UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Cu titlu de manuscris C.Z.U: 539.21

COCEMASOV ALEXANDR

PROCESELE FONONICE ÎN GRAFEN ȘI NANOSTRUCTURI PE BAZA DE SILICIU

131.04 – FIZICĂ COMPUTAȚIONALĂ ȘI MODELAREA PROCESELOR

Autoreferatul tezei de doctor în fizică

CHIŞINĂU, 2015

Teza a fost elaborată în Laboratorul de Cercetări Științifice "Fizica și ingineria nanomaterialelor și sinergetica E. Pokatilov" a Universității de Stat din Moldova.

Conducător stiintific:

NICA Denis	doctor în științe fizico-matematice, specialitatea – fizica teoretică.
Referenți oficiali:	
CASIAN Anatol	doctor habilitat în științe tehnice, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei.
BELOUSOV Igor	doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei.

Componența consiliului științific specializat:

PALADI Florentin	președinte, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor
	universitar, Universitatea de Stat din Moldova.
GURAU Virginia	secretarul științific, doctor în științe fizico-matematice, conferențiar
	universitar, Universitatea de Stat din Moldova.
GERU Ion	doctor habilitat în științe fizico-matematice, membru-corespondent al
	Academiei de Științe a Moldovei, profesor universitar, Institutul de
	Chimie al Academiei de Științe a Moldovei.
TRONCIU Vasile	doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar universitar,
	Universitatea Tehnică a Moldovei.
BOLDIREV Serghei	doctor în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător,
	Universitatea de Stat din Moldova.
ENACHE Nicolae	doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar,
	Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei.

Susținerea va avea loc la 19 Iunie, 2015 ora 15:00 în ședința Consiliului științific specializat D 30.131.04-01 din cadrul Universității de Stat din Moldova (str. A. Mateevici 60, bl. 4, aud. 222, Chişinău, MD-2009, Moldova).

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la biblioteca Universității de Stat din Moldova (str. A. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009, Moldova) și la pagina web a C.N.A.A. (www.cnaa.md).

Autoreferatul a fost expediat la 11.05.2015.

Secretar științific al Consiliului științific specializat, GURĂU Virginia, doctor, conferențiar universitar

Conducător șiințific, NICA Denis, doctor, conferențiar cercetător

Autor, COCEMASOV Alexandr

semnătura

semnătura

semnătura

© Cocemasov Alexandr, 2015

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETÀRII

<u>Relevanța și importanța subiectului Tezei</u> este determinată de interesul sporit din partea comunității științifice și inginerești față de structuri și materiale nanodimensionale cu proprietăți electronice și fononice sporite. Investigarea proceselor electronice și fononice în nanostructuri împreună cu căutarea materialelor și geometriilor nanodimensionale noi cu proprietăți electronice și fononice "ajustate" în mod corespunzător reprezintă una din cele mai importante probleme ale nanoștiinței moderne. Avansarea tehnologică în scalare dimensională a diferitor structuri, materiale în ultimele decenii a determinat mai multe progrese în diverse domenii: electronică, fononică, managementul termic, termoelectricitate, fotovoltaică, stocarea energiei, etc. Dezvoltarea viitoare a acestor direcții necesită o înțelegere profundă a proceselor electronice și fononice la scara nano.

Electronii și fononii se manifestă în toate proprietățile materialelor: mecanice, optice, termice, etc. Confainmentul spațial al electronilor și fononilor în nanostructuri afectează puternic spectrul lor energetic, densitatea de stări și interacțiunea electron-fonon. Astfel, nanostructurile oferă o nouă cale de control a proceselor electronice și fononice împreună cu interacțiunea electron-fonon via ingineria electronică și fononică, adică prin ajustarea corespunzătoare a relațiilor de dispersie a electronilor și fononilor. Datorită faptului că fononii sunt principalii purtători de căldură în mai multe nanostructuri, de exemplu semiconductoare și de carbon, unul din domeniile unde ingineria fononică joacă un rol extrem de important este managementul termic la nivelul nanodimensional. Miniaturizarea agresivă a dispozitivelor electronice și viteza lor de operatiune în crestere face în particular importantă problema îndepărtării căldurii de la circuitele electronice. Prin urmare, căutarea științifică a materialelor cu conductibilitatea termică sporită devine crucială pentru dezvoltarea de mai departe a micro- și nanoelectronicii. O altă direcție unde ingineria electronică și fononică pot da un impuls imens în performanță este termoelectricitatea. Termoelectricitatea prezintă o oportunitate unică de aceea că poate fi utilizată la generarea energiei electrice din căldura excesivă degajată de diferite surse: cipuri integrate, automobile, clădiri, etc. Aceasta la rândul său va asigura si redresarea căldurii excesive. Nanostructurile uni- și bidimensionale sunt unele din cei mai de perspectivă materiale termoelectrice care permit separarea ingineriei proceselor electronice și fononice. Abilitatea de manipulare a proprietăților materiale la nivelul atomar cu ajutorul unor astfel de nanostructuri ca nanofire, nanostraturi și suprarețele joacă un rol extrem de important în sporirea eficienței termoelectrice.

<u>Scopul acestei Teze</u> este investigarea proceselor electronice și fononice în grafen și nanostructuri pe baza de siliciu, cât și determinarea nanostructurilor noi pentru ingineria electronică și fononică efectivă.

Pentru atingerea acestui scop, au fost formulate următoarele obiective:

- 1. Determinarea nanostructilor uni- și bidimensionale noi cu parametrii geometrici și materiali specifici, ca candidați de perspectivă pentru ingineria electronică și fononică.
- 2. Dezvoltarea modelelor teoretice pentru descrierea stărilor fononice și electronice în nanostructurile uni- și bidimensionale noi.
- 3. Investigarea proprietăților electronice, fononice și termice a materialelor nanostructurate uniși bidimensionale noi, cât și a celor convenționale.

Pentru realizarea obiectivelor propuse au fost utilizate următoarele metode și modele teoretice:

- 1. Teoria dinamicii rețelei cristaline pentru modelarea stărilor fononice în nanostructurile uni- și bidimensionale noi.
- 2. Extinderea și aplicarea modelului masei efective pentru cercetarea stărilor electronice în nanostructurile noi.
- Extinderea şi aplicarea metodei ecuației cinetice Boltzmann pentru modelarea proprietăților termice a nanostructurilor uni- şi bidimensionale noi.

Importanța teoretică și noutatea științifică a rezultatelor este oglindită în următoarele:

- A fost dezvoltat modelul Born von Karman a dinamicii reţelei cristaline pentru nanostraturi, suprareţele planare, nanofire cu secţiunea transversală modulată şi grafenul multistrat cu aranjare cristalină diferită.
- 2. A fost studiată influența materialului de înveliș și a modulației secțiunii transversale asupra proceselor fononice și electronice în nanofirele pe baza de Si.
- 3. A fost dezvoltată o metodă teoretică pentru calcularea perioadei de relaxare în procesele de împrăştiere a fononilor pe interfeţele suprareţelelor Si/Ge şi a fost studiată influenţa calităţii interfeţelor Si/Ge asupra proprietăţilor fononice şi termice al acestor suprareţele.
- 4. A fost studiată influența aranjării cristaline asupra proceselor fononice și termice în grafenul multistrat.

O <u>problemă științifică importantă</u> a fost soluționată în Teză – a fost demonstrată și investigată teoretic posibilitatea de control a proceselor fononice în grafenul bistrat prin rotația straturilor de grafen unul împotriva altuia în jurul axei perpendiculare planului straturilor.

Rezultate științifice principale înaintate spre susținere:

 A fost prezisă teoretic o reducere de 5 ori a fluxului termic fononic la temperatura camerei în nanofirele din Si cu secțiunea transversală modulată în comparație cu nanofirele din Si cu secțiune constantă.

- A fost demonstrată teoretic o scădere drastică cu 3 ordine de mărime a conductibilității termice fononice la temperatura camerei în nanofirele din Si cu secțiune transversală modulată, acoperite cu înveliş din Ge, în comparație cu nanofirul din Si cu secțiunea constantă.
- A fost prezisă teoretic apariția unui nou tip de fononi hibrizi dependenți de unghiul de rotație în grafenul bistrat cu rotație dintre straturi.
- 4. A fost demonstrată teoretic dependența de temperatură de tip T^n a căldurii specifice fononice pentru T < 15 K, unde n = 1 pentru grafenul cu un singur strat, n = 1.6 pentru grafenul bistrat și n = 1.3 pentru grafenul bistrat cu rotație dintre straturi.

