

В.В. КУРИЛЮК, С.С. СЕМЧУК

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601; e-mail: kuryluk@univ.kiev.ua)

РОЗРАХУНОК ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ a -SiO₂ ТА НАНОКОМПОЗИТА НА ЙОГО ОСНОВІ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

УДК 536.21

За допомогою методу нерівноважної молекулярної динаміки розраховано теплопровідність аморфного SiO₂ в широкому інтервалі температур з використанням емпіричних потенціалів міжатомної взаємодії Біста–Крамера–Сентена, Терсоффа та Вашишти. З використанням потенціалу Терсоффа розраховано теплопровідність композита на основі аморфного SiO₂ з нанокристаллами Si. Показано, що зі збільшенням об'ємної частки кремнієвих нанокристалів теплопровідність нанокompозита спочатку зменшується, досягає мінімуму і починає поступово зростати. Отримані результати пояснено з точки зору розсіювання теплових коливань на межах поділу матриця–нанокристал.

Ключові слова: коефіцієнт теплопровідності, молекулярна динаміка, нанокompозит, аморфний SiO₂, нанокристал.

1. Вступ

Аморфний діоксид кремнію (a -SiO₂) є важливим матеріалом для низки прикладних застосувань, що пов'язано з особливостями його властивостей, серед яких слабке поглинання світла у видимій області, хімічна інертність, малий коефіцієнт термічного розширення [1]. Не менш важливим параметром a -SiO₂ з практичної точки зору є коефіцієнт теплопровідності k . Завдяки відносно низькому значенню k плівки a -SiO₂ використовуються як термічні бар'єри при виробництві процесорів та інтегральних мікросхем. Врахування теплопровідності a -SiO₂ необхідне при дослідженнях теплових властивостей графенових шарів чи вуглецевих нанотрубок, де a -SiO₂ слугує в ролі термоізоляційної підкладки [2, 3]. Останнім часом привертають до себе увагу композити на основі матриці a -SiO₂ з нанокристаллами Si або Ge, що розглядаються як перспективні матеріали для розробки новітніх термоелектричних перетворювачів [4–6]. Відомо,

що ефективність термоелектричного перетворення визначається як $ZT = S^2\sigma T/k$, де S , σ , T – коефіцієнт Зеебека, електропровідність і абсолютна температура, відповідно [7]. Введення нанокристалів в матрицю a -SiO₂ зумовлює зниження теплопровідності матеріалу через додаткове розсіювання теплових коливань на межах поділу, тому можна очікувати збільшення термоелектричної добротності ZT .

Процес теплоперенесення в аморфних матеріалах залишається і в фокусі фундаментальної науки, оскільки тепловий транспорт в них суттєво відрізняється від кристалічних твердих тіл [8]. Було запропоновано декілька моделей для опису теплопровідності аморфних матеріалів, зокрема й a -SiO₂ та композитних структур на їх основі [9–12]. Однак подібні розрахунки не завжди узгоджуються з експериментальними даними, не завжди враховують ангармонічний зв'язок між локалізованими коливальними модами, що є одним з основних механізмів теплоперенесення для комплексних сполук типу a -SiO₂ [13], або ж потребують вико-

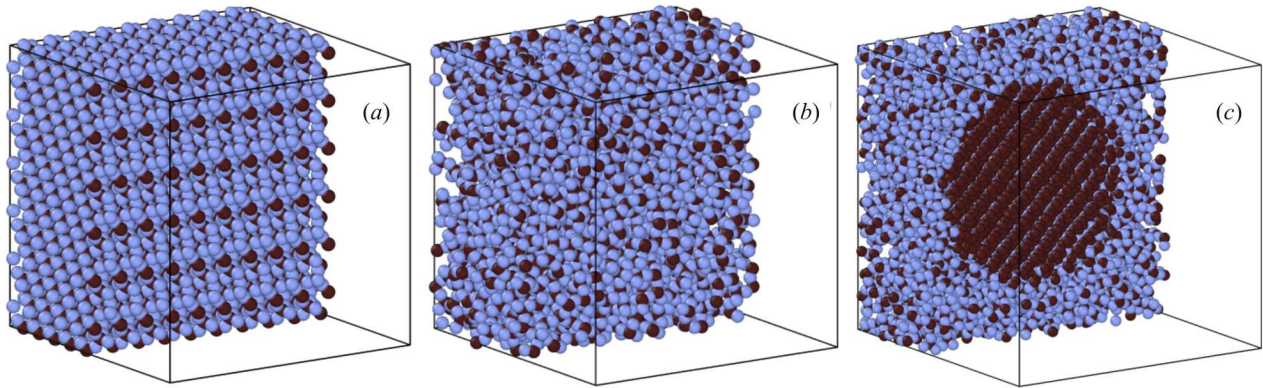


Рис. 1. Переріз досліджуваної структури: *a* – вихідна комірка кристалічного α -кварцу, *b* – аморфний SiO_2 після швидкого охолодження розплаву, *c* – композитна структура з матриці $a\text{-SiO}_2$ та нанокристала кремнію

