(\frac{\kappa^{2,\vartheta\perp}}{2} \left(\sum_i u_z(i) - 3u_z(1_0) \right)^2 \right)}{\partial u_\alpha(1_0)} = \\
&= -\frac{\kappa^{2,\vartheta\perp}}{2} 2 \left(\sum_i u_z(i) - 3u_z(1_0) \right) \frac{\partial \left(\sum_i u_z(i) - 3u_z(1_0) \right)}{\partial u_\alpha(1_0)} = \\
&= -\kappa^{2,\vartheta\perp} \left(\sum_i u_z(i) - 3u_z(1_0) \right) \frac{\partial \left(-3u_z(1_0) \right)}{\partial u_\alpha(1_0)} = 3\kappa^{2,\vartheta\perp} \left(\sum_i u_z(i) - 3u_z(1_0) \right) \frac{\partial \left(u_z(1_0) \right)}{\partial u_\alpha(1_0)} = \\
&= 3\kappa^{2,\vartheta\perp} \left(\sum_i u_z(i) - 3u_z(1_0) \right) \delta_{\alpha z} = 3\kappa^{2,\vartheta\perp} \left(\sum_i u_z(i) - 6u_z(1_0) + 3u_z(1_0) \right) \delta_{\alpha z} = \\
&= 3\kappa^{2,\vartheta\perp} \left(3u_z(1_0) + \sum_i \left(u_z(i) - u_z(1_0) \right) \right) \delta_{\alpha z} = \\
&= 3\kappa^{2,\vartheta\perp} \left(3u_z(1_0) + \sum_i u_z(i, 1_0) \right) \delta_{\alpha z}
\end{aligned} \tag{3.51}$$

где $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$.

Извлечём из этого выражения силу, действующую на атом 1_0 со стороны атома 1, которая пропорциональна $u(1, 1_0)$ - относительному смещению этих атомов. Для этого в сумме с множителем $u(i, 1_0)$ положим $i = 1$, получим:

$$F_\alpha(1, 1_0) = 3\kappa^{2,\vartheta\perp} u_z(1, 1_0) \delta_{\alpha z} \tag{3.52}$$

Записав силу взаимодействия атомов $1_0 1$ как:

$$F_\alpha(1,1_0) \equiv -\sum_\beta \tilde{\Phi}^{2,\vartheta\perp}_{\alpha\beta}(1,1_0) u_\beta(1,1_0) \tag{3.53}$$

Находим:

$$\tilde{\Phi}^{2,\vartheta\perp}_{\alpha\beta}(1,1_0) = -3\kappa^{2,\vartheta\perp}\delta_{\alpha z}\delta_{\beta z} \tag{3.54}$$

В общем виде

$$\tilde{\Phi}^{2,\vartheta\perp}_{\alpha\beta}(i,1_0) = -3\kappa^{2,\vartheta\perp}\delta_{\alpha z}\delta_{\beta z} \tag{3.55}$$

Матрица такая же как и в предыдущем случае, но экспоненты другие: $e^{i\vec{q}\vec{r}(i,1_0)}$

$$\tilde{\Phi}^{2,\vartheta\perp}_{\alpha\beta}(i,1_0) = -\kappa^{2,\vartheta\perp}\begin{pmatrix} 0,0,0 \\ 0,0,0 \\ 0,0,3 \end{pmatrix} \tag{3.56}$$

$$\begin{aligned} &\vec{r}^{\,0}(1,1_0) = a\left(0,\sqrt{3},0\right); \quad \vec{r}^{\,0}(4,1_0) = a\left(0,-\sqrt{3},0\right) \\ &\vec{r}^{\,0}(2,1_0) = \frac{a}{2}\left(-3,\sqrt{3},0\right); \quad \vec{r}^{\,0}(5,1_0) = \frac{a}{2}\left(3,-\sqrt{3},0\right) \\ &\vec{r}^{\,0}(3,1_0) = \frac{a}{2}\left(-3,-\sqrt{3},0\right); \quad \vec{r}^{\,0}(6,1_0) = \frac{a}{2}\left(3,\sqrt{3},0\right) \end{aligned} \tag{3.57}$$

Для всех $i = 1,2,3,4,5,6$ матрицы одинаковые.

Взаимодействие черного атома $\overline{1}_0$ со своей второй сферой описывается теми же матрицами, что и для атома 1_0:

$$\Phi^{2,\vartheta\perp}_{\alpha\beta}(\overline{i}\,,\overline{1}_0) = \Phi^{2,\vartheta\perp}_{\alpha\beta}(i,1_0) \tag{3.58}$$

3.1.4 Stretching – stretching - взаимодействие

Потенциальная энергия stretching - stretching - связи V^{rr} первой сферы взаимодействия даётся следующим выражением

$$V^{rr} = \kappa_{rr}\sum_{\overline{i}\neq\overline{k}} \delta r_{\overline{i}\overline{j}}\delta r_{\overline{k}\overline{j}} \tag{3.59}$$

Найдём силу, действующую на 1_0-й атом со стороны всех остальных.

Пусть $j = 1_0$. Найдём свёрнутую трёхчастичную силовую константу и вычисляем силу:

$$F_\alpha(j) = -\frac{\partial V^{rr}}{\partial u_\alpha(j)};$$

$$F_\alpha(j=1_0)=-\kappa_{rr}\sum_{\bar{k}\neq\bar{i}}(\delta r_{\bar{i}1_0}\frac{\partial\delta r_{\bar{k}1_0}}{\partial u_\alpha(1_0)}+\delta r_{\bar{k}1_0}\frac{\partial\delta r_{\bar{i}1_0}}{\partial u_\alpha(1_0)})=\frac{\kappa_{rr}}{r^0}\sum_{\bar{k}\neq\bar{i}}(\delta r_{\bar{i}1_0}r_\alpha^0(\bar{k}1_0)+\delta r_{\bar{k}1_0}r_\alpha^0(\bar{i}1_0))=$$
$$=\frac{\kappa_{rr}}{r^0}\left[\sum_{\bar{k}\neq\bar{i}}\delta r_{\bar{i}1_0}r_\alpha^0(\bar{k}1_0)+\sum_{\bar{k}\neq\bar{i}}\delta r_{\bar{k}1_0}r_\alpha^0(\bar{i}1_0)\right]=\frac{\kappa_{rr}}{r^0}\left[\sum_{\bar{k}\neq\bar{i}}\frac{\vec{r}^{\,0}_{\bar{i}1_0}\vec{u}_{\bar{i}1_0}}{r^0}r_\alpha^0(\bar{k}1_0)+\sum_{\bar{k}\neq\bar{i}}\frac{\vec{r}^{\,0}_{\bar{k}1_0}\vec{u}_{\bar{k}1_0}}{r^0}r_\alpha^0(\bar{i}1_0)\right] \quad (3.60)$$

Силу, действующую на атом 1_0 со стороны атома $\bar{1}_0$ получим как коэффициент при $\vec{u}(\bar{1}_0,1_0)$. В первом слагаемом $\bar{i}$ заменяется на $\bar{1}_0$, а во втором $\bar{k}$:

$$F_\alpha(\bar{1}_0,1_0)=\frac{\kappa_{rr}}{\left(r^0\right)^2}\left[\sum_{\substack{\bar{k}\neq\bar{1}_0\\ \bar{k}=\bar{2},\bar{3}}}\left(\vec{r}^{\,0}_{\bar{1}_01_0}\vec{u}_{\bar{1}_01_0}\right)r_\alpha^0(\bar{k}1_0)+\sum_{\substack{\bar{i}\neq\bar{1}_0\\ \bar{i}=\bar{2},\bar{3}}}\left(\vec{r}^{\,0}_{\bar{1}_01_0}\vec{u}_{\bar{1}_01_0}\right)r_\alpha^0(\bar{i}1_0)\right]=$$
$$=\frac{2\kappa_{rr}}{\left(r^0\right)^2}\left[\sum_{\substack{\bar{i}\neq\bar{1}_0\\ \bar{i}=\bar{2},\bar{3}}}\left(\vec{r}^{\,0}_{\bar{1}_01_0}\vec{u}_{\bar{1}_01_0}\right)r_\alpha^0(\bar{i}1_0)\right]= \quad (3.61)$$
$$=\frac{2\kappa_{rr}}{\left(r^0\right)^2}\left[\sum_{\substack{\bar{i}\neq\bar{1}_0\\ \bar{i}=\bar{2},\bar{3}}}r_\alpha^0(\bar{i}1_0)\right]\left(\vec{r}^{\,0}_{\bar{1}_01_0}\vec{u}_{\bar{1}_01_0}\right)$$

Исходя из Рис. 3.1 и из формулы (3.1) получаем, что сумма векторов проведённых от центрального атома 1_0 к ближайшим соседним атомам первой сферы равна нулю.

$$\left\langle\begin{array}{l}\sum\limits_{\bar{k}=\bar{1}_0,\bar{2},\bar{3}}r_\alpha^0(\bar{k}1_0)=0\\ \Rightarrow\\ \sum\limits_{\substack{\bar{k}\neq\bar{1}_0\\ \bar{k}=\bar{2},\bar{3}}}r_\alpha^0(\bar{k}1_0)=-r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)\end{array}\right\rangle$$

Подставляя вместо $\sum\limits_{\substack{\bar{i}\neq\bar{1}_0\\ \bar{i}=\bar{2},\bar{3}}}r_\alpha^0(\bar{i}1_0)$ выражение $-r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)$ в (3.61) получим

$$F_\alpha(\bar{1}_0,1_0)=\left[-\frac{2\kappa_{rr}r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)}{\left(r^0\right)^2}\right]\sum_\beta\left(r_\beta^0(\bar{1}_01_0)u_\beta(\bar{1}_01_0)\right)=-\sum_\beta\left(\left[\frac{2\kappa_{rr}r_\alpha^0(\bar{1}_01_0)r_\beta^0(\bar{1}_01_0)}{\left(r^0\right)^2}\right]u_\beta(\bar{1}_01_0)\right) \quad (3.62)$$

Записав силу взаимодействия атомов $1_0\bar{1}_0$ как:

$$F_\alpha(\bar{1}_0,1_0)\equiv-\sum_\beta\tilde{\Phi}^{rrN}_{\alpha\beta}(\bar{1}_0,1_0)u_\beta(\bar{1}_01_0) \quad (3.63)$$

Находим свёрнутую матрицу $\tilde{\Phi}^{rrN}_{\alpha\beta}(\bar{1}_0,1_0)$:

$$\tilde{\Phi}^{rrN}_{\alpha\beta}(\bar{1}_0,1_0)=2\kappa_{rr}\frac{r^0_\alpha(\bar{1}_0,1_0)\vec{r}^{\,0}_\beta(\bar{1}_0,1_0)}{\left(r^0\right)^2} \tag{3.64}$$

В общем виде силовая матрица stretching-stretching – взаимодействия белых атомов со своей первой сферой записывается в виде

$$\tilde{\Phi}^{rrN}_{\alpha\beta}(\bar{i},1_0)=2\kappa_{rr}\frac{r^0_\alpha(\bar{i},1_0)\vec{r}^{\,0}_\beta(\bar{i},1_0)}{\left(r^0\right)^2} \tag{3.65}$$

где $\bar{i}=\bar{1}_0,\bar{2},\bar{3}$

По формуле (3.65) вычисляются все силовые матрицы для первой части системы уравнений, а после «сопряжения» для второй части по формуле:

$$\tilde{\Phi}^{rrN}_{\alpha\beta}(i,\bar{1}_0)=2\kappa_{rr}\frac{r^0_\alpha(i,\bar{1}_0)r^0_\beta(i,\bar{1}_0)}{\left(r^0\right)^2} \tag{3.66}$$

где $i=1_0,5,6$

Формула (3.66) даёт все силовые матрицы stretching – stretching – взаимодействия чёрных атомов со своей первой сферой взаимодействия.

Согласно Рис. 3.1

$$\begin{aligned}\vec{r}^{\,0}(1_0,\bar{1}_0)&=-\vec{r}^{\,0}(\bar{1}_0,1_0)\\ \vec{r}^{\,0}(5,\bar{1}_0)&=-\vec{r}^{\,0}(\bar{2},1_0)\\ \vec{r}^{\,0}(6,\bar{1}_0)&=-\vec{r}^{\,0}(\bar{3},1_0)\end{aligned} \tag{3.67}$$

Отсюда следует,

$$\begin{aligned}\Phi^{rrN}_{\alpha\beta}(1_0,\bar{1}_0)&=\Phi^{rrN}_{\alpha\beta}(\bar{1}_0,1_0)\\ \Phi^{rrN}_{\alpha\beta}(5,\bar{1}_0)&=\Phi^{rrN}_{\alpha\beta}(\bar{2},1_0)\\ \Phi^{rrN}_{\alpha\beta}(6,\bar{1}_0)&=\Phi^{rrN}_{\alpha\beta}(\bar{3},1_0)\end{aligned} \tag{3.68}$$

Stretching – stretching потенциальная энергия включает ещё одно взаимодействие, описываемое константой κ_{rr}.

$$V^{rr}=\kappa_{rr}\sum_{i\neq k}\delta r_{i\bar{j}}\delta r_{\bar{j}k} \tag{3.69}$$

Рассмотрим взаимодействие атомов 1_0 и 5 описываемое силовой матрицей $\Phi^{rr}_{\alpha\beta}(5,1_0)$. Взаимодействие 1_0-го атома с атомами этой же подрешётки Браве: 1, 2, 3, 4, 5, 6 также включено в трёхчастичное stretching – stretching взаимодействие. Для силы взаимодействия между атомами 1_0 и 5 можно записать

$$F_\alpha(5,1_0) \sim u_\alpha(51_0) \tag{3.70}$$

В stretching-stretching взаимодействии можно получить член $\sim u_\alpha(51_0)$ притом, что 1_0 и 5 взаимодействуют через $\bar{1}_0$. Для этого надо рассмотреть $V^{rr}(\bar{1}_0)$.

$$V^{rr}(\bar{1}_0) = \kappa_{rr} \sum_{i \neq k} \delta r_{i\bar{1}_0} \delta r_{\bar{1}_0 k} \tag{3.71}$$

Раскрывая (3.71) получим

$$V^{rr}(\bar{1}_0) = \frac{\kappa_{rr}}{\left(r^0\right)^2} \sum_{\substack{i,k \\ \alpha,\beta}} r_\alpha^0(i\bar{1}_0) r_\beta^0(\bar{1}_0 k) u_\alpha(i\bar{1}_0) u_\beta(\bar{1}_0 k) \tag{3.72}$$

Возьмём $i = 5, k = 1_0$ (обратный порядок даёт ту же цепочку атомов)

$$V^{rr}(5(\bar{1}_0)1_0) = \kappa_{rr} \delta r_{5\bar{1}_0} \delta r_{\bar{1}_0 1_0} \tag{3.73}$$

Сила, действующая на 1_0-й атом от 5-го, через $\bar{1}_0$:

$$F_\alpha(5(\bar{1}_0)1_0) = -\frac{\partial V^{rr}(5(\bar{1}_0)1_0)}{\partial u_\alpha(1_0)} = \frac{\kappa_{rr}}{r^0} r_\alpha^0(\bar{1}_0, 1_0)(\delta r(5, \bar{1}_0)) =$$

$$= \frac{\kappa_{rr}}{\left(r^0\right)^2} r_\alpha^0(\bar{1}_0, 1_0) \sum_\beta r_\beta^0(5, \bar{1}_0)(u_\beta(5, \bar{1}_0)) = \frac{\kappa_{rr}}{\left(r^0\right)^2} r_\alpha^0(\bar{1}_0, 1_0) \sum_\beta r_\beta^0(5, \bar{1}_0)(u_\beta(5,1_0) + u_\beta(1_0, \bar{1}_0)) = \tag{3.74}$$

$$= \frac{\kappa_{rr}}{\left(r^0\right)^2} r_\alpha^0(\bar{1}_0, 1_0) \sum_\beta r_\beta^0(5, \bar{1}_0)(u_\beta(5,1_0)) + \frac{\kappa_{rr}}{\left(r^0\right)^2} r_\alpha^0(\bar{1}_0, 1_0) \sum_\beta r_\beta^0(5, \bar{1}_0)(u_\beta(1_0, \bar{1}_0))$$

Откуда сила взаимодействия 1_0-го и 5-го атомов

$$F_\alpha(51_0) = \frac{\kappa_{rr}}{\left(r^0\right)^2} r_\alpha^0(\bar{1}_0, 1_0) \sum_\beta r_\beta^0(5, \bar{1}_0)(u_\beta(5,1_0)) \tag{3.75}$$

А матрица силовых констант $\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{rr}(5,1_0)$ находится из сравнения с:

$$F_\alpha(ij) \equiv -\sum_\beta \Phi_{\alpha\beta}(i,j) u_\beta(ij) \tag{3.76}$$

$$-\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{rr}(5,1_0) = \frac{\kappa_{rr}}{\left(r^0\right)^2} r_\alpha^0(\bar{1}_0, 1_0) r_\beta^0(5, \bar{1}_0)$$

$$\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{rr}(5,1_0) = -\kappa_{rr} \frac{r_\alpha^0(\bar{1}_0, 1_0) r_\beta^0(5, \bar{1}_0)}{\left(r^0\right)^2}$$

Также матрица силовых констант $\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{rr}(5,1_0)$ может быть получена по формуле:

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(5,1_0)=\frac{\partial^2 V^{rr}(5(\bar{1}_0)1_0)}{\partial u_\alpha(1_0)\partial u_\beta(5)}=\kappa_{rr}\frac{\partial\delta r_{\bar{1}_0 1_0}}{\partial u_\alpha(1_0)}\frac{\partial\delta r_{5\bar{1}_0}}{\partial u_\beta(5)}=-\kappa_{rr}\frac{r^0_\alpha(\bar{1}_0,1_0)r^0_\beta(5,\bar{1}_0)}{\left(r^0\right)^2} \qquad (3.77)$$

Отметим важное отличие этих силовых констант, от полученных в предыдущих примерах. Они представляют собой произведения компонент разных векторов ($\vec{r}^{\,0}(\bar{1}_0,1_0)$ и $\vec{r}^{\,0}(5,\bar{1}_0)$). Через атом $\bar{1}_0$ осуществляется взаимодействие 1_0-го с 5-м и 6-м.с силовыми матрицами констант взаимодействия $\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(5,1_0),\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(6,1_0)$.