<u>Valoarea aplicativă</u> a Tezei constă în următoarele recomandări propuse în baza rezultatelor teoretice obținute:

- 1. Suprarețele planare Si/Ge cu amestecarea atomilor la interfețe sunt de perspectivă pentru aplicații de filtrare fononică.
- Nanofirele modulate pe baza de siliciu cu înveliş din Ge ori SiO₂ datorită transportului termic redus sunt de perspectivă pentru aplicații termoizolante şi termoelectrice.
- Grafenul bistrat "twisted" cu diferite unghiuri de rotație poate fi recomandat pentru aplicații de evacuare controlată a căldurii de la dispozitive electronice datorită proprietăților termice sporite şi dependenței căldurii specifice de unghiul de rotație dintre straturi.

<u>Aprobarea rezultatelor ştiințifice:</u> rezultatele obținute în Teză au fost prezentate la următoarele conferințe științifice internaționale: International Conference of Young Researchers "*ICYR*" (Chișinău, Moldova, ediții 2009-2012); 9th European Conference on Thermoelectrics "*ECT-2011*" (Thessaloniki, Grecia, 2011); DPG Spring Meeting – 2012 (Berlin, Germania, 2012); International Conference on Modern Information and Electronic Technologies "*MIET*" (Odesa, Ucraina, edițiile 2012-2014); I-st All-Russian Congress of Young Scientists (Sankt-Petersburg, Rusia, 2012); International Scientific Conference for Undergraduate and Postgraduate Students and Young Scientists "*Lomonosov*" (Moscova, Rusia, edițiile 2012-2013); CECAM-Workshop: Nanophononics (Bremen, Germania, 2013); DPG Spring Meeting – 2014 (Drezda, Germania, 2014).

Publicațiile: rezultatele prezentate în Teză sunt sistematizate în 33 lucrări științifice publicate, inclusiv 6 articole de cercetare în revistele ISI și 15 teze la conferințe internaționale. 2 articole și 2 teze au fost publicate fără coautori.

<u>Structura Tezei:</u> Teza constă din Întroducere, 4 Capitole și Concluzii generale și recomandări. Teza cuprinde 200 titluri bibliografice, 140 pagini, 66 figuri și 7 tabele.

Cuvintele-cheie: fononi, electroni, nanostrat, suprarețea, nanofir, grafen, dinamica rețelei, modulație, proprietăți termice.

CONȚINUTUL TEZEI

În Întroducere relevanța, importanța științifică și noutatea rezultatelor prezentate în Teză este descrisă.

În **Capitolul 1** este prezentată o analiză detaliată a cercetărilor teoretice și experimentale recente a proceselor electronice și fononice în nanostructurile uni- și bidimensionale.

În **Capitolul 2** modelul Born-von Karman (BvK) a dinamicii rețelei cristaline pentru nanostraturi și suprarețele planare cu rețea cristalină de tip diamant a fost dezvoltată. Imaginea schematică a structurilor cercetate este arătată în Figura 1.



Fig. 1. Imaginea schematică a nanostratului omogen (a) și a suprarețelei planare (b).

În baza teoriei dinamicii rețelei BvK pentru nanostraturi și suprarețele planare, sistemul ecuațiilor de mișcare pentru atomi din monostratul *s* poate fi prezentat, în aproximația armonică, ca:

$$m_{s}\omega^{2}U_{i}(s,\vec{q}) = \sum_{j=x,y,z} \sum_{s'=1}^{N} D_{ij}(s,s',\vec{q})U_{j}(s',\vec{q}) \qquad i=x,y,z,$$
(1)

unde *s*, *s'* – numerotează monostraturi și primesc valori dintre 1 și *N*, m_s – masa atomului din monostratul *s*, ω – frecvența fononului, \vec{q} – vectorul de undă a fononului, $U_i(s)$ – componenta *i* a vectorului de amplitudini deplasării atomice din monostratul *s*, D_{ij} – elementul matricei dinamice, dat de expresie:

$$D_{ij}(s,s',\vec{q}) = \sum_{n'_{s'}} \Phi_{ij}(n_s,n'_{s'}) \exp\left(\mathbf{i}\vec{q} \times \left(\vec{r}(n'_{s'}) - \vec{r}(n_s)\right)\right),\tag{2}$$

unde $\vec{r}(n_s)$ – rază-vector al atomului n_s și $\Phi(n_s, n'_{s'})$ – matricea constantelor de forță ce descrie interacțiunea dintre perechea de atomi $(n_s, n'_{s'})$. Este luată în calcul interacțiunea dintre două cele mai apropiate sfere de coordonație, astfel sumarea în Ecuația (2) se face după toți atomii n' din din două sfere de coordonație al atomului n. Indicele n aici denotă atomul plasat în centrul sferelor de coordonație pentru care se scriu ecuațiile de mișcare. Dinamica rețelei este descrisă

de două matrice a constantelor de forță: $\Phi(n_s, n'_{s'}) = - \begin{pmatrix} \alpha(n_s, n'_{s'}) & \beta(n_s, n'_{s'}) & \beta(n_s, n'_{s'}) \\ \beta(n_s, n'_{s'}) & \alpha(n_s, n'_{s'}) & \beta(n_s, n'_{s'}) \\ \beta(n_s, n'_{s'}) & \beta(n_s, n'_{s'}) & \alpha(n_s, n'_{s'}) \end{pmatrix} \text{ pentru}$

prima sferă și
$$\Phi(n_s, n'_{s'}) = -\begin{pmatrix} \gamma(n_s, n'_{s'}) & \gamma(n_s, n'_{s'}) & 0\\ \gamma(n_s, n'_{s'}) & \gamma(n_s, n'_{s'}) & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
 pentru cea de-a doua sferă.

Pentru obținerea spectrului energetic al fononilor sistemul de ecuații de mișcare (1) cu matricea dinamică (2) a fost soluționat numeric. În Figura 2 sunt prezentate spectrele energetice a fononilor în direcția cristalografică [100] în siliciu volumetric (panoul (a)) și nanostratul din siliciu cu grosimea de 10 nm (panoul (b)).



Fig. 2. Spectrul energetic fononic a Si volumetric (a) și nanostratului din Si cu grosimea de 10 nm (b). Pătrățele denotă datele experimentale din Ref. [1].

Cum se vede din Figura 2(a) modelul BvK dezvoltat cu trei parametri reproduce destul de bine tot specificul spectrului fononic a siliciului volumetric, cu excepția supraestimării energiei fononilor TA și TO pentru $q > 0.5 \cdot q_{max}$, unde $q_{max} = 11.57 \ nm^{-1}$. Această supraestimare este explicată prin faptul că numai interacțiunea de rază scurtă dintre atomi este luată în calcul în modelul BvK. Comportamentul curbelor de dispersie fononică în direcții cristalografice [110] și [111] este analogică. În Figura 2(b) este prezentat spectrul fononic a nanostratului din Si cu grosimea de $d = 10 \ nm$ în direcția cristalografică [100]. Confainmentul dimensional puternic dea lungul axei Z rezultă în cuantificarea spectrului energetic a fononilor, adică în apariția unui număr larg de ramuri fononice cuantificate. Analogic cu siliciu volumetric în spectrul fononic al nanostratului putem observa trei "pachete" de ramuri fononice: de tip TA, de tip LA și de tip TO(LO). Însă, spre deosebire de cazul volumetric, unde toate vibrațiile atomilor sunt divizate exact pe transversale/longitudinale și acustice/optice, în nanostraturi apar vibrații esențial diferite și anume vibrații mixte transversal-longitudinale și acusto-optice. Ca rezultat, un număr mare de mode fononice în nanostraturi posedă viteza de grup redusă.

În Figura 3 spectrele energetice a fononilor în suprarețea planară Si(23ML)/Ge(5ML) sunt arătate pentru două direcții diferite în zona Brillouin (BZ).