ристання підгоночних параметрів, що вказує на необхідність подальших досліджень. Перспективним для досліджень теплоперенесення в матеріалах на атомарному рівні вважається метод молекулярної динаміки (МД). З його використанням вже змодельовано теплопровідність низки кристалічних структур та нанокompatитів [14–16]. Проте можливість молекулярної динаміки для розрахунків теплопровідності аморфних структур, включаючи $a\text{-SiO}_2$, розкриті недостатньо. Крім того, однією з проблем при МД-дослідженнях теплопровідності цих матеріалів є вдалий вибір потенціалу міжатомної взаємодії.

При МД-моделюванні структури аморфного SiO_2 зазвичай використовується класичний потенціал Біста–Крамера–Сентена (БКС) [17]. Але розрахована з потенціалом БКС теплопровідність $a\text{-SiO}_2$ в широкому температурному інтервалі є суттєво завищеною відносно експериментальних даних [18, 19]. Для сполук на основі Si–O Манітох [20] запропонував параметризацію іншого відомого потенціалу Терсоффа [21], розробленого раніше для кристалічних Si та Ge. З його допомогою було змодельовано структуру та динамічні властивості різних модифікацій SiO_2 , включаючи параметр ґратки, енергію зв'язків, густину коливальних станів [20], хоча використання цього потенціалу для моделювання процесів теплоперенесення в структурах на основі $a\text{-SiO}_2$ обмежується лише поодинокими роботами [22]. Третій потенціал міжатомної взаємодії для системи Si–O був запропонований в [23], проте аналіз літературних даних засвідчує, що його апробація для досліджень теплопровідності аморфного SiO_2 практично не проводилась.

В даній роботі методом нерівноважної молекулярної динаміки розраховано коефіцієнт теплопровідності аморфного SiO_2 та нанокompatита на основі матриці $a\text{-SiO}_2$ з нанокристалом кремнію. Виконано апробацію потенціалів БКС, Терсоффа та Вашишти для аналізу теплопровідності $a\text{-SiO}_2$ в широкому інтервалі температур. З використанням потенціалу Терсоффа розраховано теплопровідність композита $a\text{-SiO}_2/\text{Si-nc}$ при $T = 300$ К за різної об'ємної частки нанокристалів.

2. Методика досліджень

2.1. Підготовка досліджуваної структури

Для досліджень теплопровідності $a\text{-SiO}_2$ та нанокompatита $a\text{-SiO}_2/\text{Si-nc}$ генерувалась періодично повторювана кубічна комірка $a\text{-SiO}_2$ з довжиною сторони L_c (рис. 1). Для її отримання розплавлялась структура кристалічного α -кварцу (рис. 1, *a*), що відпалювалась при температурі $T = 5000$ К впродовж 1 нс до досягнення рівноваги в рідкій фазі. Температура системи контролювалась за допомогою термостата Нозе–Гувера. Отриманий розплав охолоджувався при сталому тиску $P = 0$ зі швидкістю 10^{11} К/с до температури 300 К, за якої система термалізувалась впродовж 1 нс. Результуюча структура (рис. 1, *b*) характеризувалась неупорядкованим розташуванням атомів кремнію та кисню і відповідала аморфній фазі системи Si–O.

Для створення нанокompatитної структури шляхом видалення атомів Si та O в центрі комірки $a\text{-SiO}_2$ вирізалась сферична порожнина радіусом R , яка заповнювалась атомами кремнію, розміщені-

ними в вузлах кристалічної ґратки (рис. 1, *c*). Релаксація напружень, що виникають при внесенні нанокристала забезпечувалась шляхом відпаду структури з використанням *NPT*-ансамблю. Всього в роботі було згенеровано 3 комірки з розмірами сторони $L_c = 5, 8$ та 10 нм. Сумарна кількість атомів в структурі при цьому варіювалась від 10^4 до $8 \cdot 10^4$. Залежно від співвідношення L_c та R змінювалась об'ємна частка η кремнію, що визначалась як $\eta = 4\pi R^3/3L_c^3$. Крок по часу у всіх розрахунках роботи становив $0,5$ фс. Всі обчислення методом молекулярної динаміки виконувались за допомогою Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) [24].