Аналогично можно рассчитать взаимодействие 1_0-го атома с остальными окружающими первый атом атомами второй сферы. Вычислим компоненты матрицы $\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(5,1_0)$:

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(5,1_0)=-\kappa_{rr}\frac{r^0_\alpha(\bar{1}_0,1_0)r^0_\beta(5,\bar{1}_0)}{\left(r^0\right)^2} \qquad (3.78)$$

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{xx}(5,1_0) = -\kappa_{rr}\frac{r^0_x(\bar{1}_0,1_0)r^0_x(5,\bar{1}_0)}{\left(r^0\right)^2} = -\kappa_{rr}\frac{(a)\left(\frac{a}{2}\right)}{(a)^2} = -\frac{\kappa_{rr}}{2}$$

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{xy}(5,1_0) = -\kappa_{rr}\frac{r^0_x(\bar{1}_0,1_0)r^0_y(5,\bar{1}_0)}{\left(r^0\right)^2} = -\kappa_{rr}\frac{(a)\left(-\frac{a}{2}\sqrt{3}\right)}{(a)^2} = \kappa_{rr}\frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{zz}(5,1_0) = -\kappa_{rr}\frac{r^0_z(\bar{1}_0,1_0)r^0_z(5,\bar{1}_0)}{\left(r^0\right)^2} = -\kappa_{rr}\frac{(0)(0)}{(a)^2} = 0$$

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{yy}(5,1_0) = -\kappa_{rr}\frac{r^0_y(\bar{1}_0,1_0)r^0_y(5,\bar{1}_0)}{\left(r^0\right)^2} = -\kappa_{rr}\frac{(0)\left(-\frac{a}{2}\sqrt{3}\right)}{(a)^2} = 0$$

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{yx}(5,1_0) = -\kappa_{rr}\frac{r^0_y(\bar{1}_0,1_0)r^0_x(5,\bar{1}_0)}{\left(r^0\right)^2} = -\kappa_{rr}\frac{(0)\left(\frac{a}{2}\right)}{(a)^2} = 0$$

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{xz}(5,1_0) = -\kappa_{rr}\frac{r^0_x(\bar{1}_0,1_0)r^0_z(5,\bar{1}_0)}{\left(r^0\right)^2} = -\kappa_{rr}\frac{(a)(0)}{(a)^2} = 0$$

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{yz}(5,1_0) = -\kappa_{rr}\frac{r^0_y(\bar{1}_0,1_0)r^0_z(5,\bar{1}_0)}{\left(r^0\right)^2} = -\kappa_{rr}\frac{(0)(0)}{(a)^2} = 0$$

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{zx}(5,1_0) = -\kappa_{rr}\frac{r^0_z(\bar{1}_0,1_0)r^0_x(5,\bar{1}_0)}{\left(r^0\right)^2} = -\kappa_{rr}\frac{(0)\left(\frac{3a}{2}\right)}{(a)^2} = 0$$

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{zy}(5,1_0) = -\kappa_{rr}\frac{r^0_z(\bar{1}_0,1_0)r^0_y(5,\bar{1}_0)}{\left(r^0\right)^2} = -\kappa_{rr}\frac{(0)\left(-\frac{a}{2}\sqrt{3}\right)}{(a)^2} = 0$$

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(5,1_0) = \frac{\kappa_{rr}}{2}\begin{pmatrix} -1 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (3.79)$$

В отличии от всех предыдущих случаев матрицы этого типа rr-взаимодействия определяются симметрией других векторов, из той же решётки Браве (а не сдвинутой). Таких матриц получается 6, по числу атомов второй сферы. Силовая константы другого вектора для этого взаимодействия $\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(6,1_0)$ находятся по общей формуле:

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(i,1_0) = \kappa_{rr}\frac{\partial\delta r_{\bar{1}_0 1_0}}{\partial u_\alpha(1_0)}\frac{\partial\delta r_{i\bar{1}_0}}{\partial u_\beta(i)} = -\kappa_{rr}\frac{r^0_\alpha(\bar{1}_0,1_0)r^0_\beta(i,\bar{1}_0)}{\left(r^0\right)^2} \qquad (3.80)$$

где $i = 5,6$

Аналогичным образом атом 1_0 взаимодействует с атомами 1, 2, 3, 4 через атомы $\bar{2},\bar{3}$. Например, для 1 и 1_0 взаимодействие осуществляется через атом $\bar{2}$:

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(1,1_0) = \kappa_{rr}\frac{\partial\delta r_{\bar{2}1_0}}{\partial u_\alpha(1_0)}\frac{\partial\delta r_{1\bar{2}}}{\partial u_\beta(1)} = -\kappa_{rr}\frac{r^0_\alpha(\bar{2},1_0)r^0_\beta(1,\bar{2})}{\left(r^0\right)^2} \tag{3.81}$$

Принимая во внимание, что $r^0 = a$, общая формула для stretching-stretching взаимодействия белого атома 1_0 со своей второй сферой окружения выглядит так:

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(i,1_0) = -\kappa_{rr}\frac{r^0_\alpha(\bar{k}1_0)\vec{r}^{\,0}_\beta(i\bar{k})}{(a)^2} \tag{3.82}$$

где i - это атомы из той же подрешётки, что и атом 1_0.

$\bar{k}$ - это атомы, через которые осуществляется взаимодействие атома 1_0 с атомами той же подрешётки. $\bar{k}$ определяются по следующему правилу:

если $i = 5,6$, то $\bar{k} = \bar{1}_0$

если $i = 1,2$, то $\bar{k} = \bar{2}$

если $i = 3,4$, то $\bar{k} = \bar{3}$

Запишем эти матрицы явно.

Взаимодействие атомов 1 и 1_0:

$$\Phi^{rrF}_{\alpha\beta}(1,1_0) = \frac{\kappa^{rr}}{4}\begin{pmatrix} 1, & \sqrt{3}, & 0 \\ -\sqrt{3}, & -3, & 0 \\ 0, & 0, & 0 \end{pmatrix} \quad , \ \vec{r}^{\,0}(1,1_0) = a(0,\sqrt{3},0)$$

Взаимодействие атомов 4 и 1_0:

$$\Phi^{rrF}_{\alpha\beta}(4,1_0) = \frac{\kappa^{rr}}{4}\begin{pmatrix} 1, & -\sqrt{3}, & 0 \\ \sqrt{3}, & -3, & 0 \\ 0, & 0, & 0 \end{pmatrix} \quad , \ \vec{r}^{\,0}(4,1_0) = a(0,-\sqrt{3},0)$$

Взаимодействие атомов 2 и 1_0:

$$\Phi^{rrF}_{\alpha\beta}(2,1_0)=\frac{\kappa^{rr}}{2}\begin{pmatrix}-1, & 0,0\\ \sqrt{3},0, & 0\\ 0, & 0, & 0\end{pmatrix} \quad , \ \vec{r}^{\,0}(2,1_0)=\frac{a}{2}(-3,\sqrt{3},0)$$

Взаимодействие атомов 5 и 1_0:

$$\Phi^{rrF}_{\alpha\beta}(5,1_0)=\frac{\kappa^{rr}}{2}\begin{pmatrix}-1,\sqrt{3} & ,0\\ 0, & 0, & 0\\ 0, & 0, & 0\end{pmatrix} \quad , \ \vec{r}^{\,0}(5,1_0)=\frac{a}{2}(3,-\sqrt{3},0)$$

Взаимодействие атомов 3 и 1_0:

$$\Phi^{rrF}_{\alpha\beta}(3,1_0)=\frac{\kappa^{rr}}{2}\begin{pmatrix}-1, & 0, & 0\\ -\sqrt{3}, & 0, & 0\\ 0, & 0, & 0\end{pmatrix} \quad , \ \vec{r}^{\,0}(3,1_0)=\frac{a}{2}(-3,-\sqrt{3},0)$$

Взаимодействие атомов 6 и 1_0:

$$\Phi^{rrF}_{\alpha\beta}(6,1_0)=\frac{\kappa^{rr}}{2}\begin{pmatrix}-1,-\sqrt{3}, & 0\\ 0, & 0, & 0\\ 0, & 0, & 0\end{pmatrix} \quad , \ \vec{r}^{\,0}(6,1_0)=\frac{a}{2}(3,\sqrt{3},0) \qquad (3.83)$$

Аналогично можно получить формулу для второй подрешётки. В stretching-stretching взаимодействии можно получить член $\sim u_\alpha(\bar{5}\bar{1}_0)$ притом, что $\bar{1}_0$ и $\bar{5}$ взаимодействуют через 5. Для этого надо рассмотреть $V^{rr}(5)$.

$$V^{rr}(5)=\kappa_{rr}\sum_{\bar{i}\neq\bar{k}}\delta r_{\bar{i}5}\delta r_{5\bar{k}} \qquad (3.84)$$

Возьмём $\bar{i}=\bar{5},\bar{k}=\bar{1}_0$.

$$V^{rr}(\bar{5}(5)\bar{1}_0)=\kappa_{rr}\delta r_{\bar{5}5}\delta r_{5\bar{1}_0} \qquad (3.85)$$

Сила, действующая на $\bar{1}_0$-й атом от $\bar{5}$-го, через 5:

$$F_\alpha(\bar{5}(5)\bar{1}_0)=-\frac{\partial V^{rr}(\bar{5}(5)\bar{1}_0)}{\partial u_\alpha(\bar{1}_0)}=\frac{\kappa_{rr}}{r^0}r^0_\alpha(5,\bar{1}_0)(\delta r(\bar{5},5))=$$

$$=\frac{\kappa_{rr}}{\left(r^0\right)^2}r^0_\alpha(5,\bar{1}_0)\sum_\beta r^0_\beta(\bar{5},5)(u_\beta(\bar{5},5))=\frac{\kappa_{rr}}{\left(r^0\right)^2}r^0_\alpha(5,\bar{1}_0)\sum_\beta r^0_\beta(\bar{5},5)(u_\beta(\bar{5},\bar{1}_0)+u_\beta(\bar{1}_0,5))= \qquad (3.86)$$

$$=\frac{\kappa_{rr}}{\left(r^0\right)^2}r^0_\alpha(5,\bar{1}_0)\sum_\beta r^0_\beta(\bar{5},5)(u_\beta(\bar{5},\bar{1}_0))+\frac{\kappa_{rr}}{\left(r^0\right)^2}r^0_\alpha(5,\bar{1}_0)\sum_\beta r^0_\beta(\bar{5},5)(u_\beta(\bar{1}_0,5))$$

Откуда сила взаимодействия $\bar{1}_0$-го и $\bar{5}$-го атомов

$$F_\alpha(\bar{5}\,\bar{1}_0) = \frac{\kappa_{rr}}{\left(r^0\right)^2} r_\alpha^0(5,\bar{1}_0)\sum_\beta r_\beta^0(\bar{5},5)(u_\beta(\bar{5},\bar{1}_0)) \tag{3.87}$$

А матрица силовых констант $\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(\bar{5},\bar{1}_0)$ находится из сравнения с:

$$F_\alpha(ij) \equiv -\sum_\beta \Phi_{\alpha\beta}(i,j)u_\beta(ij) \tag{3.88}$$

Получаем

$$\begin{aligned} -\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(\bar{5},\bar{1}_0) &= \frac{\kappa_{rr}}{\left(r^0\right)^2} r_\alpha^0(5,\bar{1}_0) r_\beta^0(\bar{5},5) \\ \tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(\bar{5},\bar{1}_0) &= -\kappa_{rr}\frac{r_\alpha^0(5,\bar{1}_0) r_\beta^0(\bar{5},5)}{\left(r^0\right)^2} \end{aligned} \tag{3.89}$$

Также силовая константа $\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(5,1_0)$ может быть получена по формуле

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(\bar{5},\bar{1}_0) = \frac{\partial^2 V^{rr}(\bar{5}(5)\bar{1}_0)}{\partial u_\alpha(\bar{1}_0)\partial u_\beta(\bar{5})} = \kappa_{rr}\frac{\partial \delta r_{5\bar{1}_0}}{\partial u_\alpha(\bar{1}_0)}\frac{\partial \delta r_{\bar{5}5}}{\partial u_\beta(\bar{5})} = -\kappa_{rr}\frac{r_\alpha^0(5,\bar{1}_0) r_\beta^0(\bar{5},5)}{\left(r^0\right)^2} \tag{3.90}$$

Через атом 5 осуществляется взаимодействие $\bar{1}_0$-го с $\bar{5}$-м и $\bar{4}$-м. С константами взаимодействия $\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(\bar{5},\bar{1}_0), \tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(\bar{4},\bar{1}_0)$. Аналогично можно рассчитать взаимодействие $\bar{1}_0$-го с остальными окружающими первый атом атомами второй сферы. В отличии от всех предыдущих случаев матрицы этого типа rr-взаимодействия определяются симметрией других векторов, из той же решётки Браве (а не сдвинутой). Таких матриц получается 6, по числу атомов второй сферы. Силовая константы другого вектора для этого взаимодействия $\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(\bar{4},\bar{1}_0)$ находятся по общей формуле:

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(\bar{i},\bar{1}_0) = \kappa_{rr}\frac{\partial \delta r_{5\bar{1}_0}}{\partial u_\alpha(\bar{1}_0)}\frac{\partial \delta r_{\bar{i}5}}{\partial u_\beta(\bar{i})} = -\kappa_{rr}\frac{r_\alpha^0(5,\bar{1}_0) r_\beta^0(\bar{i},5)}{\left(r^0\right)^2} \tag{3.91}$$

где $\bar{i} = \bar{4},\bar{5}$

Аналогичным образом атом $\bar{1}_0$ взаимодействует с атомами $\bar{1},\bar{2},\bar{3},\bar{6}$ через атомы $1_0, 6$. Например, для $\bar{1}$ и $\bar{1}_0$ взаимодействие осуществляется через атом 6:

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(\bar{1},\bar{1}_0) = \kappa_{rr}\frac{\partial \delta r_{6\bar{1}_0}}{\partial u_\alpha(\bar{1}_0)}\frac{\partial \delta r_{\bar{1}6}}{\partial u_\beta(\bar{1})} = -\kappa_{rr}\frac{r_\alpha^0(6,\bar{1}_0) r_\beta^0(\bar{1},6)}{\left(r^0\right)^2} \tag{3.92}$$

Принимая во внимание, что $r^0 = a$, общая формула для stretching-stretching взаимодействия чёрного атома $\bar{1}_0$ со своей второй сферой окружения выглядит так:

$$\tilde{\Phi}^{rr}_{\alpha\beta}(\bar{i},\bar{1}_0) = -\kappa_{rr}\frac{r^0_\alpha(k,\bar{1}_0)r^0_\beta(\bar{i},k)}{(a)^2} \tag{3.93}$$

где

$\bar{i}$ - это атомы из той же подрешётки, что и атом $\bar{1}_0$.

k - это атомы, через которые осуществляется взаимодействие атома $\bar{1}_0$ с атомами той же подрешётки. k определяются по следующему правилу:

если $\bar{i} = \bar{2},\bar{3}$, то $k = 1_0$

если $\bar{i} = \bar{4},\bar{5}$, то $k = 5$

если $\bar{i} = \bar{6},\bar{1}$, то $k = 6$

Тогда:

$$\begin{aligned}
\Phi^{rr}_{\alpha\beta}(\bar{4},\bar{1}_0) &= \Phi^{rr}_{\alpha\beta}(1,1_0)\\
\Phi^{rr}_{\alpha\beta}(\bar{5},\bar{1}_0) &= \Phi^{rr}_{\alpha\beta}(2,1_0)\\
\Phi^{rr}_{\alpha\beta}(\bar{6},\bar{1}_0) &= \Phi^{rr}_{\alpha\beta}(3,1_0)\\
\Phi^{rr}_{\alpha\beta}(\bar{1},\bar{1}_0) &= \Phi^{rr}_{\alpha\beta}(4,1_0)\\
\Phi^{rr}_{\alpha\beta}(\bar{2},\bar{1}_0) &= \Phi^{rr}_{\alpha\beta}(5,1_0)\\
\Phi^{rr}_{\alpha\beta}(\bar{3},\bar{1}_0) &= \Phi^{rr}_{\alpha\beta}(6,1_0)
\end{aligned} \tag{3.94}$$