Fig. 3. Spectrul energetic fononic a suprarețelei planare Si(23ML)/Ge(5ML) în direcția $(0,0,0) \rightarrow (0,0,q_z^{\max})$ (a) și direcția $(0,q_y^{\max},0) \rightarrow (0,q_y^{\max},q_z^{\max})$ (b).

Putem observa din Figura 3 că spectrul energetic a fononilor în suprarețea planară Si/Ge este puternic modificată în comparație cu siliciu volumetric ori nanostratul din siliciu (vezi Figura 2). Din cauza naturii periodice a nanostructurii Si/Ge considerate, adică existența unui set de interfețe Si/Ge consecutive, dar și din cauza nepotrivirii acustice dintre Si și Ge, în suprarețea apar un număr larg de fononi prinși (localizați) în diferite segmente a suprarețelei: straturi de Si, straturi de Ge sau interfețe Si/Ge. O manifestare clară a efectului de localizare putem observa dacă vom considera fononii de energie înaltă din Figura 3(a). Energia maximală a fononilor în germaniu este ~ 40 meV, de aceea toate modele fononice în suprarețea Si/Ge cu energia mai mare decât această valoare trebuie să fie localizați în segmentele din Si. Este clar din Figura 3(a) că fononii cu energia mai mare decât 40 meV practic nu au dispersie, adică posedă o viteză de grup aproape zero și astfel sunt localizați în segmentele din siliciu a suprarețelei Si/Ge. Mai mult ca atât, putem observa din Figura 3(b) că în direcții în apropierea graniței BZ fononii cu lungimea de undă scurtă sunt la fel fără dispersie și posedă o viteză de grup foarte redusă.

În nanostraturi a fost luate în calcul două mecanisme de bază a împrăștierii fononice: împrăștierea fonon-fonon de tip Umklapp și împrăștierea fononilor pe suprafețe externe. Timpul total de împrăștiere a unui fonon cu vectorul de undă \vec{q} din nivelul de energie *s* a fost calculat conform regulii lui Matthiessen: $\tau_{tot,s}(q) = (\tau_{U,s}^{-1}(q) + \tau_{b,s}^{-1}(q))^{-1}$, unde $\tau_{U,s}(q)$ și $\tau_{b,s}(q)$ sunt timpuri de viață a fononilor în procesele Umklapp și procesele de împrăștiere pe suprafețe, respectiv. Pentru a evalua timpul de împrăștiere a fononilor în procesele de tip Umklapp următoarea formulă de model din Ref. [2] a fost utilizată:

$$\tau_{U,s}^{-1}(q) = B(\omega_s(q))^2 T \exp(-C/T),$$
(3)

Conform lucrării [2] această formă a timpului de împrăștiere Umklapp asigură o dependență adecvată de temperatură a conductibilității termice atât la temperaturi joase cât și la temperaturi înalte. Parametrii B și C au fost ajustate pentru a reproduce corect dependența de temperatură a conductibilității termice a siliciului volumetric.

Pentru calcularea timpului de împrăștiere a fononilor pe suprafețe externe a fost utilizată o formulă fenomenologică întrodusă pentru prima data de Ziman [3]:

$$\tau_{b,s}^{-1}(q) = \frac{1 - p(q)}{1 + p(q)} \frac{|\upsilon_s(q)|}{d},\tag{4}$$

În această abordare o parte p a fononilor se reflectă specular de suprafață, pe când toți ceilalți fononi sunt împrăștiați întâmplător în toate direcțiile, adică independent de direcția inițială a undei fononice înainte de impact cu suprafață. În acest context, parametrul p caracterizează gradul de rugozitate a suprafeței, și anume, valorile a lui p aproape de 0 corespund unei suprafețe netede, iar p aproape de 1 înseamnă o suprafață cu o rugozitate înaltă. Potrivit autorilor Ref. [3] parametrul p poate fi determinat și prin următoarea expresie: $p(q) = \exp(-2\pi q^2 \delta^2)$, unde δ – înălțimea medie a rugozității suprafeței. Această formă a parametrului p ia în calcul faptul că, când înălțimea medie a rugozității suprafeței este mult mai mare decât lungimea de undă a fononului incident, atunci împrăștierea este foarte puternică și fononul "simte" chiar și cele mai mici imperfecțiuni ale suprafeței. În acest caz parametrul p este aproape de 0. În cazul când lungimea de undă a fononului este mult mai mare decât δ atunci detaliile suprafeței sunt greu de distins pentru astfel de unde și împrăștierea va avea loc specular cu p aproape de 1.

Pentru a modela procesele de împrăștiere a fononilor în suprarețele planare Si/Ge reale a fost luate în calcul trei mecanisme de bază a împrăștierii fononice: Umklapp, împrăștierea pe suprafețe externe și împrăștierea pe interfețe Si/Ge. Timpul de împrăștiere total a unui fonon cu vectorul de undă \vec{q} din ramura energetică *s* a fost calculat conform regulii lui Matthiessen: $\tau_{tot,s}(q) = \left(\tau_{U,s}^{-1}(q) + \tau_{B,s}^{-1}(q) + \tau_{I,s}^{-1}(q)\right)^{-1}$, unde $\tau_{U,s}(q)$, $\tau_{B,s}(q)$ și $\tau_{I,s}(q)$ sunt timpurile de viață a

fononului în procesele de împrăștiere Umklapp, pe suprafețe și pe interfețe, respectiv. Teoria perturbației și formalismul de cuantizare secundară au fost utilizate pentru a modela împrăștierea

fononilor pe interfețe Si/Ge ca urmare al amestecării atomilor de Si și Ge cu mase diferite, și ecuația pentru timpul de viață a fononilor în procesele de împrăștiere pe interfețe a fost obținută.

Metoda ecuației cinetice lui Boltzmann a fost utilizată pentru cercetarea proceselor fononice și termice în nanostraturile din Si și suprarețele planare Si/Ge. Expresia analitică pentru coeficientul conductibilității termice fononice pentru nanostraturi și suprarețele planare a fost obținut în aproximația timpului de relaxare:

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{4\pi k_B T^2 d} \sum_{s} \int_{0}^{q_{max}} (h\omega_s(q))^2 (\upsilon_s(q))^2 \tau_{tot,s}(q) \frac{\exp(\frac{h\omega_s(q)}{k_B T})}{(\exp(\frac{h\omega_s(q)}{k_B T}) - 1)^2} q dq,$$
(5)

în cazul nanostratului, și:

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{4\pi^{2}k_{B}T^{2}} \sum_{s} \int_{0}^{\frac{\pi}{L_{z}}} \left\{ \int_{0}^{\frac{2\pi}{a}} (\hbar\omega_{s}(\vec{q}))^{2} (\upsilon_{z,s}(\vec{q}))^{2} \tau_{tot,s}(\vec{q}) \frac{\exp(\frac{\hbar\omega_{s}(\vec{q})}{k_{B}T})}{(\exp(\frac{\hbar\omega_{s}(\vec{q})}{k_{B}T}) - 1)^{2}} q_{\perp} dq_{\perp} \right\} dq_{z} , \qquad (6)$$

în cazul suprarețelei.

În Figura 4 este prezentată dependență de temperatură a conductibilității termice fononice în nanostraturile din siliciu cu d = 5, 10, 20 și 30 nm.



Fig. 2.4. Dependența de temperatură a conductibilității termice fononice a nanostraturilor din siliciu cu d = 5, 10, 20 și 30 nm pentru înălțimea medie a rugozității $\delta = 0.23$ nm. Datele experimentale din Ref. [4] sunt arătate pentru comparație.

Putem observa o reducere bruscă a conductibilității termice în comparație cu cazul volumetric, ceea ce este explicat de cuantificarea spectrului energetic fononic, reducerea vitezei de grup a fononilor și împrăștierea adițională a fononilor pe suprafețele externe a nanostraturilor. O scădere de 5 - 20 ori are loc la temperatura camerei în dependență de grosimea nanostraturilor.