2.2. Потенціали міжатомної взаємодії

2.2.1. Потенціал Біста–Крамера–Сентена (БКС)

Енергія взаємодії між атомами i та j в підході Біста–Крамера–Сентена записується як [16]:

$$E_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-b_{ij} r_{ij}) - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (1)$$

де q_i – електричний заряд атома, A_{ij} , b_{ij} , c_{ij} – константи, що визначаються типом взаємодіючих атомів, а r_{ij} – відстань між атомами i та j . Значення параметрів потенціалу БКС для сполук на основі Si–O наведені в табл. 1.

2.2.2. Потенціал Терсоффа

В підході Терсоффа енергія міжатомної взаємодії визначається співвідношенням [21]:

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

де перший та другий доданки в дужках описують відповідно відштовхування та притягання, а функція $f_c(r_{ij})$ визначається як

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij}, \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[\pi \frac{(r_{ij} - R_{ij})}{S_{ij} - R_{ij}} \right], & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij}, \\ 0, & r_{ij} > S_{ij}. \end{cases} \quad (3)$$

В рівняннях (2)–(3) всі константи гетерополярних взаємодій обчислюються за правилами змішування: $A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2}$, $B_{ij} = (B_i B_j)^{1/2}$, $R_{ij} =$

$(R_i R_j)^{1/2}$, $S_{ij} = (S_i S_j)^{1/2}$, $\mu_{ij} = (\mu_i \mu_j)^{1/2}$, $\lambda_{ij} = (\lambda_i \lambda_j)^{1/2}$. Доданок, що відповідає за притягання в (2) модулюється функцією

$$b_{ij} = \chi_{ij} (1 + \beta_i^{n_i} \zeta_{ij}^{n_i})^{-1/2n_i}, \quad (4)$$

завдяки чому сила взаємодії кожної пари атомів стає залежною від локального оточення. Функція ζ_{ij} враховує кутову залежність сили взаємодії:

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}), \quad (5)$$

де

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2}. \quad (6)$$

Параметр χ_{ij} характеризує міцність гетерополярних зв'язків і для системи Si–O $\chi_{\text{Si-O}} = 1,17945$. Значення інших параметрів потенціалу Терсоффа наведено в табл. 2.

Таблиця 1. Значення параметрів потенціалу БКС для системи Si–O

$i-j$	A_{ij} , eВ	b_{ij} , \AA^{-1}	c_{ij} , eВ $\cdot \text{\AA}^6$	q_i
O–O	1388,7330	2,76000	175,0000	$q_{\text{O}} = -1,2$
Si–O	18003,7572	4,87318	133,5381	$q_{\text{Si}} = 2,4$

Таблиця 2. Значення параметрів потенціалу Терсоффа для системи Si–O

Параметр	Матеріал	
	Si	O
A , eВ	1830,8	1882,55
B , eВ	471,18	419,23
λ , \AA^{-1}	2,4799	4,17108
μ , \AA^{-1}	1,7322	2,35692
β	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1632 \cdot 10^{-7}$
n	0,78734	1,04968
c	$1,0039 \cdot 10^5$	$1,0643 \cdot 10^5$
d	16,217	4,11127
h	-0,59825	-0,845922
R , \AA	2,5	1,7
S , \AA	2,8	2

2.2.3. Потенціал Вашишті

Для опису енергії міжатомної взаємодії в Si–O сполуках Вашишті запропонував потенціал вигляду:

$$E = \sum_{i < j} V_{ij}^{(2)}(r_{ij}) + \sum_{i, j < k} V_{ijk}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}), \quad (7)$$

де $V_{ij}^{(2)}(r_{ij})$ описує двочастинкову взаємодію і записується як:

$$V_{ij}^{(2)}(r_{ij}) = \frac{H_{ij}}{r^{\eta_{ij}}} + \frac{Z_i Z_j}{r} - \frac{\alpha_i Z_j^2 + \alpha_j Z_i^2}{2r^4} e^{(-r/r_s)}. \quad (8)$$

В (8) через H_{ij} позначено силу просторового відштовхування, Z_i – ефективний заряд (в одиницях заряду електрона $|e|$), D_{ij} та α_i – електронна поляризованість i -го іона, відповідно, η_{ij} – показник

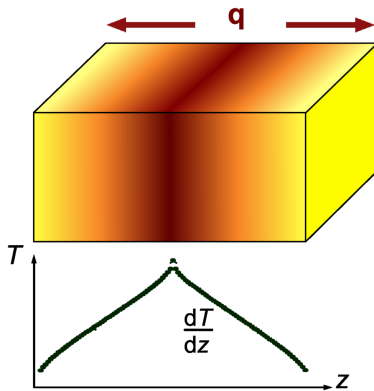


Рис. 2. Схема методу Мюллер-Плата для розрахунку теплопровідності

Таблиця 3. Значення параметрів потенціалу Вашишті для системи Si–O

i	z	α
Si	1,60	0,00
O	-0,80	2,40
$i - j$	η	H
Si–Si	11	0,057
Si–O	9	11,387
O–O	7	51,692
$i - j - k$	B	$\bar{\theta}$
Si–O–Si	1,40	141,00
O–Si–O	0,35	109,47