3.1.5 Фононы в однослойном графене

Динамические матрицы задачи можно представить в виде:

$$\begin{aligned}
D^N_{\alpha\beta}(\bar{1}_0 1_0 \mid \vec{q}) &= \sum_{k=1,2,3}\Phi_{\alpha\beta}(\bar{1}_0,k)e^{i\vec{q}\vec{r}(k)}\\
D^F_{\alpha\beta}(1_0 1_0 \mid \vec{q}) &= \sum_{k=1,\ldots,6}\Phi_{\alpha\beta}(1_0,k)e^{i\vec{q}\vec{r}(k)}\\
D_{\alpha\beta}(1_0 1_0) &= -D^N_{\alpha\beta}(\bar{1}_0 1_0 \mid q=0) - D^F_{\alpha\beta}(1_0 1_0 \mid q=0)
\end{aligned} \tag{3.95}$$

где $\Phi_{\alpha\beta}(i,j)$ для каждого из учитываемых взаимодействий описаны в предыдущих параграфах. Смещения любого атома решётки графена можно выразить через смещения атомов 1_0 и $\bar{1}_0$ элементарной ячейки: $u_\alpha(i(\bar{i})) = u_\alpha(1_0(\bar{1}_0))e^{i\vec{q}\vec{r}(i)}$. Переходя к новым переменным

$$\begin{aligned}
u(\bar{1}_0) + u(1_0) &\equiv w\\
i(u(\bar{1}_0) - u(1_0)) &\equiv v
\end{aligned} \tag{3.96}$$

получим систему из шести уравнений движения

$$
\begin{aligned}
&\omega^2 w_\alpha = \sum_\beta (D_{\alpha\beta}(1_0 1_0) + \mathrm{Re}\, D^N_{\alpha\beta}(1_0, \bar{1}_0 \,|\vec{q}) + \mathrm{Re}\, D^F_{\alpha\beta}(1_0, 1_0 \,|\vec{q}))w_\beta + \\
&+\sum_\beta (\mathrm{Im} D^N_{\alpha\beta}(1_0, \bar{1}_0 \,|\vec{q}) - \mathrm{Im}\, D^F_{\alpha\beta}(1_0, 1_0 \,|\vec{q}))v_\beta, \quad \alpha, \beta = x, y, z \\
&\omega^2 v_\alpha = \sum_\beta (\mathrm{Im} D^N_{\alpha\beta}(1_0, \bar{1}_0 \,|\vec{q}) + \mathrm{Im}\, D^F_{\alpha\beta}(1_0, 1_0 \,|\vec{q}))w_\beta + \\
&+\sum_\beta (D_{\alpha\beta}(1_0 1_0) - \mathrm{Re}\, D^N_{\alpha\beta}(1_0, \bar{1}_0 \,|\vec{q}) + \mathrm{Re}\, D^F_{\alpha\beta}(1_0, 1_0 \,|\vec{q}))v_\beta.
\end{aligned}
\tag{3.97}
$$

Уравнения (3.97) содержат шесть неизвестных констант $\kappa^r, \kappa^{2r}, \kappa^{\vartheta}$, $\kappa^{\vartheta\perp}, \kappa^{2\vartheta\perp}, \kappa^{rr}$, которые являются параметрами потенциалов взаимодействия (3.4) - (3.9). Эти константы были определены из сравнения теоретических кривых дисперсии частоты фононов, рассчитанных для объемного графита, с экспериментальными значениями, измеренными в работах [74,130-132]. Поиск оптимального значений констант осуществлялся методом наименьших квадратов, то есть минимизируя выражение $\Delta = \sum_{i=1}^{N} \left| \omega_{th}(q_i) - \omega_{\exp}(q_i) \right|^2$, где q_1, q_2,..., q_N - это совокупность волновых векторов для которых измерялась частота колебаний $\omega_{\exp}(q_i)$ в экспериментах, а $\omega_{th}(q_i)$ - это частота, рассчитанная теоретически в рамках модели VFF.

Расчёты дисперсионных кривых проводились для основных направлений в q – пространстве в границах первой зоны Бриллюэна. На Рис. 3.3 показана первая зона Бриллюэна для кристаллической решётки графена. Она представляет собой правильный шестиугольник, построенный на базовых векторах обратной решётки $\vec{b}_1$ и $\vec{b}_2$. Основные направления обозначены характеристическими точками.

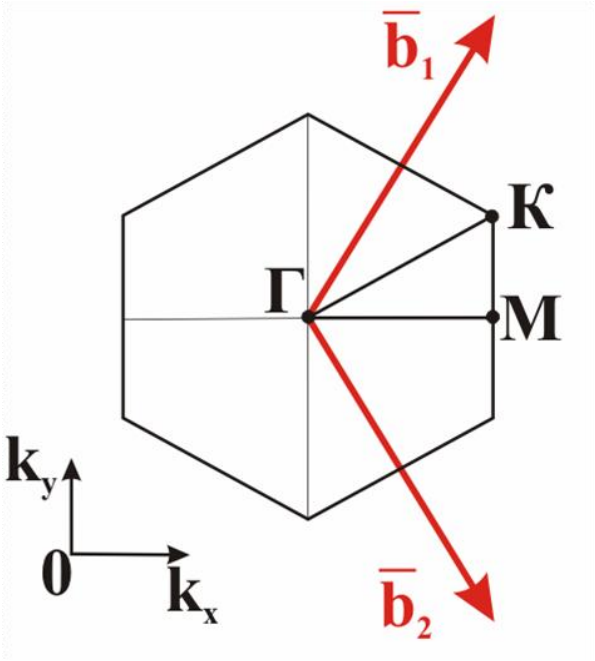


Рис. 3.3. Схематический вид первой зоны Бриллюэна для однослойного графена

Дисперсии частот фононов в графене показаны на Рис. 3.4. Справа на этом рисунке показана также плотность фононных состояний (DOS). Точками на графике указаны экспериментальные частоты, измеренные в работах [100, 101, 133-136] для графита. Из графика видно, что частоты в графене очень близки к частотам в графите. Это связано с тем, что слои графита связаны слабыми Ван-дер-Вальсовскими силами и, поэтому, на направлениях в зоне Бриллюэна соответствующих графену поправки графит – графен достаточно малы.

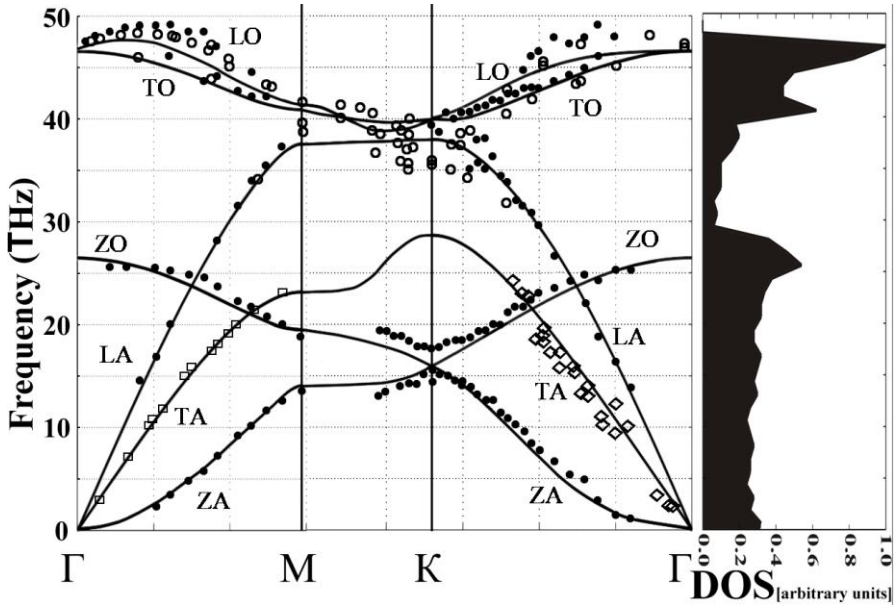


Рис. 3.4. Фононные дисперсии и DOS в монослое графена вычисленные с помощью VFF модели

Фононный спектр графена содержит три акустические моды и три моды оптических колебаний. Первые связаны со смещением всей ячейки из положения равновесия, а последние отвечают за сдвиги атомов в элементарной ячейки с сохранением центра масс. Акустические моды обозначают LA, TA, ZA, а оптические LO, TO, ZO, где символы L и T обозначают продольные и поперечные фононы, распространяющиеся в плоскости кристалла, а Z — изгибные моды, когда атомы решётки смещаются в перпендикулярном к плоскости графена направлении.

Полученные ветви колебаний можно разделить на три группы:

1) (ZA) и (ZO) акустические и оптические колебания с поляризацией перпендикулярной к плоскости однослойного графена;

2) (TA) и (TO) акустические и оптические ветви соответствующие поперечным колебаниям, лежащим в плоскости однослойного графена;

3) (LA) и (LO) акустические и оптические продольные колебания в плоскости однослойного графена.

Используя дисперсионные кривые были вычислены групповые скорости для однослойного графена (см. Рис. 3.5).

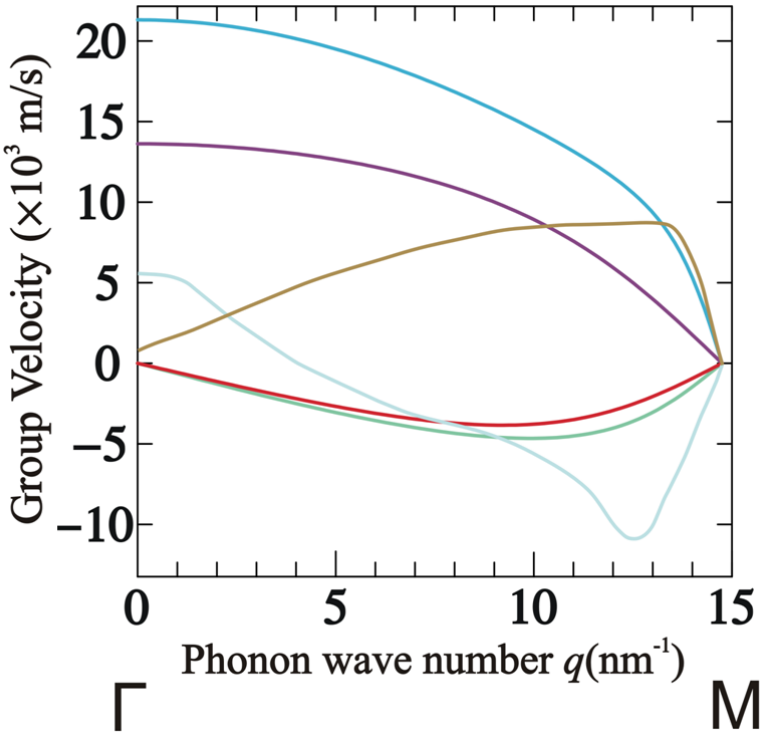


Рис. 3.5. Групповые скорости полученные в рамках VFF-модели для однослойного графена

Расчёты групповых скоростей выполнены для кристаллографического направления Г-М. Из-за жестких ковалентных связей между атомами длинноволновые *TA* и *LA* фононы демонстрируют высокие скорости ~ 14 км/с и 21 км/с, соответственно. При этом с ростом q скорости уменьшаются очень медленно и только у границы зоны Бриллюэна начинается их быстрое падение к нулевому значению. Высокие скорости фононных мод в графене являются одной из причин его рекордных теплопроводящих свойств.

3.2 Двухслойный и трехслойный графен

Двухслойный и трехслойный графен - это наноструктуры, состоящие из двух или трех моноатомных слоев из атомов углерода, соответственно. Их схематичное изображение представлено на Рис. 3.6 и Рис. 3.7. Как и в однослойном графене, в плоскости слоев атомы углерода связаны сильными ковалентными связями, в то время как сами слои связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса [137]. Каждый дополнительный слой в многослойном графене увеличивает элементарную ячейку на два атома и увеличивает на шесть количество ветвей колебаний в энергетическом спектре. Поэтому, в двухслойном графене в элементарной ячейке 4 атома (см. Рис. 3.8) и 12 ветвей колебаний, а в трехслойном графене – 6 атомов и 18 ветвей колебаний.

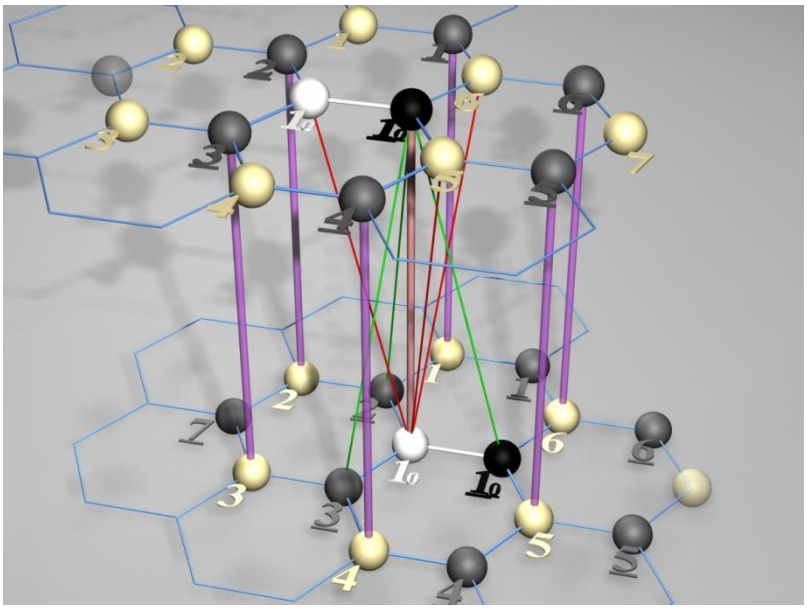


Рис. 3.6. Структура двухслойного графена

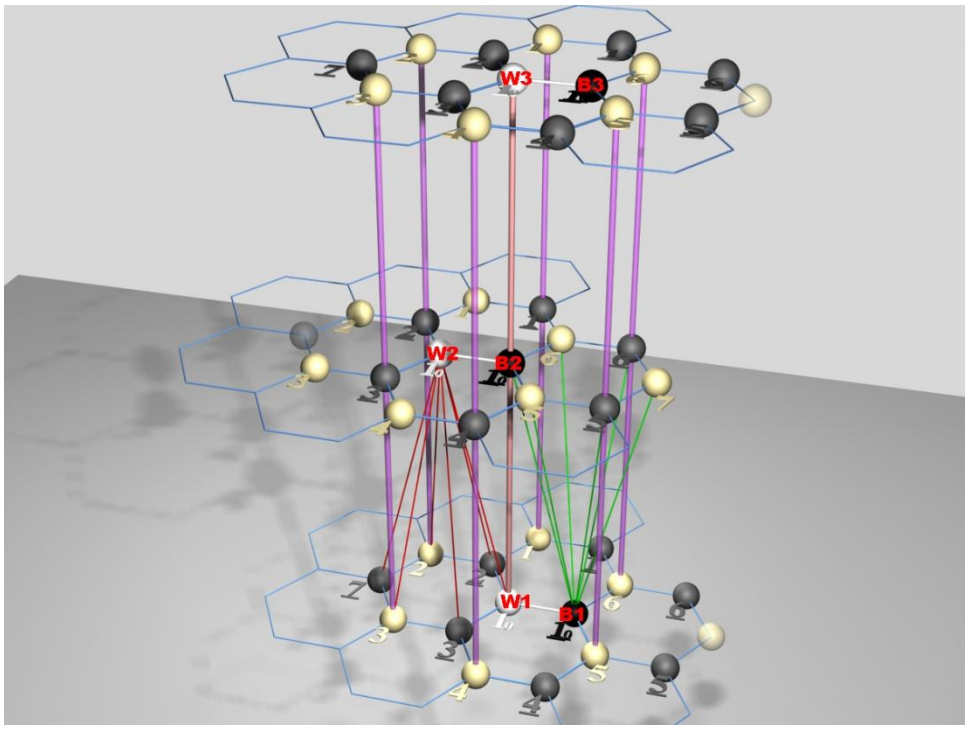


Рис. 3.7. Структура трехслойного графена

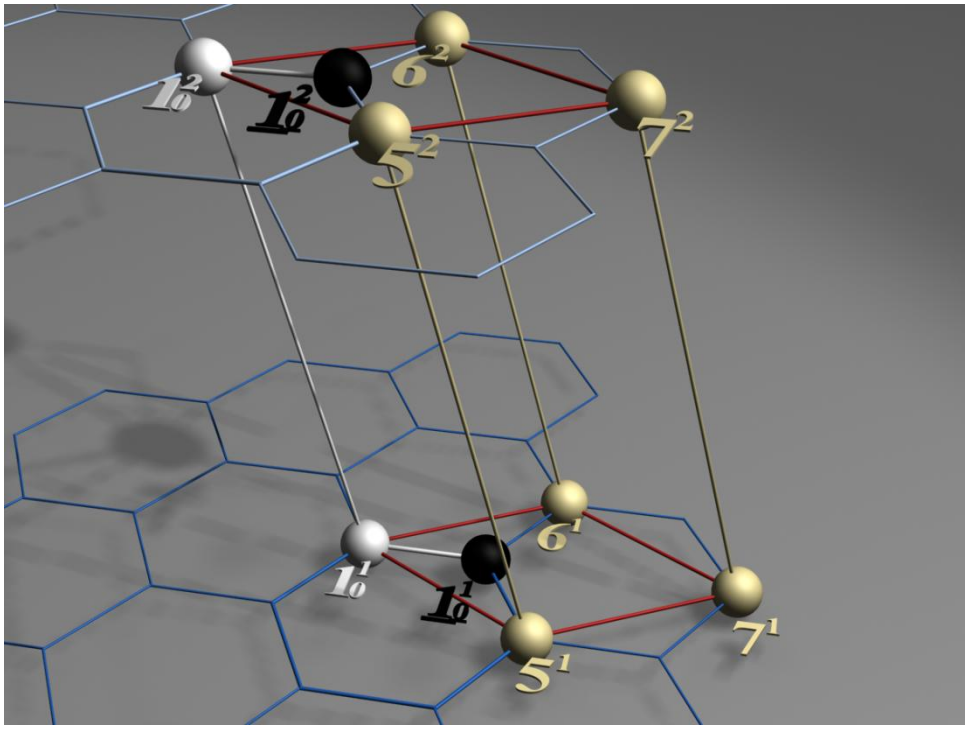


Рис. 3.8. Элементарная ячейка двухслойного графена

Движения атомов в многослойном графене описываются системой уравнений (3.97), в которых нужно добавить дополнительные члены, описывающие межслоевое

взаимодействие. Так как это взаимодействие гораздо слабее взаимодействия в плоскости слоев для его моделирования достаточно учитывать только “stretching” взаимодействие между фиксированным атомом и атомами из трех ближайших сфер.