Datele experimentale pentru nanostraturile cu d = 20 și 30 nm din Ref. [4] sunt la fel prezentate în Figura 4 pentru comparație. Un acord bun este atins pentru înălțimea medie a rugozității suprafețelor externe $\delta = 0.23$ nm. Cum putem vedea din figură, conductibilitatea termică maximală se deplasează către temperaturi mai înalte cu micșorarea grosimii d, de la $T \sim 130$ K pentru nanostratul cu d = 30 nm la $T \sim 320$ K pentru cel cu d = 5 nm. Acest comportament poate fi explicat după cum urmează: poziția maximumului conductibilității termice divizează regiunea temperaturilor joase, unde împrăștierea fononilor are loc preponderent pe suprafețe externe, de regiunea temperaturilor înalte, unde împrăștierea Umklapp este dominantă. În nanostratul mai subțire împrăștierea pe suprafețe este mai puternică în comparație cu stratul mai gros și domină până la temperaturi mai înalte, de aceea poziția maximumului conductibilității termice la dependența de temperatură se deplasează în dreapta.

În Figura 5 este prezentată conductibilitatea termică fononică a suprarețelei planare Si(35ML)/Ge(9ML) în funcție de temperatură.



Fig. 5. Dependența de temperatură a conductibilității termice fononice în suprarețea planară Si(35ML)/Ge(9ML). Triunghiuri gri denotă datele experimentale din Ref. [5].

Linii negre solide și punctate corespund calculărilor cu 1 ML și 2 ML cu amestecarea atomilor pe interfețe fără a lua în calcul împrăștierea Umklapp, pe când linia gri solidă reprezintă calculările cu 2 ML cu amestecare și toate trei mecanisme de bază de împrăștiere a fononilor. Un acord bun dintre datele teoretice și experimentale a fost obținut numai în cazul când împrăștierea Umklapp nu a fost luată în calcul, indicând că în suprarețea planară reală Si(35ML)/Ge(9ML) din Ref. [5] împrăștierea pe interfețe cu amestecarea atomilor poate fi mecanismul dominant al împrăștierii fononice. Într-adevăr, dacă împrăștierea Umklapp ar domina asupra împrăștierii pe interfețe, atunci era să observăm o reducere continuă a conductibilității termice la temperaturi

înalte, pentru că timpul de împrăștiere Umklapp depinde de temperatură ca $\tau_U \square T^{-1}$, ceea ce se vede clar în Figura 5 (vezi curba gri solidă). Însă, datele experimentale au demonstrat un alt comportament (vezi triunghiuri gri în Figura 5) și anume, conductibilitatea termică a dovedit a fi practic independentă de temperatură. O altă concluzie importantă poate fi formulată dacă comparăm curbele negre solidă și punctată, adică calculările cu un număr diferit de monostraturi cu amestecare pe interfețe. Conductibilitatea termică a suprarețelei planare Si(35ML)/Ge(9ML) cu 1 ML de amestecare pe interfețe este aproape de 2 ori mai mare decât cu 2 ML de amestecare într-un interval larg de temperatură, ceea ce demonstrează o influență puternică a împrăștierii fononice pe interfețe Si/Ge cu amestecare atomară asupra conductibilității termice fononice a suprarețelei planare Si/Ge.

Rezultatele cercetării proprietăților termice a nanostraturilor de siliciu din Teză au fost prezentate în articolul științific [1] din *Lista articolelor publicate la tema tezei*.

În **Capitolul 3** metoda masei efective a fost extinsă și aplicată la calcularea și cercetarea spectrelor energetice al electronilor și funcțiilor de undă electronice în nanofire cu înveliş Si/SiO₂ cu secțiunea transversală constantă (denotată ca NW) și modulată periodic (denotată ca MNW). În Figura 6 este prezentată imaginea schematică a nanofirelor cu înveliş cercetate. Segmentul periodic a nanofirelor este format din două puncte cuantice din Si cu dimensiuni $d_x^1 \times d_y^1 \times l_z^1$ și $d_x^2 \times d_y^2 \times l_z^2$ acoperite cu înveliş din SiO₂.



Fig. 6. Schematica nanofirului din Si cu secțiunea transversală constantă (a) și modulată periodic(b). Ambele fire sunt acoperite cu înveliş din SiO₂.

Stările electronice în aceste structuri au fost descrise prin ecuația staționară Schrodinger în aproximația masei efective, care a fost soluționată numeric utilizând tehnica diferențelor finite. În Figura 7 sunt prezentate zece nivele energetice de jos al electronului în Si NW cu secțiunea transversală constantă $d_x \times d_y = 9x9 \text{ nm}^2$ și Si MNW $d_x^1 \times d_y^1 \times l_z^1 = 5x5x1 \text{ nm}^3$; $d_x^2 \times d_y^2 \times l_z^2 = 9x9x1 \text{ nm}^3$. Ambele nanofire sunt acoperite cu înveliş din SiO₂ astfel încât secțiunea transversală totală este egală cu 15x15 nm².



 Fig. 7. Dispersia energiei electronului în nanofirul din Si cu secțiunea transversală constantă (a) și modulată periodic (b), acoperită cu înveliş din SiO₂.

Din cauza dimensiunilor nanometrice ale firelor cercetate, mișcarea electronului în planul *XY* este cuantificată și energia lui poate lua doar valori discrete. În cazul Si NW cu secțiunea constantă mișcarea electronului de-a lungul axei nanofirului (*Z*) rămâne liberă și este descrisă de legea parabolică de dispersie (vezi panoul (a) din Figura 7). În cazul Si MNW cu secțiunea modulată (panoul (b) din Figura 7) există o deviere semnificativă de la legea parabolică, ceea ce indică că mișcarea electronului de-a lungul axei *Z* nu mai este liberă și o parte a funcției de undă al electronului este localizată în segmentele mai largi a firului modulat. Putem observa și faptul că nivelele energetice de jos în MNW posedă energii mai mari în comparație cu NW, sugestând că confainmentul electronic în nanofire modulate se manifestă mai puternic. Analizând funcțiile de undă a electronului a fost găsită și o neomogenitate în distribuția funcției de undă a stării de bază de-a lungul axei nanofirului.

Modelul dinamicii rețelei cristaline BvK și metoda ecuației cinetice Boltzmann au fost aplicate la cercetarea proceselor fononice și termice în Si NW, Si MNW și nanofire din Si cu înveliș din Ge modulate periodic (Si/Ge MNW). Spectrul energetic a fononilor în Si NW cu secțiunea 14 ML x 14 ML și Si MNW cu dimensiuni 14 ML x 14 ML x 6 ML – 22 ML x 22 ML x 6 ML sunt prezentate în Figura 8(a) și (b), corespunzător. În figură sunt arătate 20 ramuri de jos $\hbar \omega_s(q_z)$ (*s*=1,2,...,20) în ambele structuri, cât și ramuri mai înalte cu *s*=20,25,30,35,..., 285,290,294 pentru NW și cu *s*=35,50,65,80,...,1515,1530 pentru MNW.



Fig. 8. Dispersia fononilor (a) în Si NW și (b) în Si MNW.

Secțiunea transversală a NW a fost aleasă aceeași ca secțiunea transversală a segmentelor subțiri a MNW. Volumul perioadei translaționale în MNW este mai larg decât în NW, de aceea numărul ramurilor fononice cuantificate în MNW este substanțial mai mare în comparație cu NW. În MNW sunt 1530 de ramuri fononice, pe când numai 294 de ramuri există în NW. Cum urmează din Figura 8, un număr larg de mode fononice în MNW cu energia $\hbar \omega > 5$ meV sunt practic fără dispersie și posedă o viteză de grup aproape zero din cauza localizării în segmentele MNW.

Proprietățile termice a Si MNW și Si/Ge MNW au fost cercetate în baza ecuației cinetice Boltzmann. Fluxul fononic per unitatea gradientului temperaturii în Si NW și Si MNW a fost modelată prin ecuația:

$$\Theta = \frac{1}{2\pi k_B T^2} \sum_{s=1,\dots,3N} \int_{0}^{q_{z,\max}} \left(h \omega_s(q_z) \upsilon_{z,s}(q_z) \right)^2 \tau_{tot,s}(q_z) \frac{\exp\left(\frac{h \omega_s(q_z)}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{h \omega_s(q_z)}{k_B T}\right) - 1\right)^2} dq_z \,. \tag{7}$$

Dependența raportului $\eta = \Theta(\text{Si NW})/\Theta(\text{Si MNW})$ a fluxurilor termice în Si NW 14 ML x 14 ML și Si MNW 14 ML x 14 ML x N_z ML – 22 ML x 22 ML x N_z de N_z pentru temperaturile T= 100 K, T = 200 K, T = 300 K și T = 400 K și valoarea parametrului p = 0.85 este prezentată în Figura 9. Datele calculate pentru N_z = 2,4,6,...,18 ML au fost legate după ochi prin curbe plane.