відштовхування, та r_s – довжина екранування для дипольної взаємодії. Доданок $V_{ijk}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik})$ враховує тричастинкову взаємодію і визначається як добуток просторової та кутової частини для опису вигину та видовження міжатомних зв'язків:

$$V_{ijk}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}) = R^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}) P^{(3)}(\theta_{ijk}), \quad (9)$$

де

$$R^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}) = B_{ijk} \exp\left(\frac{l}{r_{ij} - r_0} + \frac{l}{r_{ik} - r_0}\right) \times \Theta(r_0 - r_{ij}) \Theta(r_0 - r_{ik}), \quad (10)$$

$$P^{(3)}(\theta_{ijk}) = (\cos \theta_{ijk} - \cos \bar{\theta}_{ijk})^2. \quad (11)$$

В рівняннях (10)–(11) B_{ijk} – сила тричастинкової взаємодії, θ_{ijk} – кут між векторами \mathbf{r}_{ji} та \mathbf{r}_{ki} , а Θ – функція Хевісайда. Значення параметрів потенціалу Вашишті для системи Si–O наведено в табл. 3.

2.3. Розрахунок теплопровідності

Дослідження теплопровідності аморфного SiO₂ та композита a-SiO₂/Si в роботі виконувалось методом нерівноважної молекулярної динаміки з використанням алгоритму Мюллер-Плата [25], принцип якого проілюстровано на рис. 2. В модельованому зразку створюються області гарячого і холодного термостатів, розміщені відповідно в центрі та на одному з країв зразка. В структурі виникає постійний тепловий потік \mathbf{q} в протилежних від гарячого термостата напрямках, результатом чого є поява градієнта температури dT/dz . Для визначення коефіцієнта теплопровідності k в вибраному напрямку z досліджуваний зразок розбивається на $2N$ комірок. Центральна комірка з номером “1” вважається гарячою, а крайні комірки з номерами $\pm N$ – холодними. Тепловий потік \mathbf{q} створюється шляхом обміну швидкостями між “гарячими” атомами в 1-й комірці та “холодними” атомами в N комірці і визначається як:

$$q = \sum_{\text{transfers}} \left[\frac{1}{2} M (\nu_h^2 - \nu_c^2) \right] \frac{1}{2tA_c}, \quad (12)$$

де індексами “ h ” та “ c ” позначають “гарячі” та “холодні” атоми, t – проміжок часу, впродовж якого відбувається передача енергії, A_c – площа поперечного перерізу структури, а M – маса атома.

Після досягнення стаціонарного режиму температура m -ї комірки T_m визначається шляхом усереднення кінетичної енергії n_m атомів даної комірки за проміжок часу t_{av} :

$$T_m = \frac{1}{t_{av}} \sum_t \left[\frac{1}{3n_m k_B} \sum_{i=1}^{n_m} M_i v_i^2(t) \right], \quad (13)$$

де k_B – стала Больцмана. За відомими тепловим потоком та розподілом температури вздовж напрямку z , коефіцієнт теплопровідності k визначається із закону Фур'є як

$$k = -\frac{q}{dT/dz}. \quad (14)$$

В даній роботі усереднення кінетичної енергії атомів в структурі здійснювалось впродовж 7,5 нс, а кожне значення коефіцієнта теплопровідності визначалось шляхом усереднення по 5 незалежних моделюваннях.

2.4. Розрахунок густини коливальних станів

Для обчислення густини коливальних станів використовувався метод Фур'є-перетворення автокореляційної функції швидкості $Z(\tau)$ [26]:

$$Z(\tau) = \frac{\langle \mathbf{v}(\tau) \mathbf{v}(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(0) \rangle}, \quad (15)$$

де $\mathbf{v}(0)$, $\mathbf{v}(\tau)$ – вектори швидкості частинок в моменти часу $t = 0$ та $t = \tau$, відповідно. Усереднення в (15) для всіх частинок виконувалось при $T = 300$ К впродовж $\tau = 50$ пс. Густина коливальних станів обчислювалась як величина, пропорційна до Фур'є-перетворення усередненої по всіх частинках Z -функції:

$$n(\omega) \sim \int_{-\infty}^{\infty} Z(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (16)$$

3. Результати та їх обговорення

Відомо, що коефіцієнт теплопровідності, розрахований за методом Мюллер-Плата є чутливим до розміру комірки L_c :

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k} + \frac{\alpha}{L_c}, \quad (17)$$