На Рис. 3.9 показан энергетический спектр фононов в двухслойном графене в направлении Г-К зоны Бриллюэна. Нижний пучок из шести ветвей – акустические фононные моды, верхний пучок – оптические фононные моды. Слабое межслоевое взаимодействие приводит к расщеплению энергетических уровней фононов. Однако только на ZA фононных ветвях, которые соответствуют колебания атомов в направлении перпендикулярном слоям, это расщепление является значительным. Расщепление остальных фононных ветвей происходить только вблизи центра зоны Бриллюэна (см. Рис. 3.10) и составляет ~ 1 ТГц. Качественно аналогичный результат получен и для трехслойного графена (см. Рис. 3.11). Все фононные ветви (кроме ZA ветвей) являются трехкратно вырожденными практически во всей зоне Бриллюэна за исключением области вблизи центра зоны Бриллюэна с $q < 0.4\ nm^{-1}$ (см. Рис. 3.12, где показан детальный ход фононных кривых вблизи центра зоны Бриллюэна).

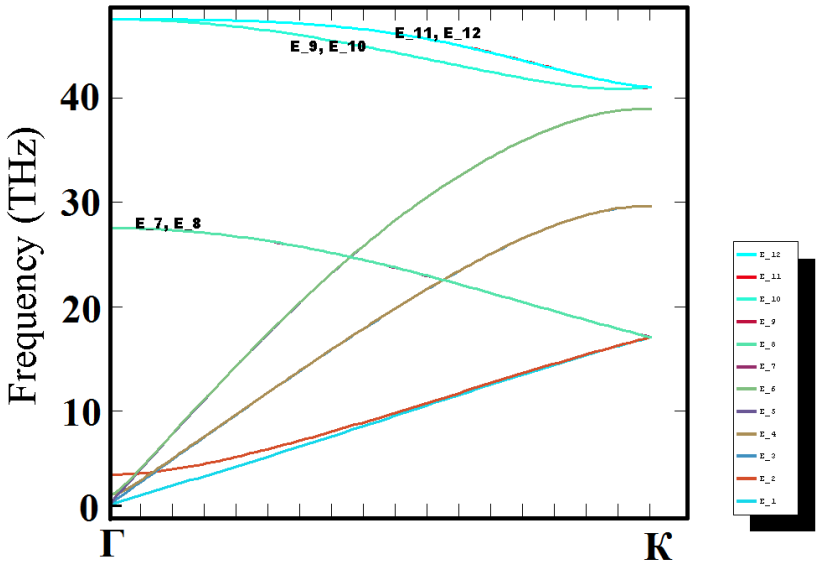


Рис. 3.9. Дисперсионные кривые для двухслойного графена. Направление Г-К. E_x – обозначение энергетического уровня с номером x = 1-12.

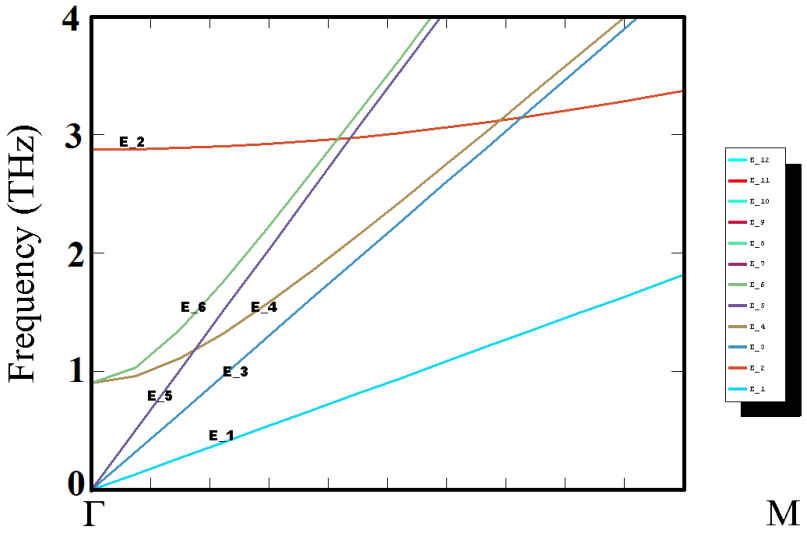


Рис. 3.10. Дисперсионные кривые для двухслойного графена. Направление Г-М. Начальный участок дисперсий. E_x – обозначение энергетического уровня с номером x = 1-12.

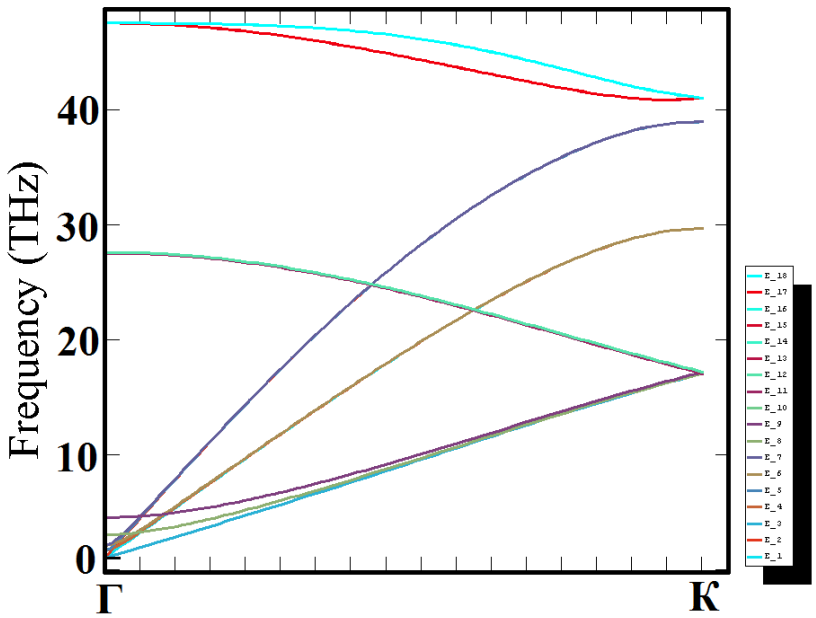


Рис. 3.11. Дисперсионные кривые для трёхслойного графена. Направление Г-К. E_x – обозначение энергетического уровня с номером x = 1-18.

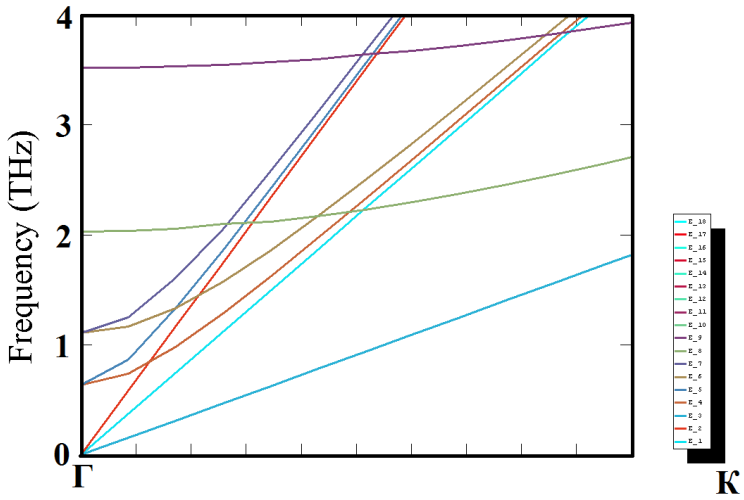


Рис. 3.12. Дисперсионные кривые для трёхслойного графена. Направление Г-К. Начальный участок дисперсий. E_x – обозначение энергетического уровня с номером x = 1-18.

3.3 Объемный графит

Объемный графит представляет собой совокупность графеновых слоев, связанных слабыми Ван-дер-Вальсовыми силами. Различают две модификации кристаллической решётки графита: α – графит и β – графит [137]. У α – графита каждый второй слой атомов углерода сдвинут в горизонтальном направлении относительно предыдущего атомного слоя на 0.1418 нм (укладка ABABAB....). В случае β – графита, каждый четвёртый слой повторяет первый (укладка ABCABC...). Схематически кристаллические структуры α – и β – графита показаны на Рис. 3.13 и Рис. 3.14.

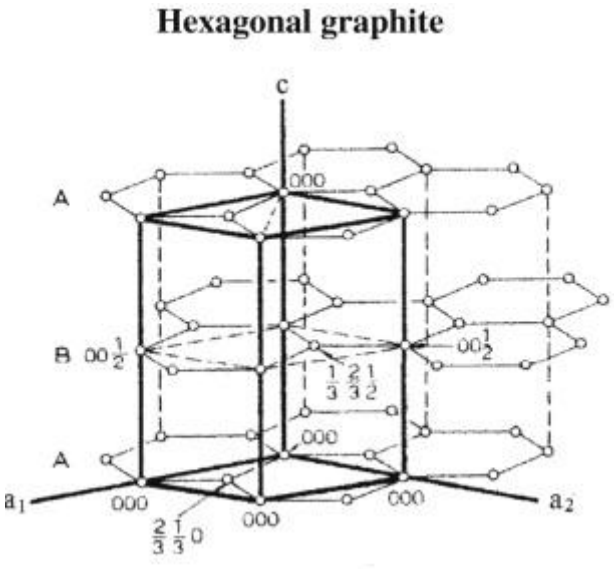


Рис. 3.13. Кристаллическая структура гексагонального α – графита. [137]

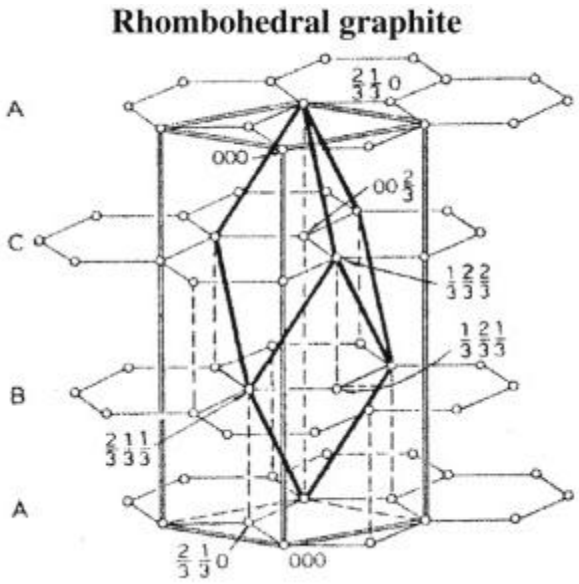


Рис. 3.14. Кристаллическая структура ромбоэдрического β – графита. [137]

Для расчета колебательных мод α – графита необходимо решить уравнения движения по форме такие же как в двухслойном графене с периодическими условиями вдоль оси *Z*, которая перпендикулярна плоскости углеродных слоев.

На Рис. 3.15 показаны 12 колебательных ветвей графита в направлении Г-М зоны Бриллюэна: две акустические ветви *ZA* соответствующие колебаниям, которые перпендикулярны атомным плоскостям, двукратно вырожденные акустические ветви с продольной (LA) и поперечной (TA) поляризацией и двукратно вырожденные оптические ветви: *LO*, *TO* и *ZO*.

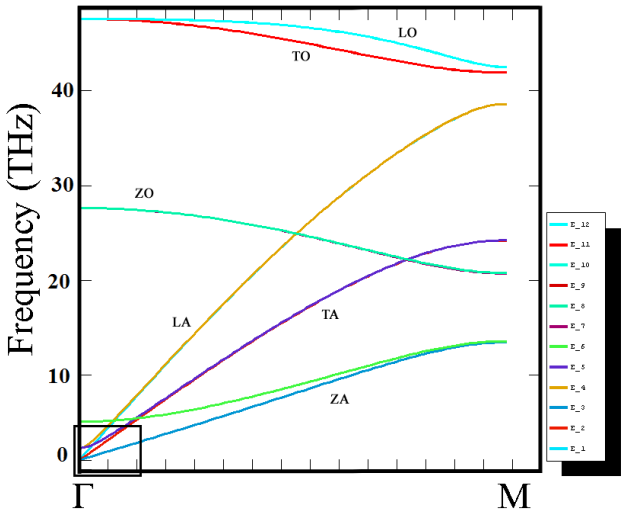


Рис. 3.15. Дисперсии в графите. Направление Г-М. E_x – обозначение энергетического уровня с номером x = 1-12. [9]

На Рис. 3.16 показана дисперсия колебательных ветвей вблизи центра зоны Бриллюэна, где видно небольшое расщепление ветвей, связанное со слабым межслоевым Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием. Как и в случае двухслойного или трехслойного графена, расщепление все ветвей (за исключением *ZA*) быстро исчезает с ростом волнового вектора, так как вклад в энергию от колебаний в плоскости слоев становится намного больше, чем вклад от колебания в *Z* – направлении.

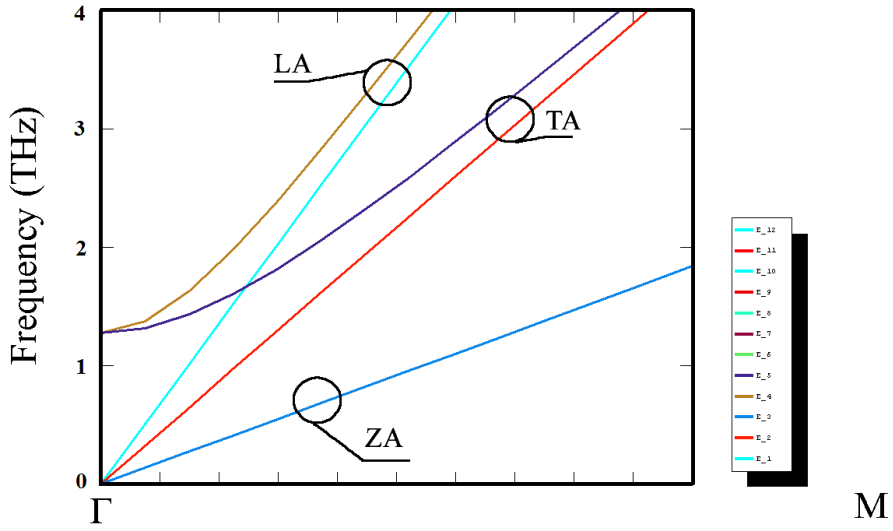


Рис. 3.16. Дисперсии в графите. Направление Г-М. Начальный участок дисперсии. E_x – обозначение энергетического уровня с номером x = 1-12.

На Рис. 3.17 показаны изоповерхности энергий фононов в графите для *LA* и *TA* ветвей, построенные используя дисперсии фононов, представленные на Рис. 3.18. Изоповерхности построены для нескольких значений энергий лежащих в пределах от нуля до максимальных значений *LA* и *TA* ветвей в точке M (q_{x_max}, 0, 0) соответственно. Формы изоповерхностей близки к вытянутым цилиндрам. С увеличением значения энергии, для которой строится изоповерхность, цилиндр вытягивается вдоль оси *Z* и увеличивается его радиус.