Fig. 9. Raportul dintre fluxurile termice în Si NW și Si MNWs ca funcție de N_z . Rezultatele sunt prezentate pentru temperaturi T = 100 K, 200 K, 300 K și 400 K.

Trendul general ai acestor curbe este determinat de combinația dintre două efecte: (i) localizarea modelor fononice, care suprimă fluxul termic și (ii) augmentarea secțiunii transversale medii a MNW, care sporește fluxul termic prin apariția modelor fononice - purtători de căldură adiționale și atenuarea împrăștierii fononilor pe suprafețe. În Si MNW cu segmente ultra-subțiri $N_z = 2$ ML, localizarea modelor fononice este slabă și fluxul termic este mai mare decât în Si NW (η <1) datorită diminuării împrăștierii fononilor pe suprafețe externe a MNW în comparație cu NW. Creșterea N_z întărește localizarea, și pentru toate temperaturile considerate raportul fluxurilor crește rapid cu N_z până la valori de la 8 ML la 12 ML, și ating maximumul la $N_z = 16$ ML pâna la 18 ML. Este de expectat că creșterea ulterioară a N_z va micșora η din cauza augmentării secțiunii transversale medii în MNW. Astfel, posibilitatea unei suprimări semnificative a fluxului termic fononic în Si MNW în comparație cu Si NW a fost demonstrată teoretic. O diminuare puternică a vitezelor de grup medii a fononilor împreună cu suprimarea corespunzătoare a fluxului termic a fost obinută și mecanismele din spatele acestor efecte au fost elucidate.

Pentru Si/Ge MNW a fost găsit teoretic că combinația modulației secțiunii transversale și nepotrivirii acustice dintre Si și Ge pot duce la o reducere și mai drastică a conductibilității termice. Calculările efectuate indică faptul că conductibilitatea termică la temperatura camerei a Si/Ge MNW este aproape de 3 ordini de mărime mai mică decât în Si volumetric. Fluxul termic în nanofire modulate este suprimat cu o ordine de mărime în comparație cu Si NW. Efectul a fost explicat de modificarea spectrelor fononice în nanofire modulate care a dus la diminuarea

vitezelor de grup a fononilor și localizarea a mai multor mode fononice în segmentele nanofirului modulat.

Expresia analitică pentru rata îmrăștierii electron-fonon cu emisia și absorpția unui fonon în Si/SiO₂ MNW a fost obținută prin metoda potențialului deformațional. A fost demonstrat că modulația secțiunii transversale a firului din Si rezultă într-o modificare substanțială a ratei de împrăștiere electron-fonon la temperatura camerei cu absorpția fononului.

Rezultatele teoretice obținute demonstrează că modulația geometriei este un instrument eficient în ingineria electronică și fononică în nanofire pe baza de Si, care au dovedit a fi candidați excelenți pentru aplicații termoelectrice și termoizolante datorită valorilor extrem de joase a conductibilității termice.

Rezultatele cercetărilor a proceselor fononice în nanofire modulate pe baza de Si prezentate în Teză au fost publicate în articole științifice [2, 3] din *Lista articolelor publicate la tema tezei*.

Capitolul 4 este devotat cercetării proprietăților fononice și termice a grafenului cu un singur strat (SLG), două straturi (bistrat, BLG) și trei straturi (3LG), cât și a grafenului bistrat "twisted" cu diferite unghiuri de rotație dintre straturile de grafen. Imaginea schematică a SLG, AB-BLG, ABA-3LG (aranjarea cristalină Bernal) și ABC-3LG (aranjarea cristalină romboedrică) este arătată în Figura 10.



Fig. 10. Schematica grafenului cu un singur, două și trei straturi cu diferite aranjări cristaline.

A fost dezvoltat modelul dinamicii cristaline BvK pentru aceste structuri. În Figura 11 este prezentat spectrul energetic a fononilor pentru SLG, obținut din modelul BvK. Cum poate fi observat din figură, rezultatele calculărilor sunt într-un acord bun cu datele experimentale din

Ref. [6, 7] pentru toate ramurile fononice: ramurile acustice "in-plane" (LA şi TA), ramurile optice "in-plane" (LO şi TO), ramura acustică "out-of-plane" (ZA) și optică "out-of-plane" (ZO).



Fig. 11. Spectrul vibrațional al unui strat de grafen. Simboluri Γ , K și M denotă punctele de simetrie înaltă a primei zone Brillouin. Datele experimentale (triunghiuri gri) pentru grafit din Ref. [6, 7] sunt prezentate pentru comparație.

Un comportament interesant î-l demonstrează ramura acustică "out-of-plane" ZA, în contrast cu dispersia lineară lângă punctul Γ pentru ramurile "in-plane" TA și LA, ea manifestă o dispersie parabolică q^2 , ceea ce este caracteristic pentru cristalele lamelare [8].

Când două straturi de grafen sunt plasate unul asura altuia ei pot forma moarul ("Moiré pattern") [9]. În acests caz, un strat este rotit relativ la alt strat la un unghi anumit ("twisting"). Chiar dacă "twisting"-ul afectează interacțiunea dintre straturi foarte slab, el distruge simetria aranjării cristaline de tip Bernal ceea ce rezultă într-o dependeță netrivială a proceselor electronice și fononice de unghiul de rotație θ . Schema de rotație pentru obținerea grafenului bistrat "twisted" (T-BLG) este arătată în Figura 12(a).



Fig. 12. (a) Schema de rotație. R denotă axa de rotație. (b) Zona Brillouin a T-BLG cu $\theta = 21.8^{\circ}$. Γ și K denotă două puncte de simetrie înaltă în zona Brillouin a T-BLG.

Structurile comensurate, adică structurile cu simetria translațională, există numai pentru anumite unghiuri de rotație, determinate de următoarea ecuație: $\cos\theta(p,n) = (3p^2 + 3pn + n^2/2)/(3p^2 + 3pn + n^2)$, unde *p* și *n* sunt numere întregi pozitive. Numărul atomilor în celula elementară comensurată este egal cu $N = 4((p+n)^2 + p(2p+n))$. Celulele elementare a T-BLG cu indicii (*p*,*n*) mai largi conțin un număr mai mare de atomi de carbon. De exemplu, celula elementară a T-BLG cu $\theta(1,1) = 21.8^{\circ}$ conține număr de atomi cel mai mic posibil N = 28, pe când rotația la $\theta(2,1) = 13.2^{\circ}$ mărește acest număr la N = 76. Pentru a construi BZ a T-BLG cu unghiul de rotație $\theta(p,n)$ trebuie să determinăm spațiul reciproc corespunzător. Vectorii reciproci a T-BLG \vec{g}_1 și \vec{g}_2 sunt date de relații:

$$\begin{pmatrix} \vec{g}_1 \\ \vec{g}_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\left(p+n\right)^2 + p\left(2p+n\right)} \times \begin{pmatrix} 2p+n & p+n \\ -(p+n) & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix},$$
(8)

unde $\vec{b}_1 = (2\pi/3a, -2\pi/\sqrt{3}a)$ și $\vec{b}_2 = (2\pi/3a, 2\pi/\sqrt{3}a)$ este bazisul spațiului reciproc bidimensional a stratului de grafen. BZ a T-BLG cu $\theta(1,1) = 21.8^\circ$ este arătat în Figura 12(b) printr-un hexagon închis.

Dispersiile fononilor în T-BLG cu unghiuri de rotație $\theta = 21.8^{\circ}$ și $\theta = 13.2^{\circ}$ sunt arătate în Figura 13(a-b) de-a lungul direcției Γ -K în BZ. Frecvențele fononilor au fost calculate pentru toate vectori de undă din intervalul de la 0 $q_{\max}(\theta),$ unde q până $q_{\max}(\theta) = 2q_{\max}(\theta=0)\sin(\theta/2) = 8\pi\sin(\theta/2)/(3\sqrt{3}a).$



Fig. 13. Dispersia fononilor în grafenul bistrat "twisted" cu $\theta = 21.8^{\circ}$ (a) și $\theta = 13.2^{\circ}$ (b).

