

分子動力学法による合金化したシリコン結晶のフォノン輸送解析 Molecular dynamics study of the phonon transport analysis of alloyed silicon crystal

*堀 琢磨 (東大院) 伝学 志賀 拓磨 (東大院)
伝正 丸山 茂夫 (東大院) 伝正 塩見 淳一郎 (東大院)

Takuma HORI¹, Takuma SHIGA¹, Shigeo MARUYAMA¹ and Junichiro SHIOMI¹

¹Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, Bunkyo, Tokyo 113-8656

Phonon transport properties and thermal conductivity of silicon germanium (SiGe) alloy crystals are investigated by molecular dynamics simulations. First, we have obtained mode-dependent phonon relaxation times for various alloy fractions and found that they are strongly attenuated by the alloy effect. Then the thermal conductivity was obtained based on the phonon gas model with the phonon relaxation times and group velocity calculated by lattice dynamics method. The reduction of thermal conductivity and its dependence on the alloy fraction agrees with the experimental results. Finally, we have quantified the contributions to thermal conductivity from phonons with different mean free paths in order to analyze the size effect of heat conduction in the alloyed crystals.

Key Words : thermal conductivity, phonon, molecular dynamics, alloyed crystal

1. 序論

シリコンは電子・エネルギー素子に広く利用されており、その熱伝導特性は素子の性能に大きく影響する。特にその応用の1つである熱電変換素子においては、熱伝導現象と性能が密接に関係しており、素子の熱伝導率を下げることで効率が上昇することが知られている。そこで、これまでにシリコンにゲルマニウムを混合させる合金化によって熱伝導率を下げる手法⁽¹⁾に加え、ナノグレインや超格子構造等のナノ構造を用いて界面を形成する方法⁽²⁾によって格子熱伝導率を低減する試みが報告されている。一般に熱伝導率は物質のサイズを小さくすると低くなるが、粒径の微小化にはコストがかかることから粒系と熱伝導率の関係性の解明が必要とされている。そのためにはナノ構造におけるサイズ効果を検証する上で有用であるフォノンの平均自由行程ごとの熱伝導率への寄与についての情報が欠かせない。近年になり数值的にフォノンの輸送特性を求める手法が発達してきたが、解析の対象は純結晶系のみ行われており、合金系に関しては近似的な理論に留まっている⁽³⁾。

そこで本研究では分子動力学法を用いて、シリコンゲルマニウム合金結晶のフォノンの緩和時間や平均自由行程、熱伝導率等を求める。合金系でのフォノンの緩和時間、平均自由行程を得ることで、ナノ構造のサイズと熱伝導率の関係へ合金化が与える影響について考察する。

2. シミュレーション方法

2.1 フォノン気体モデル フォノンとは格子振動を量子化したもので、半導体の場合、通常は熱伝導の大部分を担っている。フォノン粒子の輸送を気体運動論的に描写したフォノン気体モデルでは、熱伝導率 κ はフォノンの比熱 c 、群速度 v 、緩和時間 τ 、平均自由行程 $\Lambda = v\tau$ により式(1)のように記述される。ここで k は波数、 s は分枝をそれぞれ表す。

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_{k,s} c|v|\Lambda = \frac{1}{3} \sum_{k,s} c|v|^2 \tau \quad (1)$$

これらのパラメータのうち独立なものは比熱 c 、群速度 v 、緩和時間 τ である。比熱 c は古典極限ではボルツマン定数 k_B を体積 V で割ったものに等しいので、常に一定である。群速度 v

は、格子動力学と呼ばれる調和的なバネマス系の運動方程式を解く手法により得られるフォノン分散関係を数値微分することで得られる。また、緩和時間 τ は分子動力学法を用いた Normal Mode Projection (NMP)^(4,5) によって求めることができる。この手法では、格子振動を基準モードに分解し、そのエネルギーの自己相関をとることによって緩和時間 τ を計算する。