Для энергий меньших, чем максимальная энергия *LA* и *TA* ветвей в точке *A*(0,0,q_{z_max}), цилиндр получается закрытым сверху. Если энергия, для которой строится изоповерхность, превышает значение энергии в точке *A*, то цилиндр получается разомкнутым. Форма изоповерхностей отражает анизотропию энергии в *q*-пространстве и используется для оценки вклада в теплопроводность от низкоэнергетических длинноволновых фононов с трехмерной плотностью состояний (эти фононы

распространяются по всем трем направлениям в графите) и фононов с двумерной плотностью состояний, которые, в основном, распространяются только вдоль слоев графита.

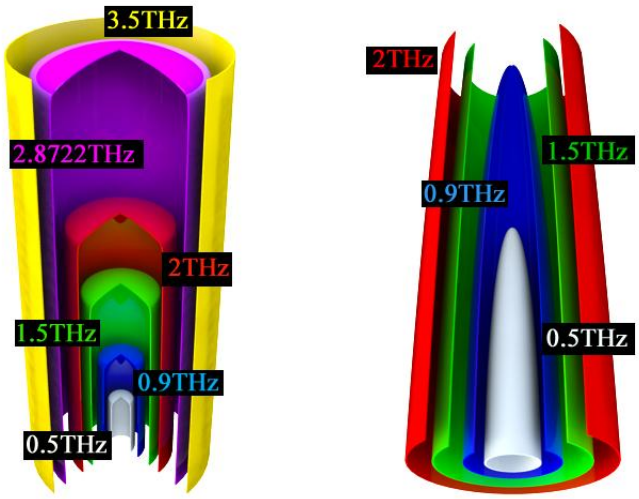


Рис. 3.17. Изоповерхности графита. Числа показывают значение энергии для которой строилась изоповерхность. Ось z направлена вверх. [9]

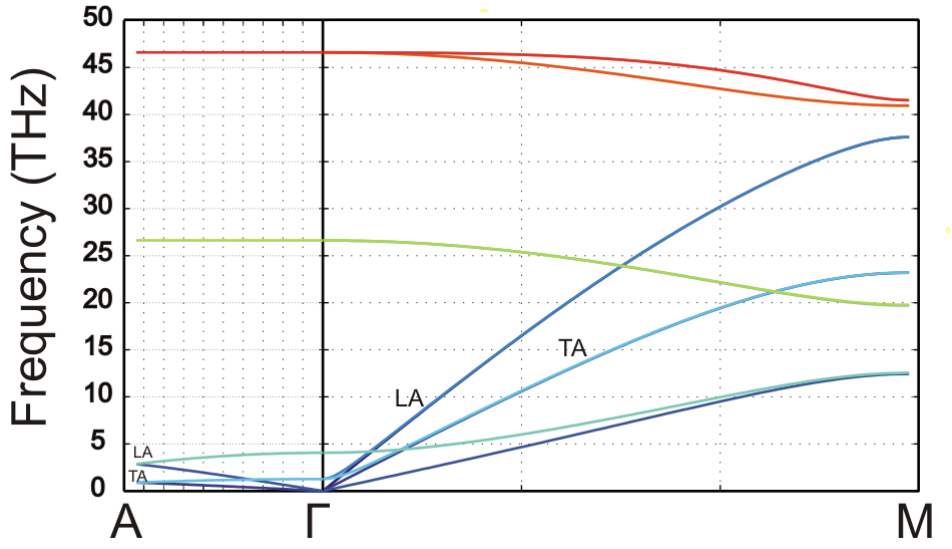


Рис. 3.18. Дисперсионные кривые полученные в рамках VFF-модели для графита. Направления Г-А и Г-М.

3.4 Графеновые наноленты

Графеновые наноленты представляют собой, как и графен, моноатомный слой атомов углерода, но ограниченный в одном из направлений небольшим количеством

элементарных ячеек. Графеновые наноленты бывают двух видов: горизонтально ориентированные (Arm-chair) и вертикально ориентированные (Zig-Zag) (см. Рис. 3.19 и Рис. 3.20). На Рис. 3.19 и Рис. 3.20 атомы, которые составляют трансляционный элемент, в случае “Arm-chair” и “Zig-Zag” лент обозначены цифрами. Смещения всех других атомов нанолент можно выразить через смещения атомов трансляционного элемента.

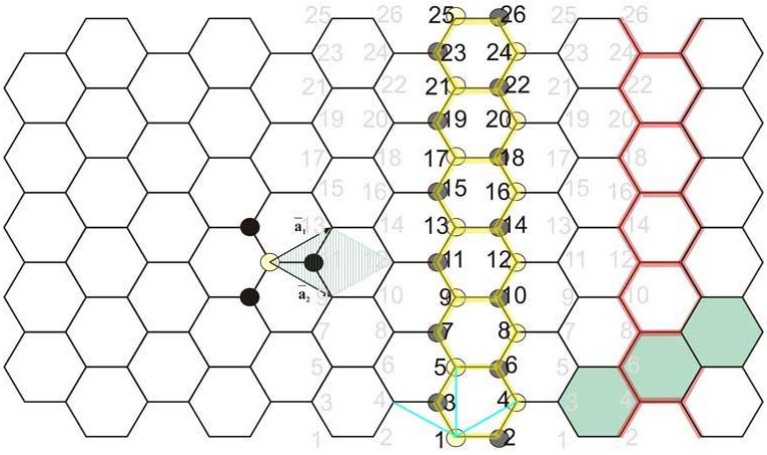


Рис. 3.19. Горизонтальная полоска графена (Arm-chair)

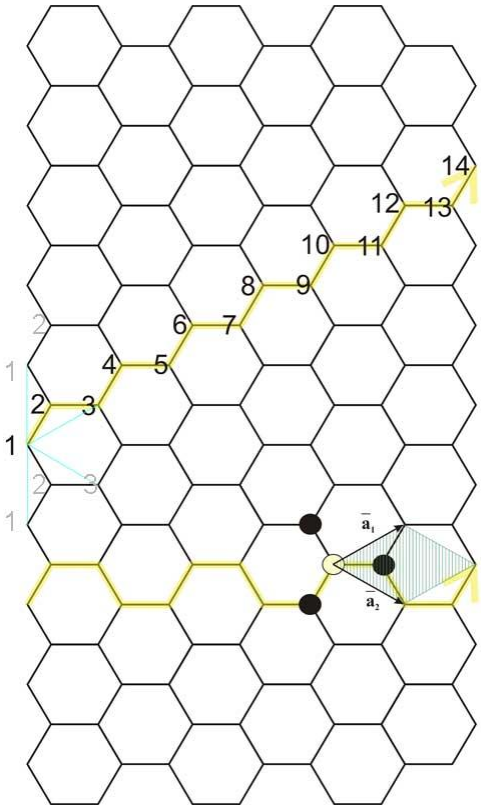


Рис. 3.20. Вертикальная (Zig-zag) полоска графена

Для случая, изображённого на Рис. 3.19 полоска имеет ширину в 11 ячеек, находящихся на разном уровне, что составляет 26 различно колеблющихся атомов. Для случая, изображённого на Рис. 3.20 полоска имеет ширину в 6 ячеек, что составляет 14 различно колеблющихся атомов.

Для расчёта частот фононов в графеновых нанолентах учитывались те же самые виды двух- и трехчастичных взаимодействий, как и в графене (см. уравнение (3.3)). Для нахождения частот фононных мод необходимо решить систему из трех уравнений движения для каждого неэквивалентного атома наноленты, то есть для всех атомов из трансляционного элемента (если у нас N атомов в трансляционном элементе получится 3N уравнений). Как и в графене эти атомы могут принадлежать или первой (белые атомы) или второй (черные атомы) подрешётке Браве (см. Рис. 3.1).

На Рис. 3.21 и 3.22 показаны фононные дисперсии для графеновых нанолент “Arm-chair” и “Zig-zag” шириной в 6 ячеек. В случае нанолент число ветвей колебаний значительно больше, чем в графене. Это связано с пространственным конфайнментом колебательных мод в направлении толщины нанолент. В результате этого, возникает дополнительно расщепление энергетических уровней.

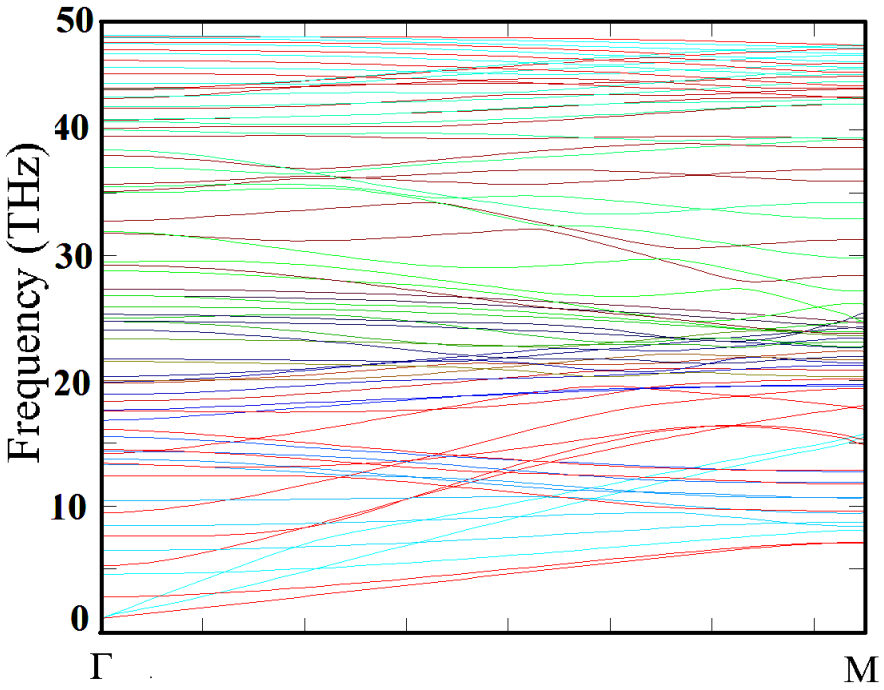


Рис. 3.21. Дисперсии в горизонтальной (Arm-chair) полоске графена. Направление Г-М.

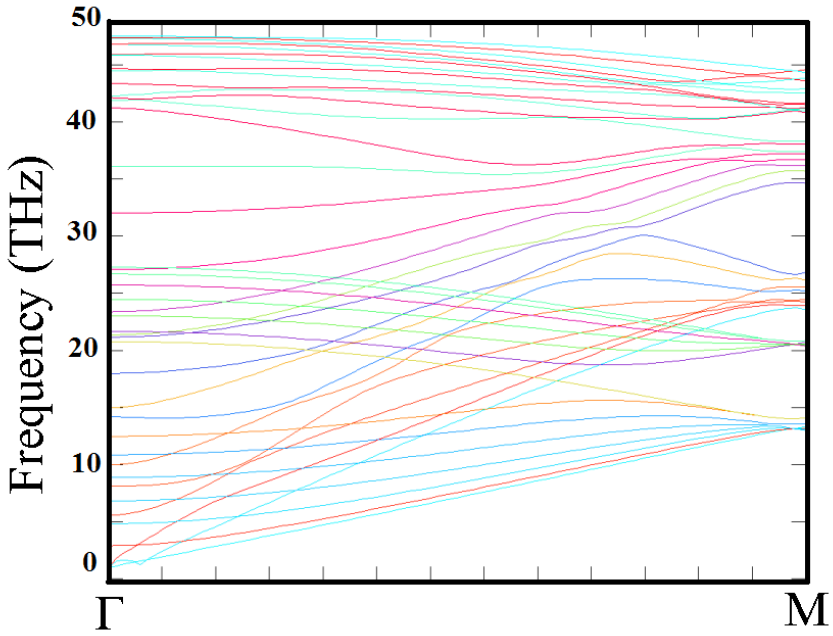


Рис. 3.22. Дисперсии в вертикальной полоске графена. (Zig-zag). Направление Г-М.

3.5 Решёточная теплопроводность графена

Как и для плоских гетероструктур, теплопроводность графена может быть посчитана по формуле [9, 3,127]

$$k_{ph} = \frac{1}{4\pi \cdot h_layer \cdot k_B T^2} \sum_s \left(\int_0^{q_{\max}} \left(\hbar\omega_s(q)\right)^2 \cdot \left(\frac{\partial \omega_s(q)}{\partial q}\right)^2 \cdot \tau\left(\omega_s(q)\right) \cdot \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T}\right)-1\right)^2} qdq \right) \quad (3.98)$$

где h_layer - ширина листа графенового монослоя.

Тепловой поток через лист графена равен

$$W_{ph} = k_{ph} \cdot h_layer \quad (3.99)$$

отсюда

$$W_{ph} = \frac{1}{4\pi\, k_B T^2} \sum_s \left(\int_0^{q_{\max}} \left(\hbar\omega_s(q)\right)^2 \cdot \left(\frac{\partial\omega_s(q)}{\partial q}\right)^2 \cdot \tau\left(\omega_s(q)\right) \cdot \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{k_B T}\right)-1\right)^2} q\,dq \right) \quad (3.100)$$

Аналогично случаю плоских полупроводниковых наноструктур при расчете теплопроводности графена и графеновых лент учитывались два механизма рассеяния фононов: Umklapp – рассеяние и рассеяние фононов на границах слоя/ленты (см. формулы (2.42) - (2.44)).

На Рис. 3.23 представлена зависимость теплопроводности монослоя графена от ширины листа графена *d*. Параметр поверхностного рассеяния *p* менялся от 0.5 до 0.95. Видна сильная зависимость теплопроводности от ширины листа графена, а так же от величины параметра поверхностного рассеяния. Значение $p = 0.95$ соответствует почти полному отражению фононов от границ листа графена без рассеяния. При изменении p от 0.5 до 0.95 теплопроводность увеличилась в 1.5 раза. При изменении *d* от 5 мкм до 50 мкм теплопроводность также увеличивается примерно в полтора раза. Сильная зависимость теплопроводность от *d* и *p* объясняется большими значениями длины свободного пробега в графене. В экспериментальных работах [71,72] длина свободного пробега фонона была оценены в несколько сотен нанометров при T = 300 К. Это значение примерно на порядок превышает длину свободного пробега фононов в объемных кремнии и германии и является сравнимым с толщинами графеновых пленок / лент. Поэтому зависимость рассеяния на границах пленки от *p* и *d* влечет зависимость решёточной теплопроводности от этих параметров. Экспериментальные данные показывают, что средняя длина свободного пробега фононов в графене может достигать сотен нанометров, что сравнимо с размерами графеновых пленок [71,72]. Это примерно на порядок больше, чем в кремнии или германии. Поэтому даже в микрометровых графеновых пленках теплопроводность сильно зависит как от ширины пленки, так и от шероховатости ее границ. Сильная зависимость теплопроводности графена от размеров пленки и шероховатости её краёв объясняет широкий интервал экспериментально измеренных значений теплопроводности при комнатной температуре [71,72,137-140]: $3000\frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}} - 5300\frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$ 3000 Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$ – 5100 Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$.

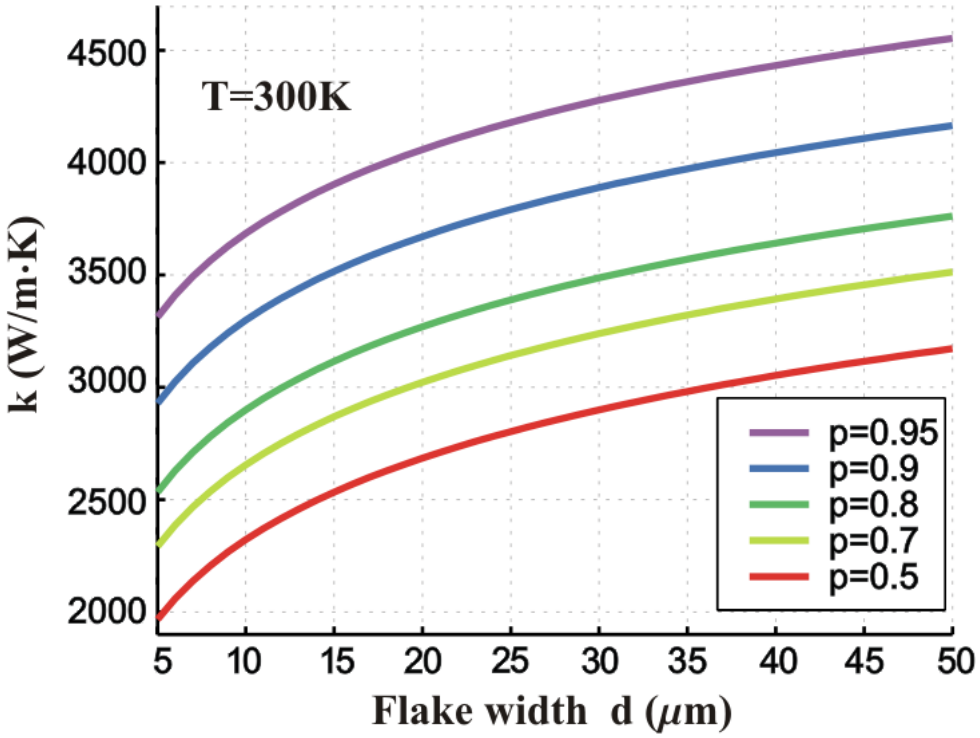


Рис. 3.23. Зависимость теплопроводности монослоя графена от ширины листа графена d для нескольких значений параметра поверхностного рассеяния p. Кривые были получены для абсолютной температуры T=300K.