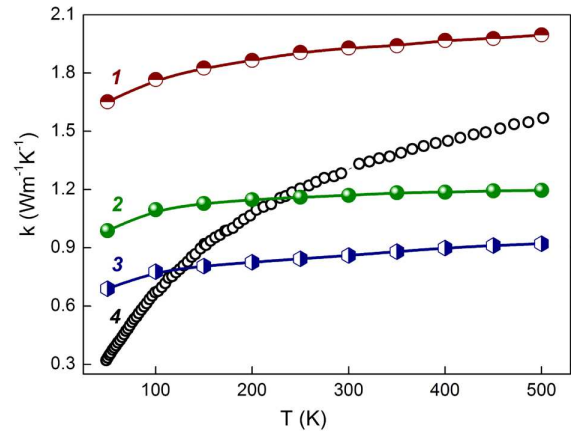


Рис. 3. Розраховані температурні залежності коефіцієнта теплопровідності a -SiO₂ з використанням потенціалів БКС (крива 1), Терсоффа (крива 2) і Вашишти (крива 3). Крива 4 – експериментальна залежність $k(T)$ за даними роботи [27]

де k_0 – розрахований коефіцієнт теплопровідності для комірки з розміром L_c , k – екстрапольоване значення коефіцієнта теплопровідності для об'ємного матеріалу ($L_c \rightarrow \infty$), α – коефіцієнт пропорційності, що не залежить від розміру L_c . Тому для одержання теплопровідності об'ємного a -SiO₂ в роботі попередньо будувались залежності оберненої теплопровідності $1/k_0$ від оберненої довжини $1/L_c$, які екстрапольовались для $L_c \rightarrow \infty$. На рис. 3 наведено результати МД-розрахунку температурної залежності коефіцієнта теплопровідності a -SiO₂ з використанням описаної методики з залученням трьох потенціалів міжатомної взаємодії (криві 1–3). Для порівняння наведено також експериментальну залежність $k(T)$ (крива 4), отриману авторами роботи [27].

З наведених даних випливає, що МД-розрахунок з використанням потенціалу БКС дає завищені значення коефіцієнта теплопровідності a -SiO₂ в усьому досліджуваному інтервалі температур. В області нижчих температур ($T \sim 50$ К) теоретичні значення k майже в 5 разів перевищують експериментальні, а зі зростанням температури ця різниця поступово зменшується приблизно до 30% при $T \sim 500$ К. Такий результат узгоджується з даними інших авторів [18, 19] і демонструє обмеженість можливостей потенціалу БКС для розрахунків теплопровідності a -SiO₂.

Результатом МД-моделювання з використанням потенціалу Терсоффа також є відхилення теорети-

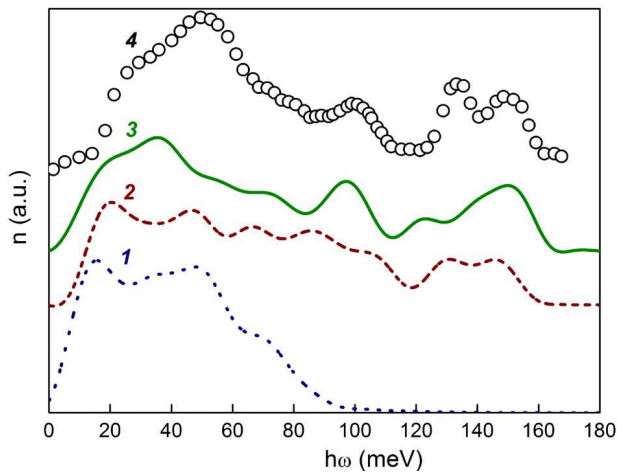


Рис. 4. Розрахована густина коливальних станів $a\text{-SiO}_2$ з використанням потенціалів Вашишти (крива 1), БКС (крива 2) і Терсоффа (крива 3). Крива 4 – експериментальна залежність $n(h\omega)$ за даними роботи [28]

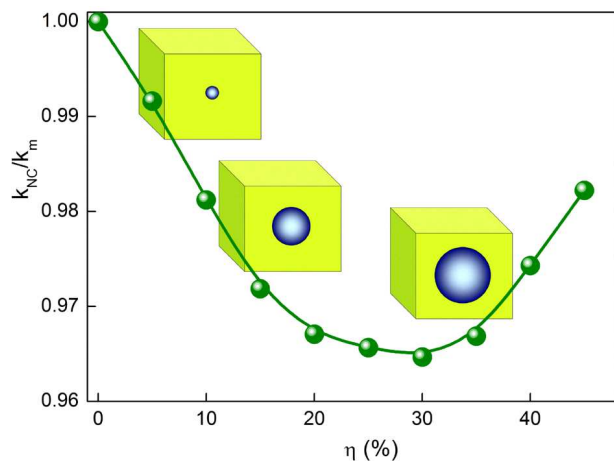


Рис. 5. Відносна теплопровідність нанокompозиту $a\text{-SiO}_2/\text{Si-nc}$ зі зміною об'ємної частки нанокристалів кремнію

чної залежності $k(T)$ від експериментальної, причому в області низьких температур теоретичні значення k виявляються завищеними відносно експериментальних приблизно вдвічі, тоді як зі зростанням T проявляється зворотнє співвідношення і при $T \sim 500$ К теоретичні значення k є нижчими від експериментальних на $\sim 25\%$. Крім того, коефіцієнт теплопровідності, розрахований з потенціалом Терсоффа, зростає повільніше зі збільшенням температури, ніж експериментальна крива $k(T)$.

Використання потенціалу Вашишти при розрахунку теплопровідності $a\text{-SiO}_2$ приводить до сут-

тєво занижених значень коефіцієнта теплопровідності в широкому інтервалі температур. При цьому розрахована залежність $k(T)$ виявляє слабку зміну k з ростом температури і в інтервалі $T = 50\text{--}500$ К, величина k змінюється в межах від 0,69 до 0,92 Вт/(м·К), тоді як з експериментальних даних ця зміна становить від 0,32 до 1,56 Вт/(м·К).

Таким чином, серед досліджених трьох потенціалів міжатомної взаємодії найближче до експериментального значення k для $a\text{-SiO}_2$ при кімнатній температурі було отримано нами з потенціалом Терсоффа: $k = 1,17$ Вт/(м·К), що лише на 11% менше від k_{exp} . Відповідні значення k , розраховані методом МД з потенціалами БКС та Вашишти становлять 1,93 та 0,86 Вт/(м·К). Невідповідність експериментальної та розрахованих залежностей $k(T)$ для аморфного SiO_2 зумовлена кількома причинами. По-перше, відомо, що температурна залежність теплопровідності твердих тіл в області низьких температур визначається поведінкою теплоємності C_v , що різко зменшується зі зниженням T [8]. Оскільки в методі класичної молекулярної динаміки величина C_v є незалежною від температури константою (відповідно до закону Дюлонга-Пті), то розраховані значення k в цій області будуть завищеними відносно експериментальних незалежно від вибраного потенціалу. По-друге, невідповідність теоретичних та експериментальних значень k пов'язана також з недоліками параметризації обраних потенціалів міжатомної взаємодії для розрахунків теплопровідності аморфної фази в системі Si–O.

Важливою характеристикою теплового руху атомів твердого тіла є густина коливальних станів $n(\omega)$, що розраховувалась за описаною в розділі 2.4 методикою. На рис. 4 наведено результати МД-розрахунків залежностей $n(\omega)$ при $T = 300$ К з використанням описаних вище потенціалів міжатомної взаємодії (криві 1–3) та експериментальну залежність (крива 4), адаптовану з роботи [28]. Відомо, що в спектрі коливальних станів аморфного діоксиду кремнію виділяються три смуги поблизу 40, 100 та 130–150 меВ, які асоціюються з коливаннями Si–O–Si зв'язків типу кручення, вигину та розтягу-стиснення, відповідно. Отримані результати (рис. 4) засвідчують, що використані в нашій роботі потенціали міжатомної взаємодії дають суттєво різні спектри $n(\omega)$. Зокрема, густина коливальних станів $n(\omega)$, розрахована з використа-

нням потенціалу Вашишти характеризується відсутністю височастотних смуг, які відповідають коливанням типу вигину та розтягу-стиснення. З іншого боку, використання потенціалу БКС практично не дозволяє розділити окремо в спектрі $n(\omega)$ смуги, пов'язані з коливаннями типу кручення та вигину. В той же час розрахунок з потенціалом Терсоффа задовільно відтворює як структуру експериментальної залежності $n(\omega)$, так і частотні положення окремих її смуг.

З урахуванням викладених результатів, потенціал Терсоффа було вибрано для подальших розрахунків коефіцієнта теплопровідності нанокompозита на основі матриці α -SiO₂ з нанокристалом кремнію сферичної форми. Вивчалась відносна зміна теплопровідності такого матеріалу k_{NC}/k_m (k_{NC} – теплопровідність структури з нановключенням, k_m – теплопровідність матриці α -SiO₂) залежно від об'ємної частки η нанокристалів кремнію, що змінювалась шляхом відповідного вибору радіуса нанокристала при $T = 300$ К. Як видно з представлених на рис. 5 результатів розрахунку, при збільшенні частки кремнієвих нанокристалів теплопровідність нанокompозита спершу плавно зменшується, досягає мінімуму при деякому пороговому значенні η_{th} , після чого спостерігається зростання k .

Причиною такого вигляду залежності $k(\eta)$, на нашу думку, є дія двох конкуруючих факторів. З одного боку, збільшення частки кремнію мало б зумовлювати постійне зростання теплопровідності нанокompозита через вищу теплопровідність Si у порівнянні з матеріалом матриці α -SiO₂. Але, з іншого боку, збільшення η і, відповідно, радіуса нанокристалів Si зумовлює зростання площі поверхні поділу матриця/нанокристал, на якій відбувається розсіювання теплових коливань. Результатом останнього процесу є зменшення коефіцієнта теплопровідності. Тому спад залежності $k(\eta)$ при $\eta < \eta_{th}$ можна пояснити домінуванням механізму розсіювання теплових коливань на межах поділу, тоді як при $\eta > \eta_{th}$ домінуючим стає зростання k через великий вміст теплопровідного матеріалу, котрим є кремній. Отриманий результат демонструє можливість варіації коефіцієнта теплопровідності нанокompозитного матеріалу α -SiO₂/Si-nc, що може лягти в основу розробки термоелектричних перетворювачів на їх основі.

4. Висновки

Підсумовуючи, в даній роботі методом нерівноважної молекулярної динаміки проведено розрахунки температурної залежності коефіцієнта теплопровідності k аморфного SiO₂ з використанням емпіричних потенціалів міжатомної взаємодії Біста-Крамера-Сентена, Терсоффа та Вашишти. Встановлено, що в області кімнатних температур потенціал Терсоффа дає найближче до експериментальних даних значення k та найкраще відтворює спектр коливальних мод α -SiO₂. За допомогою потенціалу Терсоффа змодельовано зміну теплопровідності композитного матеріалу на основі матриці α -SiO₂ з нановключенням Si в залежності від об'ємної частки η кремнію. Отримані результати пояснено дією двох конкуруючих факторів: 1) збільшення площі меж поділу в нанокompозиті, що проявляється в зменшенні коефіцієнта теплопровідності на початковій стадії залежності $k(\eta)$; 2) збільшення частки матеріалу з вищою теплопровідністю (Si), результатом чого є зростання k після деякого порогового значення η_{th} .

Автори висловлюють подяку Інституту теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України за наданий доступ до обчислювального грід-кластера для здійснення розрахунків методом молекулярної динаміки.

1. *Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications. Series: Reviews in Mineralogy, Vol. 29*, edited by P.J. Heaney, C.T. Prewitt, and G.V. Gibbs (Mineral. Soc. of America, 1994).
2. A.A. Balandin, Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nat. Mater.* **10**, 569 (2011) [DOI: 10.1038/nmat3064].
3. Z.-Y. Ong and E. Pop, Molecular dynamics simulation of thermal boundary conductance between carbon nanotubes and SiO₂, *Phys. Rev. B* **81**, 155408 (2010) [DOI: 10.1103/PhysRevB.81.155408].
4. H.-T. Chang, C.-C. Wang, J.-C. Hsu, M.-T. Hung, P.-W. Li, and S.-W. Lee, High quality multifold Ge/Si/Ge composite quantum dots for thermoelectric materials, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 101902 (2013) [DOI: 10.1063/1.4794943].
5. O. Korotchenkov, A. Nadtochiy, V. Kuryliuk, C.-C. Wang, P.-W. Li, and A. Cantarero, Thermoelectric energy conversion in layered structures with strained Ge quantum dots grown on Si surfaces, *Eur. Phys. J. B* **87**, 64 (2014) [DOI: 10.1140/epjb/e2014-50074-8].
6. H.-T. Chang, S.-Y. Wang, and S. Wei, Designer Ge/Si composite quantum dots with enhanced ther-

- moelectric properties *Nanoscale* **6**, 3593 (2014) [DOI: 10.1039/c3nr06335f].
7. A. Majumdar, Thermoelectricity in semiconductor nanostructures, *Science* **303**, 777 (2004) [DOI: 10.1126/science.1093164].
 8. R.C. Zeller and R.O. Pohl, Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids, *Phys. Rev. B* **4**, 2029 (1971) [DOI: 10.1103/PhysRevB.4.2029].
 9. J.J. Freeman and A.C. Anderson, Thermal conductivity of amorphous solids, *Phys. Rev. B* **34**, 5684 (1986) [DOI: 10.1103/PhysRevB.34.5684].
 10. P.B. Allen and J.L. Feldman, Thermal conductivity of glasses: theory and application to amorphous Si, *Phys. Rev. B* **62**, 645 (1989) [DOI: 10.1103/PhysRevLett.62.645].
 11. P.B. Allen, J.L. Feldman, J. Fabian, and F. Wooten, Diffusons, locons and propagons: Character of atomic vibrations in amorphous Si, *Philos. Mag. B* **79**, 1715 (1999) [DOI: 10.1080/13642819908223054].
 12. V. Kuryliuk, A. Nadtochiy, O. Korotchenkov, C.-C. Wang, and P.-W. Li, A model for predicting the thermal conductivity of SiO₂/Ge nanoparticle composites, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 13429 (2015) [DOI: 10.1039/C5CP00129C].
 13. S. Shenogin, A. Bodapati, P. Keblinski, and A.J.H. McGaughey, Predicting the thermal conductivity of inorganic and polymeric glasses: The role of anharmonicity, *J. Appl. Phys.* **105**, 034906 (2009) [DOI: 10.1063/1.3073954].
 14. X. Li and R. Yang, Equilibrium molecular dynamics simulations for the thermal conductivity of Si/Ge nanocomposites, *J. Appl. Phys.* **113**, 104306 (2013) [DOI: 10.1063/1.4794815].
 15. J.B. Haskins, A. Kinaci, and T. Cagin, Thermal conductivity of Si-Ge quantum dot superlattices, *Nanotechnology* **22**, 155701 (2011) [DOI: 10.1088/0957-4484/22/15/155701].
 16. M.-J. Huang and T.-M. Chang, Thermal transport within quantum-dot nanostructured semiconductors, *Int. J. Heat Mass Tran.* **55**, 2800 (2012) [DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.02.001].
 17. B.W.H. van Beest, G.J. Kramer, and R.A. van Santen, Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955 (1990) [DOI: 10.1103/PhysRevLett.64.1955].
 18. P. Jund and R. Jullien, Molecular-dynamics calculation of the thermal conductivity of vitreous silica, *Phys. Rev. B* **59**, 13707 (1999) [DOI: 10.1103/PhysRevB.59.13707].
 19. A.J.H. McGaughey and M. Kaviani, Thermal conductivity decomposition and analysis using molecular dynamics simulations: Part II. Complex silica structures, *Int. J. Heat Mass Tran.* **47**, 1799 (2004) [DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2003.11.009].
 20. S. Munetoh, T. Motooka, K. Moriguchi, and A. Shintani, Interatomic potential for Si-O systems using Tersoff parameterization, *Comput. Mater. Sci.* **39**, 334 (2007) [DOI: 10.1016/j.commatsci.2006.06.010].
 21. J. Tersoff, Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems, *Phys. Rev. B* **39**, 5566 (1989) [DOI: 10.1103/PhysRevB.39.5566].
 22. J. Yeo, Z.S. Liu, and T.Y. Ng, Enhanced thermal characterization of silica aerogels through molecular dynamics simulation, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **21**, 075004 (2013) [DOI: 10.1088/0965-0393/21/7/075004].
 23. P. Vashishta, R.K. Kalia, J.P. Rino, and I. Ebbsjo, Interaction potential for SiO₂: A molecular-dynamics study of structural correlations, *Phys. Rev. B* **41**, 12197 (1990) [DOI: 10.1103/PhysRevB.41.12197].
 24. S. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J. Comp. Phys.* **117**, 1 (1995) [DOI: 10.1006/jcph.1995.1039].
 25. F. Müller-Plathe, A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity, *J. Chem. Phys.* **106**, 608 (1997) [DOI: 10.1063/1.473271].
 26. C.Z. Wang, C.T. Chan, and K.M. Ho, Tight-binding molecular-dynamics study of phonon anharmonic effects in silicon and diamond, *Phys. Rev. B* **42**, 11276 (1990) [DOI: 10.1103/PhysRevB.42.11276].
 27. D.G. Cahill, Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3 ω method, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 802 (1990) [DOI: 10.1063/1.1141498].
 28. J.M. Carpenter and D.L. Price, Correlated motions in glasses studied by coherent inelastic neutron scattering, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 441 (1985) [DOI: 10.1103/PhysRevLett.54.441].

Одержано 10.04.16

V.V. Kuryliuk, S.S. Semchuk

MOLECULAR DYNAMICS
CALCULATION OF THERMAL CONDUCTIVITY
IN α -SiO₂ AND AN α -SiO₂-BASED NANOCOMPOSITE

S u m m a r y

Thermal conductivity in amorphous SiO₂ (α -SiO₂) has been studied in a wide range of temperatures, by using the nonequilibrium molecular dynamics method and the Beest–Kramer–Santen, Tersoff, and Vashishta empirical potentials. The thermal conductivity of an α -SiO₂-based composite with Si nanocrystals is calculated with the use of the Tersoff potential. The thermal conductivity of the nanocomposite is shown to firstly decrease and then to increase, as the silicon volumetric ratio grows. The obtained results are explained by the enhanced scattering of thermal vibrations at the matrix–Si nanocrystal boundaries.