2.2 分子動力学法 古典分子動力学法とは原子間力をポテンシャル関数で表し、原子の運動の時間発展をニュートン方程式で解くシミュレーション手法である。以下に本研究で用いた分子動力学法の計算条件について述べる。ポテンシャルには Stillinger-Weber (SW) ポテンシャル⁽⁶⁾ を用いた。SW ポテンシャルはシリコンの物性を良く再現する三体ポテンシャルである。ゲルマニウムに関しては簡単のため質量のみを変え、ポテンシャルはシリコンと同じものを用いた。なお、シリコンとゲルマニウムの質量はそれぞれ $M=28.09, 78.61$ である。時間刻みは 0.5 fs とし、マイクロカノニカルアンサンブル(温度 300 K) で $6,553,600$ ステップ計算した。緩和時間の計算はノイズの影響を強く受けることから 30 回のシミュレーションを行い、そのアンサンブル平均をとった。Figure 1 に本研究のシミュレーション系であるシリコンゲルマニウム合金系の一例を示す。

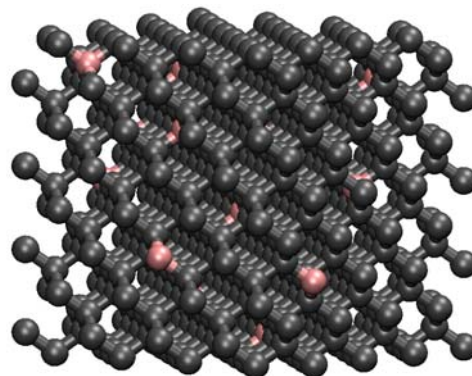


Fig. 1 Super cell of the silicon germanium alloy crystal.

3. 結果と考察

NMP を用いた手法によって様々な合金比率のシリコンゲルマニウム合金系(512 原子)のフォノンの緩和時間を得た。各合金比率における緩和時間の一例を Fig. 2(a)に示す。この結果から、合金比率によって緩和時間の分布が変化することがわかった。さらに、合金効果の全体的な傾向を見るために、各合金比率における緩和時間の平均値を求めた。同時に、全体的な質量の変化を差し引いた合金化(系内部の質量差)自体の効果を観察するため、各合金比率における原子の平均質量(Average mass)を有する純結晶系の緩和時間も求めた。その結果、Fig. 2(b)に示すように、全ての原子の質量を変化させる純結晶系では、質量を重くすることで緩和時間は増加した。一方で、合金系の場合はゲルマニウムの濃度が低い時(~1%),合金化による緩和時間の低下が顕著に表れることが分かる。このように、合金系と純結晶系の比較から、合金化による緩和時間の低減効果を明確に確認できた。

さらに、この緩和時間を用いて得た熱伝導率を Fig. 3 に示す。なお、熱伝導率は各手法で求められたシリコン純結晶の値で規格化した。この図から、本研究で得た熱伝導率の合金濃度依存性は過去の実験⁽¹⁾や、直接法で求めたもの⁽⁷⁾と良い一致をすることがわかった。このことから、本研究によって得た熱伝導率は現実の合金化による熱伝導率低減効果を良く再現すると考える。

ここで、ナノ構造のサイズによる影響を検証するため、累積熱伝導率(Cumulative thermal conductivity) κ_c ⁽⁸⁾を導入した。累積熱伝導率とは式(2)に表すように平均自由行程 Λ が $\Lambda=0$ から $\Lambda=\Lambda_0$ までのフォノンの持つ熱伝導率 κ を累積したものである。

$$\kappa = \int_0^{\Lambda_0} cv\Lambda d\Lambda \quad (2)$$

Figure 4(c)に各合金濃度(ゲルマニウムの割合)におけるフォノンの比熱 c , x 方向の群速度 v_x , 緩和時間 τ , 平均自由行程 $\Lambda=v_x\tau$ を用いた累積熱伝導率 κ_c を示す。この結果から、合金系における熱伝導率 κ のサイズ依存性の考察が可能となる。例えば 0.1 μm の大きさのシリコン純結晶(0%)の場合、全体のうち約 30%分の熱伝導能をもったフォノンは Fig. 4(a)に示すようにナノ構造の界面や表面で散乱をしにくく、約 70%分の熱伝導能をもったフォノンは Fig. 4(b)に示すように散乱をしやすいためということがわかる。一方で合金(3.1%)の場合は、そのようなフォノンの割合は約 40%分に低下する。このように、合金濃度の割合によってサイズによる効果が変わるということを定量的に得た。