На Рис. 3.24 изображена зависимость теплопроводности от температуры для нескольких значений параметра поверхностного рассеяния *p*. При низких температурах рост температуры ведет к росту теплопроводности, что объясняется температурным заселением фононных мод и их вовлечением в процессы переноса тепла. При температурах 70 К – 100 К теплопроводность достигает своего максимума и в дальнейшем падает с ростом температуры из-за усиления Umklapp – рассеяния.

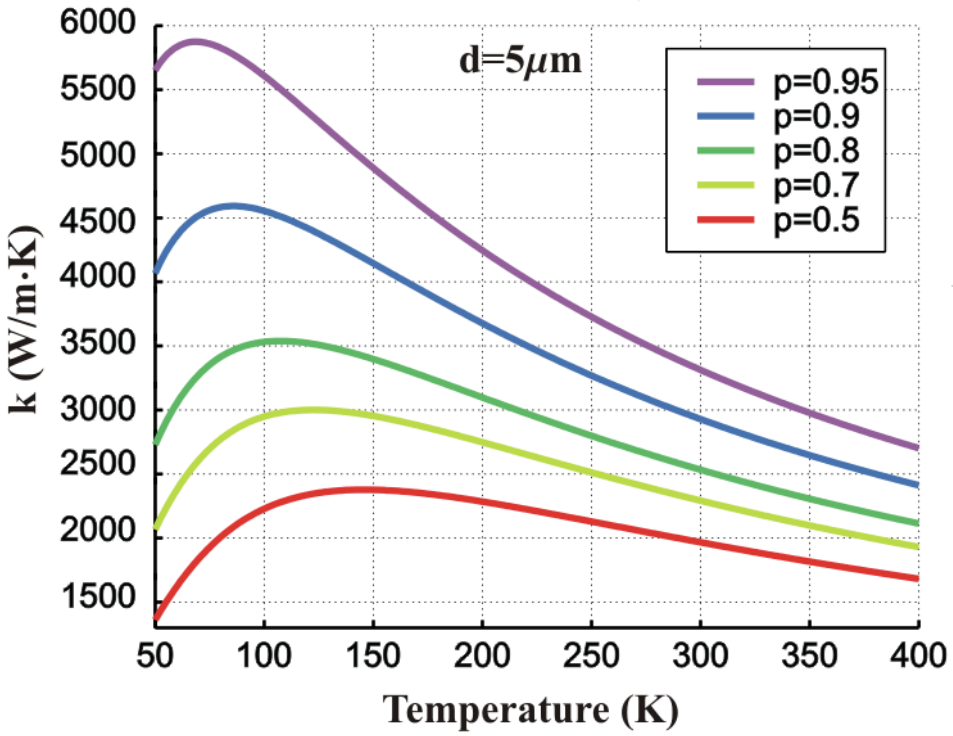


Рис. 3.24. Зависимость теплопроводности монослоя графена от абсолютной температуры для нескольких значений параметра поверхностного рассеяния p. Кривые были получены для ширины листа графена $d = 5\ \mu m$.

На Рис. 3.25 показана зависимость теплопроводности листа графена шириной $d = 5\ \mu m$ от абсолютной температуры. Значение параметра поверхностного рассеяния $p = 0.9$. Расчёты были выполнены для нескольких наборов параметров Грюнайзена для *LA* и *TA* ветвей, так как в разных источниках значения параметра Грюнайзена колеблется от 0.8 до 2 [101,131,141-143]. Как следует из Рис. 3.25 решёточная теплопроводность сильно зависит от параметра Грюнайзена: при комнатной температуре теплопроводность менялась от $2000\ \frac{Вт}{м \cdot К}$ (для $\gamma_{LA} = 2$ и $\gamma_{TA} = 1$) до $5300\ \frac{Вт}{м \cdot К}$ (для $\gamma_{LA} = 1.6$ и $\gamma_{TA} = 0.75$) в хорошем согласии с экспериментальными значениями [71,72,138-140].

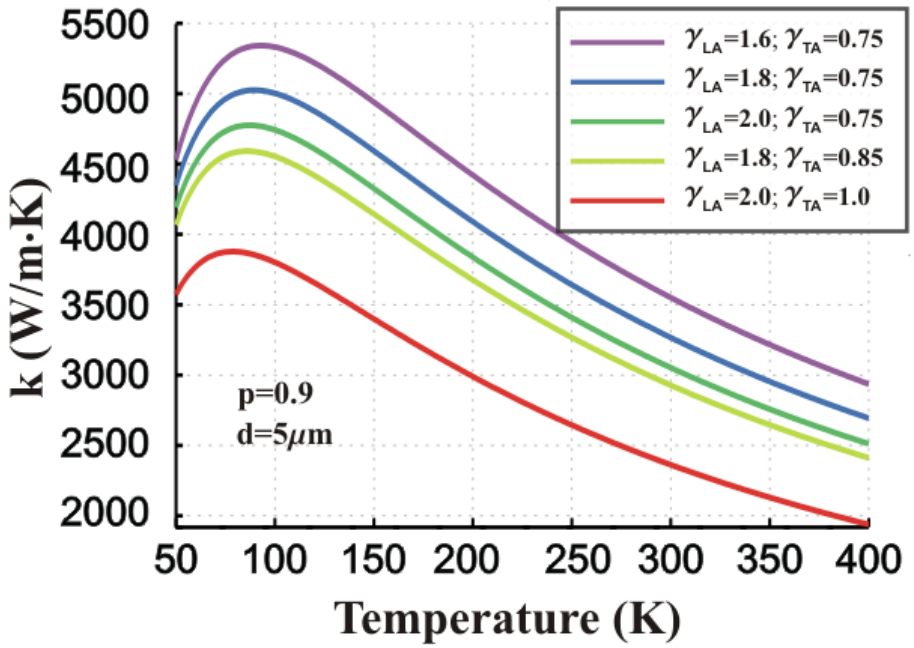


Рис. 3.25. Зависимость теплопроводности монослоя графена от абсолютной температуры для нескольких значений параметра Грюнайзена для LA и TA ветвей. Кривые были получены для ширины листа графена d = 5 μm **и параметра поверхностного рассеяния p = 0.9.**

3.6. Решёточная теплопроводность графита

Для расчета теплопроводности графита мы будем следовать подходу, развитому в работах [132,141]. В этих работах авторы предполагают, что тепловой транспорт в графите в большей степени двумерный для всех фононов с частотами превышающими некоторую частоту ω_c. Фононы с $\omega > \omega_c$ рассматривались как фононы, переносящие тепло только вдоль плоскостей слоев графита (2D-фононы), а фононы с $\omega \le \omega_c$ рассматривались как фононы, участвующие в трехмерном переносе тепла (3D-фононы). Вклад от этих низкоэнергетических длинноволновых фононов считался пренебрежимо малым [132,141] из-за предположения об их низкой скорости и дополнительного межслоевого рассеяния. В этом параграфе будет проведен расчет вкладов в теплопроводность от 2D – и 3D – фононов и будет показано, что вклад от 3D-фононов не является пренебрежимо – малым.

Из анализа поверхностей постоянных частот в графите (см. Рис. 3.17) следует, что для частот $\omega_{const} < \omega_{c,s}$, где $\omega_{c,s} \equiv \omega_s(A)$ эти поверхности представляют собой цилиндры, которые закрыты сверху и снизу. $A(0,0,q_{z_max})$ – это точка на границе трехмерной зоны

Бриллюэна. Рост ω_{const} ведет к удлинению цилиндров вдоль оси *OZ*, то есть в направлении перпендикулярном слоям графита. Для $\omega_{const} \geq \omega_{c,s}$ поверхности постоянной частоты имеют цилиндрическую форму, причем как сверху, так и снизу (считая вдоль оси OZ) горлышко цилиндров остается открытым. Радиус этой цилиндрической формы уменьшается для q_z близких к q_{z_max}. Это утончение цилиндров объясняется увеличением колебательной энергии в *OZ* – направлении с увеличением q_z и соответственным уменьшением как энергии колебаний в плоскости слоев графита, так и радиуса цилиндра $q_{\|} = (q_x^2 + q_y^2)^{1/2}$, который образуется в сечении поверхности постоянной частоты плоскостью $q=q_z$.

Для вывода аналитических формул вклада в теплопроводность от 3D и 2D фононов приближенно представим поверхности постоянной частоты в виде цилиндрических поверхностей $\omega_s(\vec{q}) = \omega_s^{\|}(\vec{q}_{\|})\theta(|q_{z,c}| - |q_z|)$, где $\theta(|q_{z,c}| - |q_z|) = 1$ если $|q_{z,c}| - |q_z| > 0$ и $\theta(|q_{z,c}| - |q_z|) = 0$ в противном случае. Значение $q_{z,c}$ определяется из условия, что частота колебаний линейно зависит от q_z: $q_{z,c} = \omega_s^{\|} / \upsilon_s^{\perp}$, где $\upsilon_s^{\perp} = \omega_{c,s} / q_{z,\max}$. Последнее подтверждается расчетом дисперсии частоты фононов вдоль направления *ГА* (см. Рис. 3.18). Тогда, теплопроводность, определяемую формулой (2.35), можно представить в виде суммы [9]: $K \equiv K_{xx} = \sum_{s=LA,TA,ZA} K_s^{\omega \leq \omega_{c,s}} + K_s^{\omega > \omega_{c,s}}$, где $K_s^{\omega \leq \omega_{c,s}}$ и $K_s^{\omega > \omega_{c,s}}$ - это вклады в теплопроводность от 3D и 2D – фононов, соответственно:

$$K_s^{\omega \leq \omega_{c,s}} = \frac{1}{8\pi^3} \int_{\omega_{\min,s}}^{\omega_{c,s}} \int_0^{2\pi} \hbar \omega_s^{\|}(q_{\|}) \tau_{U,s}(\omega_s^{\|}) \upsilon_s^{\|}(q_{\|})) \cos^2\varphi \frac{\partial N_0}{\partial T} q_{\|} d\omega_s^{\|} d\varphi \int_{-q_{z,c}}^{q_{z,c}} dq_z =$$
$$= \frac{\hbar^2}{4\pi^2 \upsilon_s^{\perp} k_B T^2} \int_{\omega_{\min,s}}^{\omega_{c,s}} [\omega_s^{\|}(\vec{q}_{\|})]^3 \tau_{U,s}(\omega_s^{\|}) \upsilon_s^{\|}(q_{\|})) \frac{\exp(\hbar\omega_s^{\|} / k_B T)}{[\exp(\hbar\omega_s^{\|} / k_B T) - 1]^2} q_{\|} d\omega_s^{\|}. \quad (3.101)$$

$$K_s^{\omega > \omega_{c,s}} = \frac{1}{8\pi^3} \int_{\omega_{c,s}}^{\omega_{\max,s}} \int_0^{2\pi} \hbar \omega_s^{\|}(q_{\|}) \tau_{U,s}(\omega_s^{\|}) \upsilon_s^{\|}(q_{\|}) \cos^2\varphi \frac{\partial N_0}{\partial T} q_{\|} d\omega_s^{\|} d\varphi \int_{-q_{z,\max}}^{q_{z,\max}} dq_z =$$
$$= \frac{\hbar^2 \omega_{c,s}}{4\pi^2 \upsilon_s^{\perp} k_B T^2} \int_{\omega_{c,s}}^{\omega_{\max,s}} [\omega_s^{\|}(q_{\|})]^2 \tau_{U,s}(\omega_s^{\|}) \upsilon_s^{\|}(q_{\|}) \frac{\exp(\hbar\omega_s^{\|} / k_B T)}{[\exp(\hbar\omega_s^{\|} / k_B T) - 1]^2} q_{\|} d\omega_s^{\|}. \quad (3.102)$$

Подставляя в уравнения (3.101) и (3.102) время рассеяния фононов в Umklapp – процессах $\tau_{U,s} = M\upsilon_s^2 \omega_{\max,s} / (\gamma_s^2 k_B T [\omega_s^{\|}]^2)$ [9] и учитывая полученные законы дисперсий частот фононов, был проведен расчет $K_s^{\omega \leq \omega_c}$ и $K_s^{\omega > \omega_c}$. Нижний предел интегрирования в

первом интеграле $\omega_{\min,s}$ находится из соображения, что средняя свободная длина пробега фонона не может превышать толщину слоя графита $L = \tau_{U,s}(\omega_{\min,s})\upsilon_s$ [127,144], то есть $\omega_{\min,s} = \sqrt{M[\upsilon_s^{\|}]^3 \omega_{\max,s}/(k_B T L \gamma_s^2)}$, где M – это массы элементарной ячейки графена, а γ_s - параметр Грюнайзена для ветви s (s = TA_1, TA_2, LA_1, LA_2, ZA_1, ZA_2). Для объемного графита $L \to \infty$ и $\omega_{\min,s} = 0$.

Параметры Грюнайзена в графене и графите сильно зависят от фононной ветви [101,131,141-143]. Поэтому при моделировании теплопроводности графита мы использовали разные значения параметров Грюнайзена для разных ветвей колебаний: $\gamma_{LA} = 2, \gamma_{TA} = 1,$ и $\gamma_{ZA} = -1.5$ [9]. С такими параметрами теплопроводность объемного графита при T = 300 К получилась равной 1900 Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$, что отлично согласуется с экспериментальным значением для пиролитического графита [145]. Вклады в теплопроводность от 3D – фононов, которые считались пренебрежимо – малыми в [132,141] оказались равными ~ 50 % для LA – фононов и ~ 40 % для TA – фононов.

На Рис. 3.26 показана зависимость теплопроводности от толщины слоя графита L. Для малых L, когда $\omega_{\min,s} > \omega_{c,s}$, $K^{3D} = \sum_{s=LA,TA,ZA} K_s^{\omega \le \omega_{c,s}} = 0$, а $K^{2D} = \sum_{s=LA,TA,ZA} K_s^{\omega > \omega_{c,s}} \sim \log L$, поэтому полная теплопроводность логарифмически зависит от толщины слоя: $K \sim \log L$. С ростом L, K^{2D} перестает зависеть от L когда начинает выполняться неравенство $\omega_{\min,s} \le \omega_{c,s}$, $K^{3D} \sim (A - BL^{-1/2})$ и общая теплопроводность растет с L как K=$(K_0 - BL^{-1/2})$, где K_0, A и B – это параметры не зависящие от L. При $L \to \infty$, $\omega_{\min,s} \to 0$ и теплопроводность стремиться к объемной теплопроводности графита. Как видно из Рис. 3.26, теплопроводность слоя графита достигает объемного предела при L ~ 10 мм для всех рассмотренных температур.

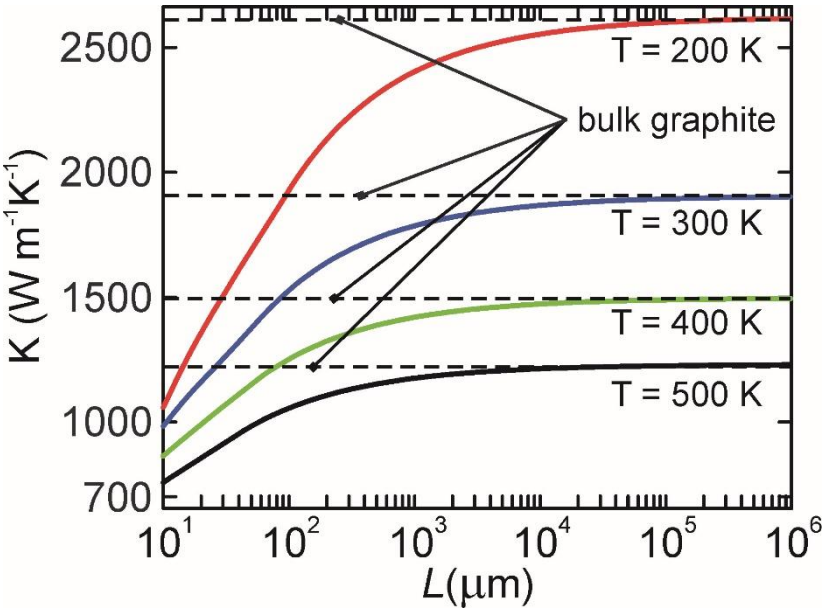


Рис. 3.26. Зависимость решёточной теплопроводности слоя графита от его толщины *L*.