Direcții în BZ a T-BLG depind puternic de unghiul de rotație și nu coincid cu direcții în BZ a grafenului bistrat fără rotație. Cum este arătat în Figura 12(b), direcția Γ -*K* în BZ a T-BLG este rotită relativ de cea în BZ a BLG. Astfel, curbele fononice în Figura 13(a-b) sunt prezentate pentru diferite direcții în BZ a BLG. Însă, punctele Γ și *K* în BZ a T-BLG corespund acelor în BZ a BLG și schimbarea modelor fononice în aceste puncte este un efect direct a "twisting"-ului. Numărul de atomi în celula elementară a T-BLG cu $\theta = 21.8^{\circ}$ ($\theta = 13.2^{\circ}$) se mărește cu 7 (19) ori în comparație cu BLG. Numărul ramurilor fononice se ridică la 84 pentru T-BLG cu $\theta = 21.8^{\circ}$ și la 228 pentru T-BLG cu $\theta = 13.2^{\circ}$. Numărul ramurilor fononice în punctele Γ și *K* în BZ a T-BLG se mărește corespunzător. Adițional la modele fononice degenerate TO/LO a BLG în punctul Γ cu frecvența $\omega \sim 1589.5$ cm⁻¹, noi mode fononice "in-plane" apar în T-BLG. Frecvențele acestor mode depind puternic de unghiul de rotație și numărul lor crește cu micșorarea θ .

Frecvențele fononilor "shear" (LA₂, TA₂) și "flexural" (ZA₂) sunt afectate mai puternic de "twisting". Proprietăți specifice ai acestor mode în T-BLG cu $\theta = 21.8^{\circ}$ (curbele roșii) și T-BLG cu $\theta = 13.2^{\circ}$ (curbele albastre) cât și în AA-BLG (curbele negre) sunt prezentate în Figura 14.



Fig. 14. Dispersia fononilor lângă centrul zonei Brillouin a modelor "out-of-plane" (a) și "inplane" (b) în AA-BLG (curbele negre), T-BLG cu $\theta = 21.8^{\circ}$ (curbele roșii) și T-BLG cu $\theta = 13.2^{\circ}$ (curbele albastre). Regiunea unde are loc "anti-crossing" a LA₁ și TA₂ ramurilor fononice hibride este arătată printr-un cerc punctat.

În punctul Γ , "twisting"-ul majorează frecvența modelor de tip "shear" cu 1-2 cm⁻¹ și micșorează frecvența modelor ZA₂ cu ~5-5.5 cm⁻¹ în dependență de θ (vezi Figura 14(a)). În AA-BLG, ramurile fononice LA₁ și TA₂ se intersectează la $q \sim 0.7$ nm⁻¹. "Twisting"-ul schimbă interacțiunea dintre acești fononi în T-BLG și duce la "anti-crossing"-ul fononilor hibrizi LA₁ și TA₂ (vezi Figura 14(b)).

Căldura specifică, *C*, este una din parametrii cheie ce caracterizează proprietățile fononice și termice a materialelor. Ea poate fi definită ca $C = \delta Q / \delta T$, unde δQ este diferența cantității de căldură la schimbarea temperaturii cu δT [3]. Pentru calcularea căldurii specifice fononice în T-BLG a fost utilizată următoarea expresie [3]:

$$c_{V}(T) = \frac{3N_{A}}{k_{B}T^{2}} \int_{0}^{\omega_{\text{max}}} \frac{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_{B}T})}{\left[\exp(\frac{\hbar\omega}{k_{B}T}) - 1\right]^{2}} (\hbar\omega)^{2} f(\omega) d\omega, \qquad (9)$$

unde ω este frecvența fononului, ω_{\max} este frecvența maximală a fononilor, f este densitatea de stări (DOS) normalizată bidimensioală, T este temperatura, N_A este constanta lui Avogadro, k_B este constanta lui Boltzmann și \hbar este constanta lui Planck. DOS-ul fononic normalizat este dat de $f(\omega) = g(\omega) / \int_{0}^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega$, unde $g(\omega)$ este DOS-ul fononic determinat de ecuația

$$g(\omega) = \int_{q_x} \sum_{s(\omega,q_x)} \sum_{q_y(s,\omega,q_x)} \left| \frac{\partial \omega(q_x,q_y,s)}{\partial q_y} \right|^{-1} dq_x.$$
 Aici *s* numerotează ramurile fononice. Pentru a calcula

 $g(\omega)$ o grilă 2D de 200×200 puncte a fost aplicată la 1/4 a BZ a T-BLG (arătată prin segmentul

închis în Figura 12(b)), și apoi frecvențele fononilor pentru fiecare punct (q_x,q_y) din gridul respectiv au fost calculate în baza modelului BvK.

În Figura 15 este prezentată diferența dintre căldura specifică în AB-BLG și T-BLG ca funcție de temperatură: $\Delta c_v(\theta) = c_v(AB) - c_v(\theta)$ pentru $\theta = 21.8^\circ$, $\theta = 13.2^\circ$ și $\theta = 9.4^\circ$.



Fig. 15. Dependența diferenței $\Delta c_{\nu}(\theta)$ a căldurii specifice în T-BLG și AB-BLG de temperatură. Insetul arată diferența relativă η dintre căldura specifică a AB-BLG și T-BLG.

Devierea căldurii specifice datorită "twisting"-lui este relativ mică într-un diapazon larg de temperatură 20-2000 K. Ea atinge valoarea maximală ~ 0.028 J K⁻¹ mol⁻¹ la *T* ~ 250 K. În același timp, la temperaturi joase diferența relativă în căldura specifică a AB-BLG și T-BLG $\eta = (1-c_v(\theta)/c_v(AB)) \times 100\%$ constituie 10-15% la *T* = 1 K și ~ 3-6% la *T* = 5 K în dependență de θ (vezi curbele albastră, roșie și verde din insetul a Figurii 15). Căldura specifică la temperaturi joase depinde mai puternic de unghiul de rotație de aceea că "twisting"-ul afectează cel mai mult mode fononice de frecvență mică ZA. Dependența de temperatură a căldurii specifice la temperaturi joase în T-BLG cu $\theta = 21.8^{\circ}$ diferă dintre SLG și BLG: $c_v \sim T^{1.3}$ pentru T < 10 K și ~ $T^{1.6}$ pentru 10 K $\leq T \leq 100$ K, respectiv. Putem aștepta că "twisting"-ul poate produce efecte mai puternice asupra căldurii specifice a grafenului "twisted" cu mai multe straturi, adică cu un număr mai mare a planurilor atomice rotite unul în respect la altul, cât și în materiale de tip van der Waals cu interacțiunea dintre straturi mai puternică. Rezultatele sugrează posibilitatea ingineriei fononice a proprietăților vibraționale și termice a materialelor lamelare prin rotirea ("twisting") a planurilor atomice.

Rezultatele cercetării a proceselor fononice în stratul de grafen și grafenul bistrat "twisted" prezentate în Teză au fost publicate în articolele științifice [4-7] din *Lista articolelor publicate la tema tezei*.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Mai jos sunt enumerate principalele rezultate obținute în Teză.

1. A fost dezvoltat modelul Born-von Karman a dinamicii rețelei cristaline pentru nanostraturi și suprarețele planare cu rețea de tip diamant. Metoda ecuației cinetice Boltzmann a fost utilizată pentru cercetarea proceselor fononice și termice în nanostraturi din Si și suprarețele planare Si/Ge. Pentru straturi din siliciu de grosimea nanometrică a fost obținut un acord bun dintre calculele teoretice și datele experimentale a conductibilității termice. A fost demonstrat că fononii optici contribuie cu doar câteva procente în conductibilitatea termică totală a nanostraturilor din siliciu cercetate.

2. Au fost utilizate teoria perturbațiilor și formalismul cuantificării secundare pentru modelarea împrăștierii fononilor pe interfețe în suprarețeaua planară Si/Ge. A fost concluzionat, că împrăștierea pe interfețe a fononilor din cauza amestecării atomilor de Si și Ge joacă un rol extrem de important în limitarea timpului de viață total al fononilor în suprarețelele planare Si/Ge și pot duce la un comportament neobișnuit al conductibilității termice a acestor structuri datorită dependenței netriviale a ratei de împrăștiere a fononilor pe interfețe de amplitudinea deplasării atomilor. Pentru un interval larg de temperaturi de la 50 K până la 400 K a fost obținut un acord bun dintre conductibilitățea termică teoretică și cea experimentală pentru suprarețeaua planară Si(35ML)/Ge(9ML) în cazul când împrăștierea fonon-fonon nu a fost luată în calcul, indicând că împrăștierea pe interfețe cu amestecarea atomică poate fi mecanismul dominant al împrăștierii fononice în suprarețelele planare Si/Ge reale.

3. A fost aplicată metoda masei efective pentru cercetarea spectrelor energetice electronice și funcțiilor electronice de undă în nanofirele Si/SiO₂ cu secțiunea transversală constantă și modulată periodic. A fost arătat, că modulația secțiunii transversale influențează puternic spectrele energetice și funcțiile de undă ale electronilor în nanofirele din Si. Pentru starea de bază apare o neomogenitate în distribuția funcției de undă de-a lungul axei nanofirului, și anume, cea mai mare parte a funcției de undă se localizează în segmentele mai largi ale nanofirului modulat.

4. Au fost aplicate modelul dinamicii rețelei cristaline Born – von Karman și metoda ecuației cinetice Boltzmann pentru cercetarea proceselor fononice și termice în nanofirele din Si, nanofirele modulate din Si și nanofirele modulate din Si acoperite cu înveliș din Ge. Pentru nanofirele modulate din Si a fost demonstrat theoretic, că fluxul termic fononic poate fi suprimat puternic în comparație cu nanofirele convenționale din Si. Redistribuția și modificarea spectrului energetic a fononilor în nanofirele modulate duce la o micșorare puternică a vitezelor de grup medii a fononilor și la o suprimare corespunzătoare a fluxului termic purtat de fononi. A fost

prezisă o scădere de 5 ori a fluxului termic la temperatura camerei pentru nanofirele modulate din Si în comparație cu nanofirele convenționale din Si. Pentru nanofirele modulate din Si cu înveliş din Ge a fost stabilit theoretic, că combinația modulației secțiunii transversale și nepotrivirii acustice dintre Si și Ge poate duce la o reducere și mai drastică a conductibilității termice. Calculele efectuate indică faptul, că conductibilitatea termică la temperatura camerei a nanofirelor modulate Si/Ge este aproape de 3 ordine de mărime mai mică decât a siliciului volumetric.

5. Expresia analitică pentru rata de împrăștiere electron-fonon cu absorbția și emisia unui fonon în nanofire modulate Si/SiO_2 a fost derivată în metoda potențialului deformațional. A fost arătat, că modulația secțiunii transversale a nanofirului din Si rezultă într-o modificare substanțială a ratei de împrăștiere electron-fonon cu absorbția fononului la temperatura camerei.

6. A fost dezvoltat modelul dinamicii rețelei cristaline Born – von Karman pentru grafenul cu un singur, două și trei straturi, cât și pentru grafenul bistrat "twisted" cu diferite unghiuri de rotație. Au fost calculate spectrele energetice a fononilor acestor structuri în toate direcțiile cristalografice de simetrie înaltă. Rezultatele obținute pentru frecvențele fononilor stratului de grafen sunt într-o concordanță excelentă cu datele experimentale pentru grafitul volumetric. A fost stăbilit, că mai mulți fononi acustici și optici din centrul zonei Brillouin a grafenului multistrat, care sunt active în spectroscopia Raman sau infraroșu, pot oferi o informație importantă despre numărul straturilor și aranjarea cristalină a grafenului multistrat. A fost stabilit, că fononii de energie medie și înaltă în grafenul bistrat "twisted" sunt practic independenți de unghiul de rotație, pe când cei de energie joasă sunt dependenți puternic de acesta. Astfel, <u>o problemă științifică importantă a fost soluționată</u> în Teză și anume – a fost demonstrată posiblitatea de control a proceselor fononice în grafenul bistrat prin rotirea straturilor.

7. A fost arătat, că un nou tip de fononi hibrizi dependenți de rotația dintre straturi apare în grafenul bistrat "twisted" din cauza reducerii dimensiunilor zonei Brillouin și modificării interacțiunii dintre straturi. Aceste mode fononice se pot manifesta în spectroscopia Raman sau infraroșu și, astfel, pot fi utilizate pentru caracterizarea non-contact a grafenului bistrat "twisted". A fost studiată căldura specifică a grafenului cu un singur strat, grafenului cu două straturi și grafenului bistrat "twisted". A fost stabilit, că la temperaturi T < 15 K, căldura specifică variază ca T^n , unde n = 1 pentru stratul de grafen, n = 1.6 pentru grafenul cu două straturi și n = 1.3 pentru grafenul bistrat "twisted".

În baza concluziilor prezentate mai sus, au fost formulate următoarele recomandări practice:

 Suprarețele planare Si/Ge cu amestecarea atomică la interfețe sunt candidați promițători pentru aplicațiile de filtrare fononică.

- Nanofirele modulate pe bază de siliciu cu înveliş din Ge ori SiO₂ datorită transportului termic redus sunt de perspectivă pentru aplicații termoizolante şi termoelectrice.
- Grafenul bistrat "twisted" cu diferite unghiuri de rotație poate fi recomandat pentru aplicații de evacuare controlată a căldurii de la dispositivele electronice datorită proprietăților termice sporite şi dependenței căldurii specifice de unghiul de rotație dintre straturi.

Rezultatele teoretice obținute sunt destinate înțelegerii mai profunde a proceselor fononice și electronice în grafen și nanostructuri pe bază de siliciu, și sunt importante pentru design-ul și realizarea practică a nanomaterialelor noi cu proprietăți electronice și fononice sporite.

BIBLIOGRAFIE

- Gianozzi P. et.al. *Ab initio* calculation of phonon dispersions in semiconductors. In: Phys. Rev. B, 1991, vol. 43, p. 7231-7242.
- [2] Mingo N. et.al. Predicting the thermal conductivity of Si and Ge nanowires. In: Nano Lett., 2003, vol. 3, p. 1713-1716.
- [3] Ziman J. Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids. New York: Oxford University Press, 1960. 554 p.
- [4] Liu W., Asheghi M. Thermal conduction in ultrathin pure and doped single-crystal silicon layers at high temperatures. In: J. Appl. Phys., 2005, vol. 98, p. 123523.
- [5] Lee S.-M., Cahill D., Venkatasubramanian R. Thermal conductivity of Si-Ge superlattices. In: Appl. Phys. Lett., 1997, vol. 70, p. 2957-2959.
- [6] Maultzsch J. et.al. Phonon dispersion in graphite. In: Phys. Rev. Lett., 2004, vol. 92, p. 075501.
- [7] Mohr M. et.al. Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering. In: Phys. Rev. B, 2007, vol. 76, p. 035439.
- [8] Nika D., Zincenco N., Pokatilov E. Engineering of Thermal Fluxes in Phonon Mismatched Heterostructures. In: J. Nanoelectron. Optoelectron., 2009, vol. 4, p. 180-185.
- [9] He R. et.al. Observation of low energy Raman modes in twisted bilayer graphene. In: Nano Letters, 2013, vol. 13, p. 3594-3601.

LISTA ARTICOLELOR PUBLICATE LA TEMA TEZEI

- [1] Cocemasov A. and Nika D. Phonons and phonon thermal conductivity in silicon nanolayers. In: J. Nanoelectron. Optoelectron., 2012, vol. 7, p. 370-375.
- [2] Nika D., Cocemasov A., Isacova C., Balandin A., Fomin V. and Schmidt O.
 Suppression of phonon heat conduction in cross-section-modulated nanowires. In: Phys. Rev. B, 2012, vol. 85, 205439.
- [3] Nika D., Cocemasov A., Crismari D. and Balandin A. Thermal conductivity inhibition in phonon engineered core-shell cross-section modulated Si/Ge nanowires. In: Appl. Phys. Lett., 2013, vol. 102, p. 213109.
- [4] Cocemasov A., Nika D. and Balandin A. Phonons in twisted bilayer graphene. In: Phys. Rev. B, 2013, vol. 88, 035428.
- [5] Cocemasov A. Force constant matrices from Keating interatomic potential: Application to graphene. In: Studia Universitatis Moldaviae, Seria "Științe Exacte şi Economice", 2014, nr.2 (72), p. 78-83.
- [6] Li H., Ying H., Chen X., Nika D., Cocemasov A., Cai W., Balandin A. and Chen S. Thermal conductivity of twisted bilayer graphene. In: Nanoscale, 2014, vol. 6, p. 13402-13408.
- [7] Nika D., Cocemasov A. and Balandin A. Specific heat of twisted bilayer graphene: Engineering phonons by atomic plane rotations. In: Appl. Phys. Lett., 2014, vol. 105, p. 031904.
- [8] Кочемасов А. и Ника Д. Динамическая теория колебаний кристаллической решетки типа алмаза. In: Studia Universitatis, Seria "Științe Exacte și Economice", 2011, nr.7(47), p. 79-87.
- [9] Кочемасов А. Динамика кристаллической решетки на основе эмпирических потенциалов. In: Studia Universitatis, Seria "Științe Exacte și Economice", 2012, nr.7(57), p. 47-55.
- [10] Клюканов А., Кочемасов А. и Ника Д. Приближение решеточных сумм в динамике кристаллов. In: Studia Universitatis Moldaviae, Seria "Științe Exacte şi Economice", 2014, nr.2 (72), p. 73-77.

25

SUMMARY

Cocemasov Alexandr, "Phonon processes in graphene and silicon-based nanostructures", doctor thesis in physics, Chisinau, 2015. Introduction, 4 Chapters, General conclusions and recommendations, 200 References, 140 Pages, 66 Figures, 7 Tables. The results presented in the thesis are published in 33 scientific works.

Key words: phonons, electrons, nanolayer, superlattice, nanowire, graphene, lattice dynamics, modulation, thermal properties.

Domain of study: physics of nanosystems.

Goal and objectives: investigation of phonon processes in graphene (single-, two-, three-layer graphene and twisted graphene) and silicon-based nanostructures (Si nanolayers, Si/Ge superlattices and Si-based modulated nanowires), and search of the methods for targeted control of their phonon properties.

Scientific novelty and originality: a Born – von Karman lattice dynamics model for nanolayers, planar superlattices, cross-section modulated nanowires and multilayer graphene with different atomic stacking was developed; the influence of shell material and cross-section modulation on phonon and electron processes in Si-based nanowires was studied; a theoretical approach for calculation of scattering time of phonons on interfaces of Si/Ge superlattices was developed and the influence of Si/Ge interface quality on phonon and thermal properties of these superlattices was investigated; the influence of different atomic stacking on phonon and thermal processes in multilayer graphene was studied.

Important scientific problem solved: it was demonstrated and investigated theoretically the possibility to control the phonon processes in two-layer graphene by rotation of graphene layers one against another around the axis perpendicular to the graphene plane. Theoretical model of lattice dynamics in rotated ("twisted") two-layer graphene was developed.

Theoretical importance: were developed theoretical approaches for targeted control of phonon processes in graphene and silicon-based nanostructures.

Practical significance: the practical implementation of the obtained theoretical results can lead to fabrication of new classes of nanostructures with specifically desired phonon properties.

ADNOTARE

Cocemasov Alexandr, "Procesele fononice în grafen și nanostructuri pe baza de siliciu", teză de doctor în științe fizice, Chișinău, 2015. Introducere, 4 Capitole, Concluzii generale și recomandări, 200 Titluri bibliografice, 140 Pagini, 66 Figuri, 7 Tabele. Rezultatele prezentate în teză sunt publicate în 33 lucrări științifice.

Cuvintele-cheie: fononi, electroni, nanostrat, suprarețea, nanofir, grafen, dinamica rețelei, modulație, proprietăți termice.

Domeniul de studiu: fizica nanosistemelor.

Scopul și obiectivele: investigarea proceselor fononice în grafen (cu un singur, două, trei straturi și grafen "twisted") și nanostructuri pe baza de siliciu (nanostraturi din Si, suprarețele Si/Ge și nanofire modulate pe bază de Si), și căutarea metodelor de control precondiționat a proprietăților lor fononice.

Noutatea și originalitatea științifică: a fost dezvoltat modelul Born – von Karman al dinamicii rețelei cristaline pentru nanostraturi, suprarețele planare, nanofire cu secțiunea transversală modulată și grafenul multistrat cu aranjarea cristalină diferită; a fost studiată influența materialului de înveliș și a modulației secțiunii transversale asupra proceselor fononice și electronice în nanofirele pe bază de Si; a fost dezvoltată o metodă teoretică pentru calcularea perioadei de relaxare în procesele de împrăștiere a fononilor pe interfețele suprarețelelor Si/Ge și a fost studiată influența calității interfețelor Si/Ge asupra proprietăților fononice și termice ale acestor suprarețele; a fost studiată influența aranjării cristaline asupra proceselor fononice și termice și termice în grafenul multistrat.

Problema științifică importantă soluționată: a fost demonstrată și investigată teoretic posibilitatea de control a proceselor fononice în grafenul bistrat prin rotația straturilor de grafen unul împotriva altuia în jurul axei perpendiculare planului straturilor. A fost dezvoltat modelul teoretic al dinamicii rețelei cristaline în grafenul bistrat cu rotația dintre straturi ("twisted").

Semnificația teoretică: au fost dezvoltate metode teoretice de control precondiționat a proceselor fononice în grafen și nanostructuri pe bază de siliciu.

Valoarea aplicativă: implementarea practică a rezultatelor teoretice obținute poate contribui la fabricarea a nanostructurilor cu proprietăți fononice precondiționate.

АННОТАЦИЯ

Кочемасов Александр, "Фононные процессы в графене и наноструктурах на базе кремния", диссертация на соискание ученой степени доктора физических наук, Кишинев, 2015. Введение, 4 Главы, Общие выводы и рекомендации, 200 Ссылок, 140 Страниц, 66 Рисунков, 7 Таблиц. Результаты, представленные в диссертации, опубликованы в 33 научных работах.

Ключевые слова: фононы, электроны, нанослой, сверхрешетка, нанонить, графен, динамика решетки, модуляция, тепловые свойства.

Область исследований: физика наносистем.

Цель и задачи: исследование фононных процессов в графене (одно-, двух-, трех-слойном и "twisted" графене) и наноструктурах на базе кремния (Si нанослоях, Si/Ge сверхрешетках, модулированных нанонитях на базе Si), и поиск методов целенаправленного управления их фононными свойствами.

Научная новизна и оригинальность: развита модель динамики решетки Борна – фон Кармана для нанослоев, плоских сверхрешеток, нанонитей с модуляцией поперечного сечения и многослойного графена с различной упаковкой графеновых слоев; исследовано влияние материала обкладки и модуляции поперечного сечения на фононные и электронные процессы в нанонитях на базе Si; развит теоретический подход для расчета времени рассеяния фононов на интерфейсах Si/Ge сверхрешеток и исследовано влияние качества Si/Ge интерфейса на фононные и тепловые свойства этих сверхрешеток; изучено влияние способа упаковки графеновых слоев на фононные и тепловые процессы в многослойном графене.

Решенная важная научная задача: теоретически продемонстрирована и исследована возможность управления фононными процессами в двухслойном графене путем поворота графеновых слоев друг относительно друга вокруг оси перпендикулярной к плоскости слоев. Развита теоретическая модель динамики решетки в двухслойном графене с поворотом ("twisted").

Теоретическая значимость: разработаны теоретические подходы для управления фононными процессами в графене и наноструктурах на базе кремния.

Прикладная ценность: практическая реализация полученных теоретических результатов может способствовать появлению новых классов наноструктур с определенно заданными фононными свойствами.

28

COCEMASOV ALEXANDR

PROCESELE FONONICE ÎN GRAFEN ȘI NANOSTRUCTURI PE BAZA DE SILICIU

131.04 – FIZICĂ COMPUTAȚIONALĂ ȘI MODELAREA PROCESELOR

Autoreferatul tezei de doctor în fizică

Aprobat spre tipar: 07.05.2015 Hîrtie ofset. Tipar ofset. Coli de tipar: 2,0 Formatul hîrtiei 60x84 1/16 Tiraj 40 ex. Comanda nr. 240

Centrul Editorial-Poligrafic al U.S.M., str. A. Mateevici 60, MD-2009, Chișinău