4. 結論

シリコンゲルマニウム合金結晶のフォノン輸送解析を行った。その手法には分子動力学法に基づくモード依存フォノン輸送解析法を用いた。まず、シリコンゲルマニウム合金結晶のフォノンの緩和時間を計算した結果、合金効果によるフォノンの緩和時間の低下を明確に確認することができた。また、その値を基にフォノン気体モデルに基づく熱伝導率を求め、計算した合金化による低減効果が実験値と一致することを確認した。さらに、フォノンの平均自由行程と熱伝導率への寄与の関係を求めることで、界面による潜在的な熱伝導率低減効果に関する示唆を得た。特に、合金濃度の割合によって界面の影響を受けるフォノンの割合が大きく変わることを明らかにした。

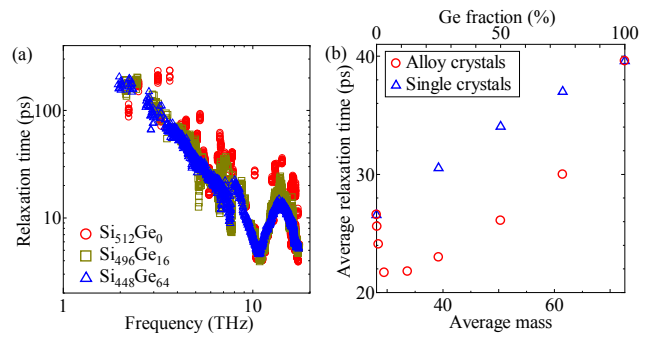


Fig. 2 Frequency dependent relaxation time of the alloyed crystals obtained by Normal Mode Projection. (a) log scale and (b) average relaxation time of each fraction.

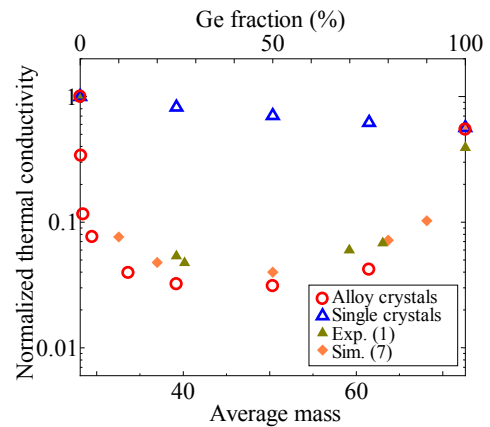


Fig. 3 Normalized thermal conductivity of the alloy crystals, compared with experiments and previous simulations.

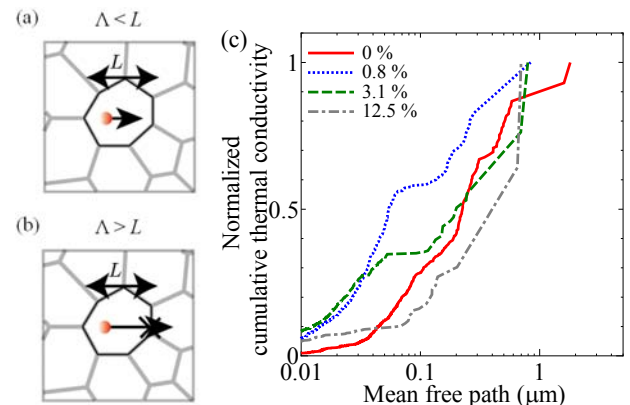


Fig. 4 Diagram of nanostructured materials with nanograin size (a) larger and (b) smaller than the phonon mean free path, and (c) the cumulative thermal conductivity of pure and alloyed crystals.

参考文献

- (1) B. Abeles, *Physical Review*, **131**, (1963), 1906.
- (2) A. Majumdar, *Science*, **303**, (2004), 777.
- (3) S. Tamura, *Physical Review B*, **84**, 858 (1982).
- (4) A. Ladd, B. Moran, W. G. Hoover, *Physical Review B*, **34**, (1986), 5058.
- (5) A. J. H. McGaughey, M. Kaviani, *Physical Review B*, **69**, (2004), 094303.
- (6) F. H. Stillinger, T. A. Weber, *Physical Review B*, **31**, (1985), 5262.
- (7) A. Skye, P. K. Schelling, *Journal of Applied Physics*, **103**, (2008), 113524.
- (8) 塩見淳一郎, *伝熱*, **50**, (2011), 21.