3.7 Выводы к Главе 3

Используя модель полей валентных сил были выведены уравнения движения атомов в однослойном, двухслойном и трехслойном графене, а также в “Arm-chair” и “Zig-zag” графеновых нанолентах. Были рассчитаны и исследованы энергетические спектры фононов в этих наноструктурах. Были теоретические исследованы зависимости теплопроводности графеновых лент от их толщины, шероховатости границ и параметров Грюнайзена решётки. Было установлено, что

1. В двухслойном и трехслойном графене появляется расщепление дисперсионных кривых фононов вблизи центра зоны Бриллюэна, которое вызвано пространственным конфайнментом фононов вдоль *Z*-направления. Для всех ветвей колебаний (за исключением *ZA* – ветвей) это расщепление быстро исчезает с ростом q и при $q > 0.4$ nm^{-1} ветви колебаний становятся двукратно вырожденными;
2. ZA – ветвь становится двукратно вырожденной при $q > 7$ nm^{-1};
3. В графеновых нанолентах происходит расщепление энергетических уровней фононов вследствие пространственного конфайнмента фононов в направлении перпендикулярном оси наноленты. Картина расщепления уровней зависит как от ширины полоски, так и от ее типа (“Arm-chair” или Zig-zag”).
4. Графен демонстрирует высокие значения решёточной теплопроводности из-за достаточно слабого (по сравнению с другими полупроводниковыми материалами)

рассеяния фононов. В зависимости от ширины пленки, шероховатости ее границ и температуры получены значения теплопроводности в диапазоне от $1500\ \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$ до $6000\ \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$

5. Сильная зависимость теплопроводности графена от параметров Грюнайзена кристаллической решётки, от толщины пленки и шероховатости её границ может объяснить большой разброс в значениях теплопроводности, полученный в экспериментальных работах [71,72,138-140].

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

В диссертационной работе была развита “Valence force field” модель колебаний кристаллической решётки алмазоподобных гетероструктур и графеновых слоев. В рамках этой модели были выведены уравнения движения атомов и теоретически изучены фононные состояния

- в плоских трехслойных гетероструктурах Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge;
- в квантоворточечных сверхрешётках Si/Ge;
- в графите, графене и графеновых лентах.

Были исследованы процессы рассеяния фононов и решёточная теплопроводность в графеновых пленках и плоских гетероструктурах Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge.

Было установлено, что

- в гетероструктурах и сверхрешётках возникает сильное расщепление дисперсионных кривых, вызванное пространственным конфайнментом фононов. В результате этого, число фононных ветвей в наноструктурах больше, чем в объемном случае и зависит от толщины наноструктуры;
- в гетероструктурах и сверхрешётках на базе кремния и германия появляется три вида фононных мод: (1) кремний-подобные моды, колебания которых сосредоточены в кремниевых слоях/квантовых точках; (2) германий-подобные моды, колебания которых сосредоточены в германиевых слоях/германиевой матрице и общие (гетероструктурные) моды, колебания которых происходят и в кремниевом и в германиевом материале;
- В двухслойном и трехслойном графене появляется расщепление дисперсионных кривых фононов вблизи центра зоны Бриллюэна, которое вызвано пространственным конфайнментом фононов вдоль Z-направления. Для всех ветвей колебаний (за исключением ZA – ветвей) это расщепление быстро исчезает с ростом q и при $q > 0.4$ nm^{-1} ветви колебаний становятся двукратно вырожденными; ZA – ветвь становится двукратно вырожденной при $q > 7$ nm^{-1};
- В графеновых нанолентах происходит расщепление энергетических уровней фононов вследствие пространственного конфайнмента фононов в направлении перпендикулярном оси наноленты. Картина расщепления уровней зависит как от ширины полоски, так и от ее типа (“Arm-chair” или Zig-zag”).

- решёточная теплопроводность в гетероструктурах со слоями нанометровой толщины сильно зависит как от толщины слоев, так и от шероховатости их поверхностей. Эта зависимость объясняется сильным влиянием поверхностного рассеяния фононов на теплопроводность в таких гетероструктурах;
- температурные зависимости теплопроводности демонстрируют максимум. Этот максимум объясняется противоборством двух эффектов: (I) эффекта увеличения числа фононных мод, участвующих в переносе тепла, с ростом температуры за счет заселения фононных состояний, который увеличивает теплопроводность и (II) эффекта усиления трёхфононного Umklapp - рассеяния с ростом температуры, которое уменьшает теплопроводность. В зависимости от толщин и материала слоев гетероструктур, а также от интенсивности поверхностного рассеяния фононов, максимум может быть более или менее выраженным и может достигаться при температурах от ~ 70 К до ~ 200 К.
- теплопроводность как Si/Ge/Si, так и Ge/Si/Ge наноструктур с нанометровыми толщинами слоев в 3 – 15 раз меньше, чем теплопроводность объемного кремния при T = 300 К. Этот результат хорошо согласуется с предсказаниями более ранних теоретических работ, в которых фононные моды исследовались в рамках менее точных континуальных или “face-centered-cubic cell” моделей.
- Графен демонстрирует высокие значения решёточной теплопроводности из-за достаточно слабого (по сравнению с другими полупроводниковыми материалами) рассеяния фононов. В зависимости от ширины пленки, шероховатости ее границ и температуры получены значения теплопроводности в диапазоне от $1500\,\frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$ до $6000\,\frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$.
- Сильная зависимость теплопроводности графена от параметров Грюнайзена кристаллической решётки, от толщины пленки и шероховатости её границ может объяснить большой разброс в значениях теплопроводности графена, полученный в различных экспериментальных работах.

Полученные результаты позволяют сформулировать следующие рекомендации:

- для количественного описания фононных процессов в наноструктурах необходимо использовать динамические модели колебаний кристаллической решётки;

- для получения высоких значений теплопроводности в трехслойных Si/Ge/Si и Ge/Si/Ge гетероструктурах с нанометровыми толщинами слоёв необходимо уменьшить шероховатость поверхностей слоев;
- при сравнении теплопроводности графена, полученной в разных экспериментах, необходимо учитывать ее сильную зависимость не только от температуры, но и от ширины пленки и от шероховатости ее границ;
- так как поверхностное рассеяния фононов сильно влияет на решёточную теплопроводность в наноструктурах необходимо дальнейшее развитие теории поверхностного рассеяния фононов, выходящее за пределы приближения времен релаксации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. RIDLEY, B.K., ZAKHLENIUK, N., BABIKER, M. Continuum model for acoustic and optical phonons in heterostructures. În: *Solid State Communications*, 2000, vol. 116, p. 385-388.
12. MESON W.P. *Physical Acoustic. vol. 1, part A*. New York: Academic Press, 1964. 515 p.
13. BALANDIN, A.A., POKATILOV, E.P., NIKA, D.L. Phonon engineering in hetero- and nanostructures. În: *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2007, vol. 2, 140-170.
14. BALANDIN, A.A., NIKA, D.L. Phononics in low-dimensional materials. În: *Materials Today*, 2012, vol. 15, 266 – 275.

15. POKATILOV, E.P., NIKA, D.L., BALANDIN, A.A. Phonon spectrum and group velocities in AlN/GaN/AlN and related heterostructures. În: *Superlattices and Microstructures*, 2003, vol. 33, 155-171.
16. POKATILOV, E.P., NIKA, D.L., BALANDIN, A.A. A phonon depletion effect in ultrathin heterostructures with acoustically mismatched layers. În: *Applied Physics Letters*, 2004, vol. 85, p. 825-827.
17. POKATILOV, E.P., NIKA, D.L., BALANDIN, A.A. Acoustic-phonon propagation in rectangular semiconductor nanowires with elastically dissimilar barriers. În: *Physical Review B*, 2005, vol. 72, p. 113311.
18. POKATILOV, E.P., NIKA, D.L., BALANDIN, A.A. Acoustic phonon engineering in coated cylindrical nanowires. În: *Superlattices and Microstructures*, 2005, vol. 38, p. 168-183.
19. RYTOV, S.M. Acoustical properties of a thinly laminated medium. În: *Soviet Physics - Acoustics*, 1956, vol. 2, p. 68-80.
20. BANNOV, N., ARISTOV, V., MITIN, V., et al. Electron relaxation times due to the deformation-potential interaction of electrons with confined acoustic phonons in a free-standing quantum well. În: *Physical Review B*, 1995, vol. 51, p. 9930-9942.
21. 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.
22. RAMAYYA, E. B., KNEZEVIC, I. Ultrascaled silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. În: *Proceedings of the 13th International Workshop on Computational Electronics*. Beijing, 2009.
23. RAMAYYA, E.B. VASILESKA, D., GOODNICK, S. M., et al. Electron mobility in silicon nanowires. În: *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2007, vol. 6, p. 113-117.s
24. KNEZEVIC, I., RAMAYYA. E. B., VASILESKA, D., et al. Diffusive transport in quasi-2D and quasi-1D electron systems. În: *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2009, p. 1725-1753.
25. BORN, M., HUANG, K. *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford: Clarendon Press, 1954. 420 p.
26. PASCUAL-GUTIÉRREZ, J.A., MURTHY, J.Y., VISKANTA, R. Limits of size confinement in silicon thin films and wires. În: *Proceedings of ASME Summer Heat Transfer Conference*. San Francisco, California, USA, 2005.

27. MINGO, N. Calculation of Si nanowire thermal conductivity using complete phonon dispersion relations. În: *Physical Review B*, 2003, vol. 68, p. 113308.
28. TAMURA, S., TANAKA, Y., MARIS, H. Phonon group velocity and thermal conduction in superlattices. În: *Physical Review B*, 1999, vol. 60, p. 2627-2630.
29. 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.
30. NIKA, D.L., POKATILOV, E.P., BALANDIN, A.A., et al. Reduction of lattice thermal conductivity in one-dimensional quantum-dot superlattices due to phonon filtering. În: *Physical Review B*, 2011, vol. 84, p. 165415.
31. NIKA, D.L., COCEMASOV, A., ISACOVA C., et al. Suppression of phonon heat conduction in cross-section modulated nanowires. În: *Physical Review B*, 2012, vol. 85, p. 205439.
32. COCEMASOV, A.I., NIKA, D.L., BALANDIN, A.A. Phonons in twisted bilayer graphene. În: *Physical Review B*, 2013, vol. 88, p. 035428.
33. NIKA, D.L., COCEMASOV, A.I., BALANDIN, A.A. Specific heat of twisted bilayer graphene: Engineering phonons by atomic plane rotations. În: *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 105, p. 031904.
34. COCEMASOV, A.I., NIKA, D.L., BALANDIN, A.A. Engineering of thermodynamic properties of bilayer graphene by atomic plane rotations: the role of out-of-plane phonons. În: *Nanoscale*, 2015, vol. 7, p. 12851.
35. ЛАНДАУ, Л.Д. ЛИФШИЦ, Е. М. *Теоретическая Физика. Теория Упругости.* Москва: Наука, 1965, с. 131.
36. ФЕДОРОВ, Ф.И. *Теория Упругих Волн в Кристаллах*. Москва: Наука, 1965, с. 41-42.
37. MORSE, R.W. Dispersion of compressional waves in isotropic rods of rectangular cross section. În: *The Journal of the Acoustical Society of America*, 1948, vol. 20, p. 833-838.
38. МИКЕР, Т., МЕЙТЦЛЕР, А. *Волноводное распространение в протяжённых цилиндрах и пластинах*. Физическая Акустика. Москва: Мир, 1966, p. 140-203.
39. MORSE, R.W. The velocity of compressional waves in rods of rectangular cross section. În: *The Journal of the Acoustical Society of America*, 1950, vol. 22, p. 219-223.
40. NISHIGUCHI, N., ANDO, Y., WYBOURNE, M.N. Acoustic phonon modes of rectangular quantum wires. În: *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1997, vol. 9, p. 5751-5764.

41. ВИКТОРОВ, И.А. *Звуковые поверхностные волны в твердых телах*. Москва: Наука, 1981. 287 с.
42. OLINER, A.A. *Acoustic Surface Waves*. Springer, 1978, 334 p. ISBN 3-5400-8575-0.
43. BANNOV, N., MITIN, V., STROSCIO, M.A. Confined Acoustic Phonons in a Free-Standing Quantum Well and Their Interaction with Electrons. În: *Physica Status Solidi (b)*, 1994, vol. 183, p. 131-142.
44. NISHIGUCHI, N. Confined and interface acoustic phonons in a quantum wire. În: *Physical Review B*, 1994, vol. 50, p. 10970-10980.
45. ZOU, J., BALANDIN, A. Phonon heat conduction in a semiconductor nanowire. În: *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 89, p. 2932.
46. KHITUN, A., BALANDIN, A., LIU, J.L. et al. In-plane lattice thermal conductivity of a quantum-dot superlattice. În: *Journal of Applied Physics*, 2000, vol. 88, p. 696-699.
47. ZINCENCO, N. T*he management of transport properties in nanostructures using the phonon engineering methods*: tz. de doctor in stiinte fizico-matematice. Chisinau, 2010. 115 p.
48. BALANDIN, A.A. Acoustic phonon confinement in nanostructures and its effect on the thermal conductivity. În: *Book of Abstract of the PHONONS-2004 International Conference*. St.-Petersburg, Russia, 2004, p. 6-7.
49. АНСЕЛЬМ, А.И. *Введение в теорию полупроводников*. Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1978. 618 с.
50. NICA, D. *Kinetic effects determined by the interaction of electrons with acoustic oscillations in quantum heterostructures*: tz. de doctor in stiinte fizico-matematice. Chisinau, 2006. 120 p.
51. BORN, M., KARMAN, Th. Über Schwingungen in Raumgittern. În: *Physikalische Zeitschrift*, 1912, vol. 13, pp. 297-309.
52. HERMAN, F. Lattice vibrational spectrum of germanium. În: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1959, vol. 8, pp. 405-418.
53. KEATING, P.N. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure. În: *Physical Review B*, 1966, vol. 145, pp. 637-645.
54. LEIBFRIED, G., LUDWIG, W. Theory of anharmonic effects in crystals. În: *Solid State Physics*, 1961, vol. 12, pp. 275-444.

55. 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.
56. TUBINO, R., PISERI, L., ZERBI, G. Lattice dynamics and spectroscopic properties by a valence force potential of diamondlike crystals: C, Si, Ge, and Sn. În: *Journal of Chemical Physics*, 1972, vol. 56, pp. 1022-1039.
57. WEBER, W. Adiabatic bond charge model for phonons in diamond, Si, Ge, and α-Sn. În: *Physical Review B*, 1977, vol. 15, pp. 4789-4803.
58. YIP, S., CHANG, Y. Phonon dispersion relations in semiconductor superlattices in the adiabatic bond-charge model. În: *Superlattices and Microstructures*, 1985, vol. 1, pp. 165-171.
59. WARREN, J.L., YARNELL, J.L., DOLLING, G., et al. Lattice dynamics of diamond. În: *Physical Review*, 1967, vol. 158, p. 805.
60. KIANG, C.H. GODDARD III, W.A. Effective Hamiltonians for motions with disparate time scales: The quantum shell model and the classical statistical shell model. În: *The Journal of chemical physics*, 1993, vol. 98, pp. 1451-1457.
61. PASCUAL-GUTIÉRREZ, J.A., MURTHY, J.Y., VISKANTA, R. Confinement Effects in Two-Dimensional Silicon Structures. În: *ASME Summer Heat Transfer Conference,* San Francisco, California, USA, 2005, pp. 371-380.
62. BAZANT, M.Z., KAXIRAS, E., JUSTO, J.F. Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon, În: *Physical Review B*, 1997, vol. 56, pp. 8542-8552.
63. MUSGRAVE, M.J.P., POPLE, J.A. A General valence force field for diamond. În: *Proceedings of the Royal Society A*, 1962, vol. 268, pp. 474-484.
64. PAUL, A., LUISIER, M., KLIMECK, G. Modified valence force field approach for phonon dispersion: from zinc-blende bulk to nanowires. În: *Journal of Computational Electronics*, 2010, vol. 9, pp. 160-172.
65. McMURRY, H.L., SOLDBRIG Jr, A.W., BOYTER, J.K. The use of valence force potentials in calculating crystal vibrations. În: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1967, vol. 28, pp. 2359-2368.
66. DOLLING, G. Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids. *IAEA*, Vienna, Austria, 1963, p. 37.
67. NELIN, G. Harmonic lattice dynamics of germanium. În: *Physical Review B*, 1974, vol. 10, p. 4331.

