

# 古典分子動力学法による固体の熱伝導

## Calculation of Heat Conduction of Solid by Classical Molecular Dynamics Method

\*崔 淳豪(東大院学)

伝正 丸山 茂夫(東大院)

Soon Ho CHOI and Shigeo MARUYAMA

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656

The thermal conductivity of a solid with a finite size was investigated with the classical molecular dynamics method. Solid argon is selected as the target material since it is well known to be expressed with the simple Lennard-Jones potential and no electron effect is expected on the thermal conductivity. The calculated values by MD simulation are compared with the available bulk experimental data. We confirm that there are the size and pressure effect on the thermal conductivity. Especially the former indicates that the micro-scale system has the lower thermal conductivity than that of the bulk material in the heat transfer direction. Also the temperature dependence is carefully investigated and a good agreement with the experimental trend is obtained for the relatively high temperature region. On the other hand, the ability of a classical MD is limited in the low temperature region where quantum nature of vibration is apparent through the specific heat.

Keywords: Molecular Dynamics Heat Conduction, L-J Potential, Size Effect, Thermal Conductivity

### 1. はじめに

近年、薄膜積層技術の発展に伴い厚さ数 Åから数百μmまでの薄膜製作が可能となり、主に集積回路の基板として使用される。このような薄膜デバイスの運用は発熱制御や放熱性能によって左右されるため薄膜の熱伝導熱解析は極めて重要である<sup>(1)</sup>。最近のMEMS分野の熱伝導実験の結果からフーリエ則の適用に限界があることやエピタキシャルな接合面でも大きな熱抵抗が存在することが議論され、薄膜を積層したsuper-latticeによる優れた断熱物質の開発も試みられている<sup>(2,3)</sup>。本研究では薄膜のサイズ効果による熱伝導劣化のメカニズムを探る第一歩として有限のアルゴン固体の熱伝導に関する分子動力学解析を行った。

### 2. 計算方法

アルゴン分子は Table 1 のパラメータを用いた Lennard-Jones(12-6)ポテンシャルで表現した。運動方程式の積分には誤差が $\Delta t^3$ に比例する速度 Verlet 法を用いた。

Fig.1 のようなアルゴン分子の fcc <111>面を並べた固体系を用いて熱伝導解析を行った。固体系は最下の3層と最上3層を固定分子層とし、隣接する3層に対する速度スケ

ーリングによって温度差を与える。系の温度分布はこれらの分子層を除いた層で計算した。周知のとおり固体系は圧縮率が非常に小さいため分子密度のわずかな変化によっても系内部の圧力(応力)が激しく変化する。よって熱伝導率の計算の前に様々な温度に対して固体内部の圧力がほとんどゼロになる分子間距離を計算した。Fig.2 の(a)は系の温度を 10K, 40K, 60K にした時の分子間距離による系の内部圧力の変化を示したもので、(b)は内部圧力が 0 になった場合の分子間距離に対して従来の計算結果<sup>(4)</sup>と実験値<sup>(5)</sup>と比較したものである。L-J ポテンシャルのカットオフなどによってわずかに変化するがおおよそ実験と良い一致を

Table 1 L-J Potential Parameter

Length Parameter, $\sigma$	3.4 Å
Depth of Potential Well, $\epsilon$	$1.67 \times 10^{-21}$ J
Mass of Argon, $m$	$6.634 \times 10^{-26}$ kg
Time Interval for Calculation	1 fs ( $\Delta t^* = 1/2143$ )
Cut-off Length	$3.5 \sigma$

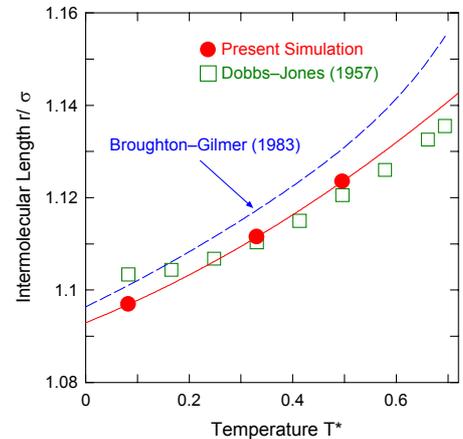
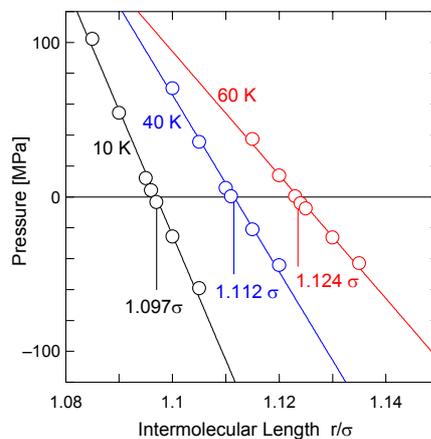
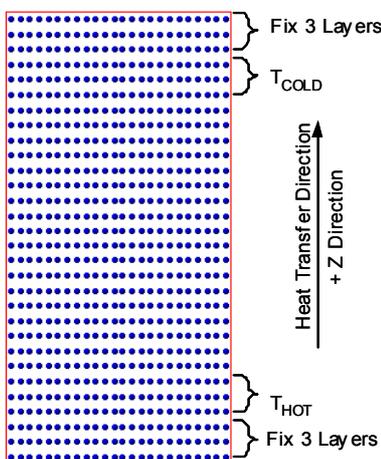


Fig.1 Arrangement of Solid (12×12×30)

(a) Pressure vs. density  
 (b) Temperature dependence  
 Fig.2 Pressure and density (intermolecular length) relations for (12×12×18)

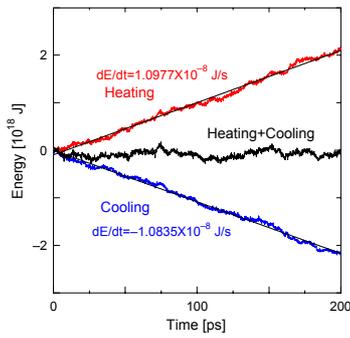


Fig. 3 Heat Flux

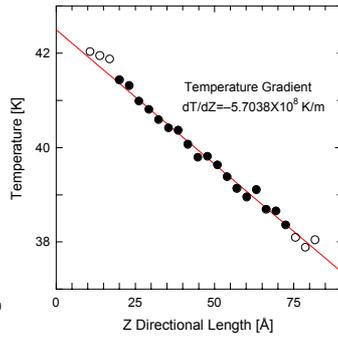


Fig. 4 Temperature Profile

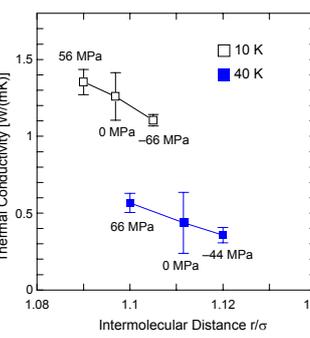


Fig. 5 Dependence on Pressure

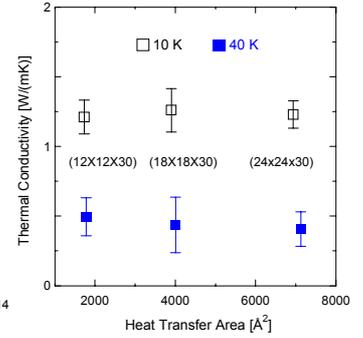


Fig. 6 Dependence on Cross-section

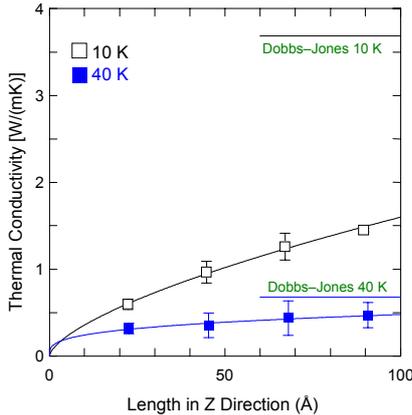


Fig. 7 Dependence on System Length

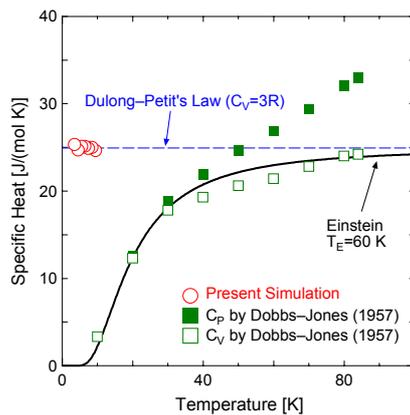


Fig. 8 Specific Heat of Solid Argon

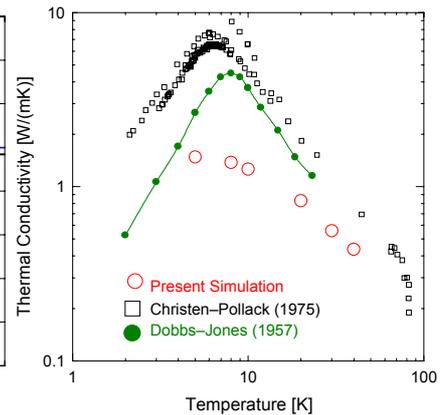


Fig. 9 Temperature Dependence

示す結果が表現できる。

温度制御領域で高温部を維持するために与えた単位時間当たりのエネルギーが、低温部を維持するために奪った単位時間当たりエネルギーから熱流速が計算できるが、定常状態では両者は一致する(Fig. 3)。Fig. 3とFig. 4は大きさが18×18×30の系で平均温度を40K、温度差ΔT=4Kにして計算した例でFig. 4は系の温度分布を、Fig. 3は計算時間の間に与えたエネルギーと奪ったエネルギーの積算値を示す。これらの積算値の傾きが熱流速に相当する。なお、このように直接に温度勾配を加える方法では両端の温度差(熱流速)の影響が問題になるが18×18×30の系で平均温度8K、10Kの場合に温度差を1K~4K程度まで変化させたが計算された熱伝導率はほぼ一定であった。

### 3. 結果と考察

自由電子による熱伝導への寄与が大きい金属と異なりアルゴンのように電気絶縁体の熱伝導は格子振動に起因し、固体が圧縮と引張状態での熱伝導率はゼロ応力の場合と異なると予測される。この影響を調べるために分子間距離を変化させて圧縮、ゼロ応力、引張状態で熱伝導率を測定した。Fig. 5は系の平均温度が10K、40Kの場合に系の内部圧力変化に対する熱伝導率の挙動を示すものである。応力を引張りの方に加えるほど熱伝導率が低下する傾向がわかり、従来の実験やシミュレーション結果と一致する<sup>(6)</sup>。

熱伝導率に対する系のサイズ効果を評価するために大きさ18×18×30を基準にして断面積及び長さを変化させた。Fig. 6は伝熱方向と垂直な断面積の影響を、そしてFig. 7は長さの影響を示したものである。Fig. 6に示したように、伝熱方向に垂直な断面積サイズに関する依存性は比較的小さい。この理由の一つは横方向に周期境界条件を用いたためとも考えられるが、さらに詳細な検討が必要である。一方、伝熱方向のサイズ依存性は顕著であり、サイズが小さくなると熱伝導率は極端に小さくなる。特に、熱伝導率

が大きくなる10Kの場合には本報の大きさ程度ではバルクの値より相当に小さくなる。

一般に格子振動による固体の熱伝導率λは、フォノンを用いて $\lambda \propto C_v v l$ と表現される。ここで、 $C_v$ 、 $v$ 、 $l$ は、それぞれ、比熱、フォノンの群速度、フォノンの平均自由行程を示す。熱伝導率は低温においては $C_v$ が温度の低下とともに減少するために減少し、高温域ではフォノンの平均自由行程 $l$ が温度上昇とともに減少して減少すると説明されている。系のサイズが平均自由行程程度かそれより小さくなると、熱伝導率は減少すると考えられ、Fig. 7のサイズ効果に示すように温度が低くバルクな場合の平均自由行程が大きくなるほど、サイズ効果は顕著に表れる。

ところがFig. 8に示すように古典分子動力学においては量子効果による比熱の減少を表現できない。アルゴン固体のようにデバイ温度が小さい場合は極低温の特殊な場合としても良いがカーボンナノチューブやダイヤモンドのようにデバイ温度が高い場合には常温においても問題となる。当然であるがFig. 9に示すように古典分子動力学法によって計算される熱伝導率の温度変化はピークをもち温度が下がるほど熱伝導率が高くなる。ただし低温となってフォノンの平均自由行程が大きくなるほど系のサイズ効果が顕著となり、極低温の熱伝導率はおおよそ一定値に近づいてしまう。

参考文献 (1) M. I. Flik, 他 2 名, J. Heat Transfer, 114 (1992), 666. (2) G. Chen, Phys. Rev. B, 57-23 (1998), 14958. (3) 松本・他 3 名, 37 回伝熱シンポ(2000), 975. (4) J. Q. Broughton & G. H. Gilmer, J. Chem. Phys., 79-10 (1983), 5095. (5) E. R. Dobbs & G. O. Jones, Rep. Prog. Phys., 20 (1957), 516. (6) H. Kaburaki, 他 2 名, Mat. Res. Soc. Symp., 538 (1999), 503. (7) D. K. Christen & G. L. Pollack, Phys. Rev. B, 12-8 (1975), 3380.