68. NELIN, G., NILSSON, G. Study of the Homology between Silicon and Germanium by Thermal-Neutron Spectrometry. În: *Physical Review B*, 1972, vol. 6, p. 3777.
69. LI, X.-P., CHEN, G., ALLEN, P.B. et al. Energy and Vibrational Spectrum of the Si(111) (7x7) Surface from Empirical Potentials, În: *Physical Review B*, 1988, vol. 38, pp. 3331-3341.
70. BALANDIN, A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. În: *Nature Materials*, 2011, vol. 10, pp. 569-581.
71. BALANDIN, A., GOSH, S., BAO, W., et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. În: *Nano Letters*, 2008, vol. 8, pp. 902-907.
72. GHOSH, S., BAO, W., NIKA, D.L., et al. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. În: *Nature Materials*, 2010, vol. 9, pp. 555 – 558.
73. 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.
74. WIRTZ, L, RUBIO, A. The phonon dispersion of graphite revisited. În: *Solid State Communications*, 2004, vol. 131, p. 141.
75. MOHR, M., MAULTZSCH, J., DOBARDZIC, E., et al. Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering. În: *Phys. Rev. B*; 2007, vol. 76, p. 035439.
76. FALKOVSKY, L.A. Symmetry constraints on phonon dispersion in graphene. În: *Phys. Lett. A*, 2008, vol. 372, p. 5189.
77. PEREBEINOS, V., TERSOFF, J. Valence force model for phonons in graphene and carbon nanotubes. În: *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 79, p. 241409(R).
78. MICHEL, K.H., VERBERCK, B. Theory of the evolution of phonon spectra and elastic constants from graphene to graphite *Phys. Rev. B*, 2008, vol. 78, p. 085424.
79. WANG, H., WANG, Y., CAO, X., et al. Vibrational properties of graphene and graphene layers. În: *J. Raman Spectrosc.*, 2009, vol. 40, p. 1791.
80. GHOSH, S., CALIZO, I., TEWELDEBRHAN, D., et al. Extremely high thermal conductivity in graphene: Prospects for thermal management application in nanoelectronic circuits. În: *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 92, pp. 151911.
81. AKSAMIJA, Z., KNEZEVIC, I. Lattice thermal conductivity of graphene nanoribbons: Anisotropy and edge roughness scattering. În: Appl. Phys. Lett., 2011, vol. 98, p. 141919.
82. SANDERS, G.D., NUGRAHA, A.R.T, SATO, K., et al. Theory of coherent phonons in carbon nanotubes and graphene nanoribbons. În: *J. Phys.: Condens. Matter*, 2013, vol. 25, p. 144201

83. LINDSAY, L., BROIDO, D. Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene. În: *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, p. 205441.

84. LINDSAY, L., BROIDO, D., MINGO, N. Flexural phonons and thermal transport in graphene. În: *Phys. Rev. B*, 2010, 82, p. 115427.

85. LINDSAY, L., BROIDO, D., MINGO, N. Flexural phonons and thermal transport in multilayer graphene and graphite. În: *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 83, p. 235428.

86. SINGH, D., MURTHY, J.Y., FISHER T.S. Mechanism of thermal conductivity reduction in few-layer graphene. În: *J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 110, p. 044317.

87. LU, Q, GAO, W., HUANG, R. Atomistic simulation and continuum modeling of graphene nanoribbons under uniaxial tension. În: *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2011, vol. 19, p. 054006.

88. LINDSAY, L., LI, W., CARRETE, J., et al. Phonon thermal transport in strained and unstrained graphene from first principles. În: *Phys. Rev. B*, 2014, vol. 89, p. 155426.

89. BARBARINO, G., MELIS, C., COLOMBO, L. Effect of hydrogenation on graphene thermal transport. În: *Carbon*, 2014, vol. 80, pp. 167 – 173.

90. HAHN, K.R., MELIS, C., COLOMBO, L. Thermal transport in nanocrystalline graphene investigated by approach-to-equilibrium molecular dynamics simulations. În: *Carbon*, 2016, vol. 96 pp. 429-438.

91. NIHIRA, T., IWATA, T. Temperature dependence of lattice vibrations and analysis of the specific heat of graphite. În: *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 68, p.134305.

92. KITIPORNCHAI, S., HE, X.Q., LIEW, K.M. Continuum model for the vibration of multilayered graphene sheets. În: *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 72, p. 075443.

93. QIAN, J., ALLEN, M.J., YANG, Y., et al. Quantized long-wavelength optical phonon modes in graphene nanoribbon in the elastic continuum model. În: *Superlatt. Microstruct.*, 2009, vol. 46, p. 881

94. DROTH, M., BURKARD, G. Acoustic phonon and spin relaxation in graphene nanoribbons. În: *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 84, p. 155404.

95. CHOWDHURY, R., ADHIKARI, S., SCARPA, F., et al. Transverse vibration of single-layer graphene sheets. În: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, vol. 44, p. 205401.

96. ALOFI, A., SRIVASTAVA, G.P. Phonon conductivity in graphene. În: *J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 112, p. 013517.

97. ALOFI, A., SRIVASTAVA, G.P. Thermal conductivity of graphene and graphite. În: *Phys. Rev. B*, 2013, vol. 87, p. 115421.

98. ALOFI, A., SRIVASTAVA, G.P. Evolution of thermal properties from graphene to graphite. În: *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 104, p. 031903.

99. DUBAY, O. KRESSE, G. Accurate density functional calculations for the phonon dispersion relation of graphite layer and carbon nanotubes. În: *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 67, p. 035401.

100. MAULTZSCH, J., REICH, S., THOMSEN, C., et al. Phonon dispersion in graphite. În: *Phys. Rev. Lett.*, 2004, vol. 92, p. 075501.

101. 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

102. LAZERRI, M., ATTACCALITE, C., WIRTZ, L., et al. Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite. În: *Phys. Rev. B*, 2008, vol. 78, p. 081406(R).

103. YAN, J.-A., RUAN, W.Y., CHOU, M.Y. Phonon dispersions and vibrational properties of monolayer, bilayer, and trilayer graphene: density-functional perturbation theory. În: *Phys. Rev. B*, 2008, vol. 77, p. 125401.

104. GILLEN, R., MOHR, M., THOMSEN, C., et al. Vibrational properties of graphene nanoribbons by first-principles calculations. În: *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 80, p. 155418.

105. GUPTA, S.K., SONI, H.R., PRAFULLA, K.J. Electronic and phonon bandstructures of pristine few layer and metal doped graphene using first principles calculations. În: *AIP Advances*, 2013, vol. 3, p. 032117.

106. ZHANG, T., HEID, R., BOHNEN, K.-P., et al. Phonon spectrum and electron-phonon coupling in zigzag graphene nanoribbons. În: *Phys. Rev. B*, 2014, vol. 89, p. 205404.

107. PESIC, E., DAMLJANOVIC, V., GAJIC, R., et al. Density functional theory study of phonons in graphene doped with Li, Ca and Ba. În: *Europhysics Letters*, 2015, vol. 112, p. 67006.

108. ZHAN, Z., RUAN, X. Thermal conductivity of monolayer graphene: Convergent and lower than diamond. În: *Phys. Rev. B*, 2023, vol. 108, L121412.

109. LIN, H., JIAN, Q, LI, D. et al. Recent advances in thermal conductivity and thermal applications of graphene and its derivatives nanofluids. În: *Appl. Therm. Eng.*, 2023, vol. 218, p. 119176.

110. HUANG, W., WANG, Z., ZHOU, H. et al. Highly thermal conductive Graphene/Paraffin composite for efficient thermal management of electronics. În: *Appl. Therm. Eng*., 2024, vol. 246, p. 122958.

111. CHENG, Y., FAN, Z., Zhang, T. et al. Magic angle in thermal conductivity of twisted bilayer graphene. În: *Mater. Today. Phys.*, 2023, vol. 35, p. 101093.

112. NIKA, D.L., BALANDIN, A.A. Two-dimensional phonon transport in graphene. În: *J. Phys.: Cond. Matt.*, 2012, vol. 24, pp. 233203.

113. AL-JISHI, R., DRESSELHAUS, G. Lattice-dynamical model for graphite. În: *Physical Review B*, 1982, vol. 26, pp. 4514 – 4522

114**.** LEROUX, M., GRANDJEAN, N., MASSIES J., et al. Barrier-width dependence of group-III nitrides quantum-well transition energies. În: *Physical Review B*, 1999, vol. 60, pp. 1496-1499.

115**.** BYKHOVSKI, A.D., GELMONT, B.L., SHUR, M.S. Elastic strain relaxation in GaN–AlN–GaN semiconductor–insulator–semiconductor structures. În: *Journal of Applied Physics*, 1995, vol. 78, pp. 3691-3696.

116. 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.

117. PHILLIPS, J. Evaluation of the fundamental properties of quantum dot infrared detectors. În: *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 91, p. 4590.

118. Аскеров, А., Покатилов, Е., Ника, Д. Развитие “Valence Force Field” модели динамической решётки для плоских многослойных наноструктур. În: *International Conference of Young Researchers, Vth edition, November 9, 2007 Chişinău, Moldova. Scientific Abstracts* p.126

119. Аскеров, А., Покатилов, Е., Ника, Д. Анализ колебаний наноразмерных гетероструктур Si-Ge-Si, Ge-Si-Ge методом динамической теории Valence Force Field (VFF). În: *Материалы Высших курсов стран СНГ, Синхротронные и нейтронные исследования наносистем (СИН-нано)* 7 – 26 июля, 2008, Москва – Дубна, Россия

120. Ascherov, A.S., Nika, D.L., Pokatilov, E.P. Phonon properties of planar heterostructures Si/Ge/Si and Ge/Si/Ge, În: *Proceedings of the XIth International Young Scientists' Conference on Applied Physics*, June 15-18, 2011, Kyiv, Ukraine, pp. 106-107

121. Nika, D.L., Pokatilov, E.P., Askerov, A.S. Phonon states in Si/Ge quantum dots superlattices, În: *Abstracts of the 4th International Conference "Material Science and Condense Matter Physics",* 23-25 September, 2008, Chisinau, Republic of Moldova, p.146.

122. Аскеров, А., Покатилов, Е., Ника, Д. Фононные свойства сверхрешёток из квантовых точек Si/Ge. În: *Abstracts of the 4th International Conference "Material Science and Condense Matter Physics",* 23-25 September, 2008, Chisinau, Republic of Moldova, p. 119

123. А.С. Аскеров, Е.П. Покатилов, Д.Л. Ника, Фононные свойства сверхрешёток из квантовых точек Si/Ge. În: *Тезисы докладов XVII Республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Физика Конденсированного Состояния»,* 16 – 17 Апреля, 2009, Гродно, Беларусь, pp. 9-10

124. 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

125. KLEMENS, P.G. Heat conduction in solids by phonons. În: *Thermochimica Acta*, 1993, vol. 218, pp. 247-255.

126. ZINCENCO, N.D., NIKA, D.L., POKATILOV, E.P., et al. Acoustic phonon engineering of thermal properties of silicon-based nanostructures. În: *Journal of Physics: Conference Series*, 2007, vol. 92, pp. 012086-1-012086-4

127. NIKA, D.L., GHOSH, S., POKATILOV, E.P., et al. Lattice thermal conductivity of graphene flakes: Comparison with bulk graphite. În: *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 94, p. 203103.

128. АСКЕРОВ, А. Теплопроводность в слоях графена. În: *Rezumatele ale comunicărilor, Conferinţa ştiinţifică naţională cu participare internaţională „Integrare prin Cercetare şi Inovare”*, Chişinău, 28-29 septembrie 2016. p. 268-270

129. АСКЕРОВ, А. Фононные спектры в графеновых нанолентах. În: *Studia Universitatis, Seria “Ştiinţe exacte şi economice”*, 2018, nr.2(112) p. 53-59.

130. AIZAWA, R., SOUNDA, S., OTANI, Y. et al. Bond softening in monolayer graphite formed on transition-metal carbide surfaces. În: *Physical Review B*, 1990, vol. 42, p. 11469.

131. HANFLAND, M., BEISTER, H., SYASSEN, K. Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes. În: *Physical Review B*, 1989, vol. 39, p. 12598.

132. KLEMENS, P.G. Theory of Thermal Conduction in Thin Ceramic Films. În: *International Journal of Thermophysics*, 2001, vol. 22, p. 265.

133. 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.

134. 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.

135. 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.

136. NICKLOW, R., WAKABAYASHI, N., SMITH, H.G. Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite In: *Physical Review B*, 1972, vol. 5, p. 4951.

137. Rhombohedral Graphite: https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/rhombohedral-graphite (посещалась 09.09.2023).

138. CAI, W., MOORE, A.L., ZHU, Y. et al. Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition. În: *Nano Letters*, 2010, vol. 10, p. 1645.

139. JAUREGUI, L. A., YUE, Y., SIDOROV, A., et al. Thermal Transport in Graphene Nanostructures: Experiments and Simulations. În: *ECS Transactions*, 2010, vol. 28, p. 73.

140. SEOL, J. H., JO, I., MOORE, A.L. et al. Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene. În: *Science*, 2010, vol. 328, p. 213.

141. KLEMENS, P.G., PEDRAZA, D.F. Thermal conductivity of graphite in the basal plane. În: *Carbon*, 1994, vol. 32, p. 735.

142. POPOV, M., KYOTANI, M., KOGA, Y. Superhard phase of single wall carbon nanotube: comparison with fullerite C60 and diamond. În: *Diamond and Related Materials*, 2003, vol. 12, p. 833 – 839.

143. GONCHAROV, A. F., ANDREEV, V. D. Raman scattering in carbon films at high pressures. În: *Soviet Physics JETP*, 1991, vol. 73, 140.

144. KLEMENS, P.G. Theory of the A-Plane Thermal Conductivity of Graphite. În: *Journal of Wide Bandgap Materials*, 2000, vol. 7, p. 332-229.

145. TAYLOR, R. The thermal conductivity of pyrolytic graphite. În: *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical, Experimental and Applied Physics*, 1966, vol. 13, p. 157 – 166.

ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ

Нижеподписавшийся, заявляю под личную ответственность, что материалы, представленные в докторской диссертации, являются результатом личных научных исследований и разработок. Осознаю, что в противном случае, буду нести ответственность в соответствии с действующим законодательством.

Аскеров Артур

Подпись 

Число 26.04.2024

CURRICULUM VITAE



Name: Artur S. Ascherov
Date of Birth: January 04, 1982
Place of Birth: Chisinau, Republic of Moldova
Marital Status: Married
Citizenship: Republic of Moldova
Address: str.N.Zelinski 35, ap.2, MD–2038, Chisinau, Republic of Moldova
Contact Telephone: (+373) 796 70 144, (+373) 22 55 72 03
E-mail: art_ask@rambler.ru

Education

09/1989 – 06/1999 – Theoretical Lyceum "B.P.Hashdeu", Chisinau, Moldova,
Specialization in Chemistry and Biology

09/1999 – 06/2004 Department of Physics, State University of Moldova, Chisinau, Moldova
M.S. in Physics (2004),
Title: "Acoustic properties of nanodimesnional heterostructure GaN/AlN/GaN"
Scientific Advisor: Prof. Evghenii P. Pocatilov
Average grade: 9.47 (of maximal 10 accepted in Moldova)

2005 - 2009 **PhD student**
Department of Theoretical Physics, State University of Moldova, Chisinau, Moldova
Research Supervisor: Prof. Evghenii P. Pokatilov

Employment

Scientific Researcher, Moldova State University, Department of Physics, Scientific Research Laboratory "Physics and engineering of nanomaterials „E. Pokatilov"

Scientific journeys

-2008 June, Participant of the Summer School on Nanotechnology, International Nuclear Research Center (Dubna, Russia);
-2008 July, Participant of the Summer School on Nanotechnology, Russian Research Centre Kurchatov Institute (Moscow, Russia);
-2010 February, University of Duisburg-Essen, Duisburg, Germany
-2010 October, Institute for Integrative Nanosciences, IFW, Dresden, Germany

Participation in the international research projects:

US Civilian Research and Development Foundation (CRDF) Awards:
CRDF ***MOE2-2679-CS-03*** (researcher, 2005-2007)
MRDA ***MOE2-3057-CS-03*** (researcher, 2005-2007)

INTAS Award no. ***05-104-7656*** (researcher, 2006-2008)

Bilateral projects between Republic of Moldova and Russian Federation:
no. 06.35.CRF (researcher, 2006-2007)
no. 08.820.05.29RF (researcher, 2008-2009)
Bursa DAAD Leonhard-Euler 2010

Honors

1. DAAD Scholarships for investigation of phonon properties in nanowires, 2009.
2. Best Presentation Award, Conference of the Young Scientists on the Condenced Matter Physics, April 16-17, 2009, Grodno, Belorussia.

Research Interests

- Development of the Valence-Force Field Dynamic Lattice Model for Phonons in Semiconductor Nanodimensional Structures, Graphene and Nano-Ribbons;
- Theoretical modeling and simulation of the thermal, kinetic and optical properties of nanostructures.

Publications

- **12** scientific articles
- **22** conference abstracts

Significant Publications:

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 : 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 : 10.1103/PhysRevB.79.155413

3. POKATILOV, E.P., NIKA, D.L., **ASKEROV, A.S.**, ZINCENCO, N.D., BALANDIN, A.A. The size-quantized oscillations of the optical-phonon-limited electron mobility in AlN/GaN/AlN nanoscale heterostructures. In: *Journal of Physics: Conference Series*. 2007, vol. 92, 012022. DOI 10.1088/1742-6596/92/1/012022

4. POKATILOV, E. P., NIKA, D. L., **ASKEROV, A. S.**, BALANDIN, A. A. Size-quantized oscillations of the electron mobility limited by the optical and confined acoustic phonons in the nanoscale heterostructures. In: *Journal Of Applied Physics*. 2007, vol.102, pp. 054304-1–054304-7. DO https://doi.org/10.1063/1.2777105I: