

## 分子動力学法による機能性材料の熱伝導率解析

河村, 貴宏  
九州大学大学院工学府航空宇宙工学専攻

寒川, 義裕  
九州大学応用力学研究所

柿本, 浩一  
九州大学応用力学研究所

<https://doi.org/10.15017/26825>

---

出版情報 : 九州大学応用力学研究所所報. 132, pp.21-26, 2007-03. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

# 分子動力学法による機能性材料の熱伝導率解析

河村 貴宏\*<sup>1</sup> 寒川 義裕\*<sup>2</sup> 柿本 浩一\*<sup>2</sup>

(2007年1月31日受理)

## Investigation of Thermal Conductivity of Functional Materials by Molecular Dynamics

Takahiro KAWAMURA, Yoshihiro KANGAWA and Koichi KAKIMOTO

E-mail of corresponding author: *kantaka@aero.kyushu-u.ac.jp*

### Abstract

We investigated the thermal conductivity of functional materials such as GaN/AlN quantum dots and carbon nanotubes by molecular dynamics simulation. Equilibrium molecular dynamics based on Green-Kubo's formula was employed for calculation of thermal conductivity. The results showed that thermal conductivity of GaN/AlN QDs parallel to the wetting layers decreased due to the effect of quantum dots, and increased with the thickness of superlattice period. The dependence of thermal conductivity on tube diameter, tube length and temperature for Single-Walled carbon Nanotubes and on number of multiwalled layers for Multi-Walled Carbon Nanotubes was investigated. The results showed that the thermal conductivity as a cylinder had no dependence on tube diameter of SWCNTs and number of multiwalled layers of MWCNTs. The values of thermal conductivity were investigated in the range of 300 to 400 W/mK.

**Key words :** *Molecular dynamics, Thermal conductivity, GaN, AlN, Quantum Dots, Carbon nanotube*

## 1. はじめに

窒化ガリウム (GaN) や窒化アルミニウム (AlN), カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT) は次世代の機能性材料として注目されており正確な物性値が求められている。特にこれらの材料は高出力デバイス用材料として用いられることから熱伝導率は非常に重要である。

GaN や AlN は発光ダイオード (Light Emitting Diode, LED) やレーザーダイオード (Laser Diode, LD) など発光デバイス用材料として有名であるが、同時に Table1 に示すようにシリコン (Si) やゲルマニウム (Ge) と比較して高い熱伝導率を持つため高出力デバイス用材料として注目されており、その熱物性はデバイスの熱設計を行う際に非常に重要である。しかしながら、超格子 (superlattice) や量子ドット (quantum dot, QD) などのナノ構造を持つ場合にはそれらの構造によりフォノン伝播が阻害され、その結果熱伝導率が減少することが予測されるが、実際に測定することは困難である。

CNT はグラフェンシートを円筒状に巻いた形状をしており、これまでに単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotube, SWCNT)<sup>4)</sup>、多層カーボンナ

Table 1 Thermal conductivity of Si, Ge, GaN, AlN and diamond. (unit:W/mK)

Si	Ge	GaN	AlN	Diamond
165 <sup>1)</sup>	60 <sup>1)</sup>	225 <sup>2)</sup>	285 <sup>3)</sup>	2190 <sup>8)</sup>

ノチューブ (Multi-Walled Carbon Nanotube, MWCNT)<sup>5)</sup>、SWCNT の中にフラーレンが入っているピーポッド (Peapod)<sup>6)</sup> などが発見されている。これらは加工を施すことなく既にナノ構造を有していることから、次世代の機能性材料として注目されている<sup>7)</sup>。また機械的強度や導電性、熱的性質に優れており、特に熱伝導率に関してはダイヤモンド<sup>8)</sup> やグラファイト<sup>9)</sup> と同程度の非常に大きな熱伝導率を持つと考えられている。しかしながら、サイズが非常に小さいため実測が困難なことやチューブの長さによってはバリスティック伝導性を示すこと<sup>10)</sup> から厳密な値を得ることが難しく、正確な値は定まっていない。

以上のように、ナノ構造を持つ機能性材料の熱伝導率を実際に測定することは困難である。このような場合、数値計算による解析が非常に有効である。数値解析では結晶内に欠陥や不純物を含まない純粋な値を得ることが出来る。そこで本研究では分子動力学法を用いて GaN/AlN 量

\*1 九州大学大学院工学府航空宇宙工学専攻

\*2 九州大学応用力学研究所

子ドットと CNT の熱伝導率解析を行った。分子動力学法 (Molecular dynamics, MD) とは、粒子の微視的な動きを追跡することで物性について評価を行う方法である。本研究では MD の中でも古典力学に基づいて粒子の運動方程式を解く古典 MD と呼ばれる手法を用いた。

## 2. 解析方法

### 2.1 ポテンシャル関数

古典 MD では経験的に決定されたポテンシャル関数を用いて原子間力を求める。GaN/AlN 量子ドットのシミュレーションには Stillinger-Weber ポテンシャル<sup>11)</sup>を用いた。このポテンシャルは粒子間距離の関数である 2 体ポテンシャル  $\phi_2$  と、粒子間距離と角度の関数である 3 体ポテンシャル  $\phi_3$  の和で表される。以下にそれらの式を示す。

$$\phi_2 = \varepsilon A \left( \frac{B}{r_{ij}^4} - 1 \right) \exp \left( \frac{1}{r_{ij} - a} \right), r_{ij} = \frac{R_{ij}}{\sigma} \quad (1)$$

$$\phi_3 = \varepsilon \lambda \left( \cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2 \exp \left( \frac{\gamma}{r_{ij} - a} + \frac{\gamma}{r_{ik} - a} \right) \quad (2)$$

ここで、 $R_{ij}$  は原子  $i, j$  間の距離、 $r_{ij}$  は無次元の原子間距離であり、 $\theta_{jik}$  は  $r_{ij}$  と  $r_{ik}$  の間の角度である。A, B, a,  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ,  $\lambda$ ,  $\gamma$  はパラメータであり、GaN の結合に関しては Ref. [8] で用いられている値を使用した。AlN の結合においては GaN と同じパラメータを用いて擬似的に表現した。

CNT のシミュレーションでは、C-C 結合の種類により 2 種類のポテンシャル関数を使用した。まず、同一層内の C-C 結合のポテンシャルエネルギーは次式の Brenner ポテンシャル<sup>13)</sup>を用いて計算を行った。

$$\Phi = \sum_i^N \sum_{j(>i)}^N [V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij})] \quad (3)$$

ここで、式 (3) の第 1 項と第 2 項はそれぞれ原子間の斥力と引力を表しており、 $\bar{B}_{ij}$  は多体力効果を表す因子である。次に、MWCNT の計算を行う場合には、層間に働くファンデルワールス力を次式に示す Lennard-Jones ポテンシャルを用いて計算を行った。

$$\phi = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (4)$$

ここで、 $\varepsilon$  と  $\sigma$  はパラメータであり、グラフェン間のファンデルワールス力を表す値<sup>14)</sup>を使用した。よって、SWCNT の計算を行う場合は Brenner ポテンシャルのみを用いており、MWCNT の場合には Brenner ポテンシャルと Lennard-Jones ポテンシャルを結合の種類によって使い分ける必要がある。

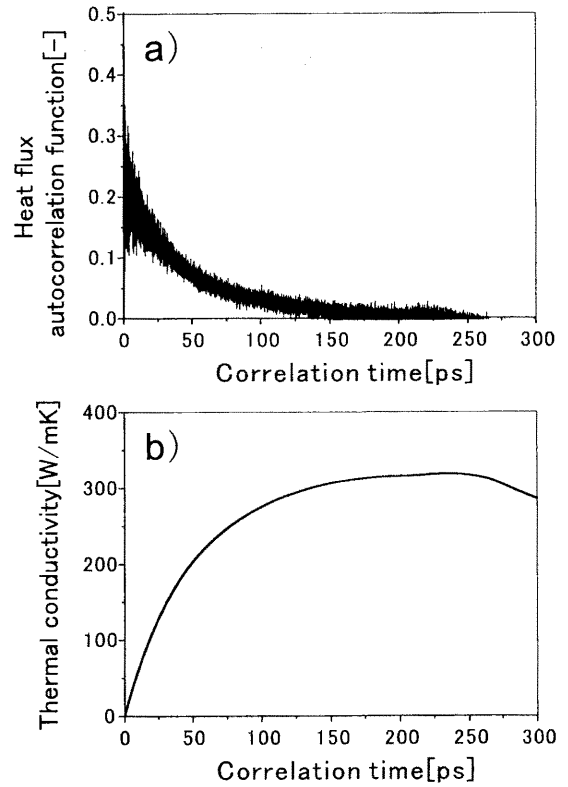


Fig. 1 a) Heat flux auto correlation function and b) thermal conductivity

### 2.2 熱伝導率の導出

熱伝導率の導出には以下の Green-Kubo の式を用いた。熱伝導率は熱流束の自己相関関数を積分することで求められる。

$$\lambda_x = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^\infty \langle J_x(t) \cdot J_x(0) \rangle dt \quad (5)$$

ここで、 $\lambda$ ,  $J$ ,  $k_B$ ,  $T$ ,  $V$  はそれぞれ熱伝導率、熱流束、ボルツマン定数、系の温度、体積である。 $\langle J_x(t) \cdot J_x(0) \rangle$  は熱流束の自己相関関数であり、平衡状態では時間差  $t$  のみ依存するので、一定間隔で相関関数を計算し、それらの平均値を取ることで精度の改善を行っている。結果例として Fig. 1 に GaN の熱伝導率を計算した際の熱流束の自己相関関数と熱伝導率の結果を示す。熱流束  $J(t)$  は、各原子の座標  $x$ , 速度  $v$ , 全エネルギー  $E$  により次式で表される<sup>15)</sup>。

$$J_x(t) = \sum_{i=1}^N v_{i,x} E_i + \sum_{i=1}^N x_i \frac{dE_i}{dt} \quad (6)$$

計算対象が固体の場合には各原子は平均位置の周りを振動しているため、速度  $v$  の時間平均は非常に小さいため式 (6) の第 1 項は省略することが出来る。

MD により熱伝導率を求める場合、その絶対値の大きさは基本セルのサイズの影響を受けるため正確な値を得るた

めには大きな基本セルを必要とするが、それに伴い計算時間も増大してしまう。そこで、式(7)を用いて熱流束の自己相関関数を近似し、その結果より熱伝導率を算出することで精度の改善を行った<sup>16)</sup>。

$$C_J(t) = A_o \exp\left(-\frac{t}{\tau_o}\right) + A_a \exp\left(-\frac{t}{\tau_a}\right) \quad (7)$$

よって式(5)と式(7)より、最終的に熱伝導率は次式で表わされる。

$$\lambda_x = \frac{1}{k_B T^2 V} (A_o \tau_o + A_a \tau_a) \quad (8)$$

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 GaN/AlN 量子ドットの熱伝導率

Figure 2 に量子ドットのモデルを示す。ぬれ層(wetting layer)と量子ドットは GaN, 量子ドットの周りの埋め込み層(buried layer)は AlN で構成されている。基本セルの a-m 軸平面(16×16 原子)に平行にぬれ層を配置した。GaN 量子ドットの配置として、ぬれ層上に量子ドットを 1 個配置した場合(Fig. 2a)と 2 個配置した場合(Fig. 2b)の 2 種類を作成した。量子ドットとぬれ層の厚さはそれぞれ 2, 1 原子層厚で固定した。

最初に、量子ドットが熱伝導率に及ぼす影響について検討した。量子ドットがない場合を case 1, 量子ドットを 1 個配置した場合(Fig. 2a)を case 2, 量子ドットを 2 個配置した場合(Fig. 2b)を case 3 としそれぞれ軸方向ごとに熱伝導率を計算し比較を行った結果を Fig. 3 に示す。縦軸、横軸はそれぞれ熱伝導率と軸方向を示している。この結果より、層に平行な a, m 軸方向の熱伝導率に関して

は case 1 に比べて case 2, 3 の値が小さいことが分かる。このことから量子ドットは層に平行な方向の熱伝導率に大きく影響すると考えられる。層に垂直な c 軸方向に関しては case 1, 2, 3 の値はほぼ等しく、また a, m 軸方向の値と比較して非常に小さい値となった。これは交互に配置されたぬれ層と埋め込み層が超格子構造を形成していることが原因であると考えられる。

次に、埋め込み層の厚さを変化させながら熱伝導率計算を行い、層の厚さに対する熱伝導率の変化について検討を行った。Figure 4 にその計算結果を示す。縦軸は熱伝導率、横軸は層の 1 周期の厚さ(ぬれ層と埋め込み層の厚さの総和)を示している。この結果より、層に平行な a, m 軸方向の熱伝導率は、層が厚くなるにしたがって増加していることが分かる。これは、層が厚くなるにしたがって層の 1 周期の厚さに対する量子ドットの大きさの割合が小さくなるため、量子ドットによるフォノン散乱の影響が小さくなり

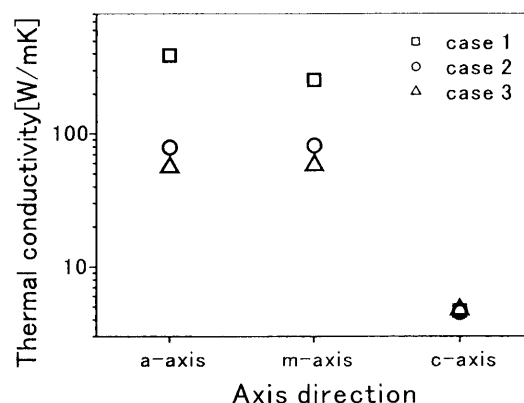


Fig. 3 Thermal conductivity of GaN/AlN QDs of case 1, 2 and 3.

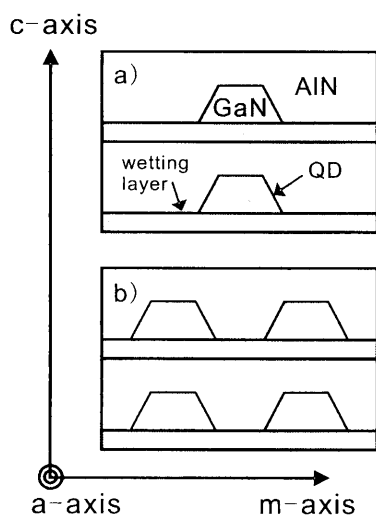


Fig. 2 The arrangement of GaN QDs. a) One GaN QD and b) two GaN QDs on wetting layers.

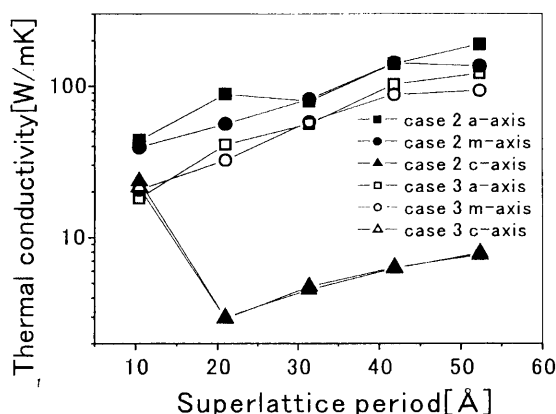


Fig. 4 Thermal conductivity of GaN/AlN QDs as a function of superlattice period.

熱伝導率が増加したと考えられる。量子ドットが2個の場合の方が熱伝導率が小さい原因は、量子ドットが1個の場合より量子ドットによるフォノン散乱が大きいためであると考えられる。c軸方向の熱伝導率に関しては、超格子の熱伝導率と同様の傾向<sup>17)</sup>を示しており、量子ドットの影響は小さいと思われる。

### 3.2 カーボンナノチューブの熱伝導率

Equation (5)より、体積の定義によって熱伝導率の評価が変化することが分かる。そこでCNTの熱伝導率を評価する際には、CNTの体積としてチューブの直径と同じ大きさの円柱(Fig. 5a)と、幅 $3.4\text{\AA}$ の円筒(Fig. 5b)の2つを想定して熱伝導率を求めた。また本研究では、SWCNTに関してはチューブの直径、長さ、温度に対する熱伝導率の依存性、MWCNTに関しては層の枚数に対する熱伝導率の変化を調べることを目的とした。チューブの直径と長さはFig. 5cに示すように定義した。

Figure 6にSWCNTの直径の大きさに対する熱伝導率の変化を示す。グラフの縦軸は熱伝導率、横軸はチューブの直径である。チューブの長さは $2.5\text{nm}$ とした。体積を円柱とした場合、チューブの直径が大きくなるにしたがって熱伝導率は減少したが、体積を円筒とした場合はチューブの直径にかかわらず約 $300\sim 400\text{W/mK}$ 程度の値となった。よって、体積を円柱とした場合に現れるチューブの直径に対する熱伝導率の変化は、チューブの中空の部分の体積の変化により、見かけ上熱伝導率の評価が変わったため

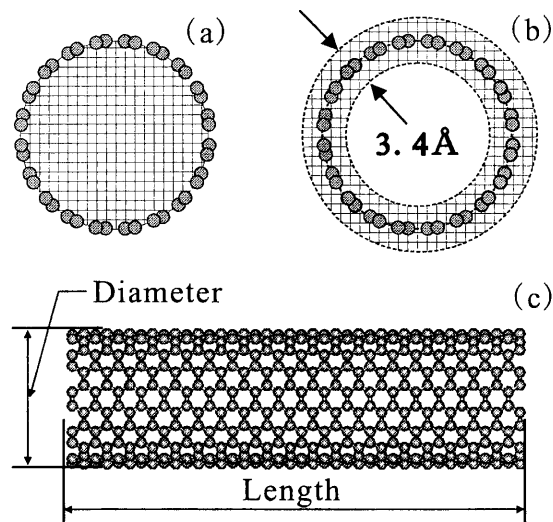


Fig. 5 Schematics of CNTs. (a) and (b) show the cross-sectional areas of CNTs as a column and a cylinder of  $3.4\text{\AA}$  in thickness, respectively. (c) shows the definition of tube length and diameter of SWCNTs.

であり、SWCNTの層自体による熱伝導率はチューブの直径には依存しないと考えられる。

次に、チューブの長さに対する熱伝導率の変化を調べるため、カイラリティが(5, 5), (10, 10), (15, 15), (20, 20)のSWCNTについてチューブの長さを変化させながら計算を行った。Figure 7にその結果を示す。それぞれのグラフの縦軸は熱伝導率、横軸はチューブの長さを示している。左側のグラフ(Fig. 7a)は体積を円柱とした場合、右側のグラフ(Fig. 7b)は体積を円筒とした場合の結果を示している。どちらのグラフについてもチューブの長さに対する依存性は見ることが出来なかった。これは、今回計算を行ったチューブの長さの変化幅が短かったためであると考えられる。

次に、SWCNTの熱伝導率の温度依存性について検討するため、長さ $2.5\text{nm}$ 、カイラリティ(5, 5), (10, 10), (15, 15)のSWCNTについて $50\sim 1000\text{K}$ の範囲で熱伝導率計算を行った。Figure 8にその結果を示す。左側のグラフ(Fig. 8a)は体積を円柱とした場合、右側のグラフ(Fig. 8b)は体積を円筒とした場合の結果を示しており、先に述べたように体積の定義の違いにより左右のグラフで熱伝導率の値が異なるが変化の傾向は同一である。Figure 8aの結果より、温度に対する熱伝導率の変化の傾きは約 $T^{-1}$ であることからUmklapp過程が支配的であることが分かる。また、この結果では低温領域で熱伝導率が極大となる点を得ることが出来なかったが、これは今回用いた計算手法では低温領域における結晶の境界面でのフォノン散乱の影響を表現できなかったためであると考えられる。

最後に、MWCNTの層の枚数に対する熱伝導率の変化を調べた。MWCNTの最内層のカイラリティをそれぞれ(5, 5), (10, 10), (15, 15)とし、層の枚数を1から5枚に変化させながら熱伝導率計算を行った。チューブの長さは約 $2.5\text{nm}$ とした。Figure 9にその結果を示す。グラフの

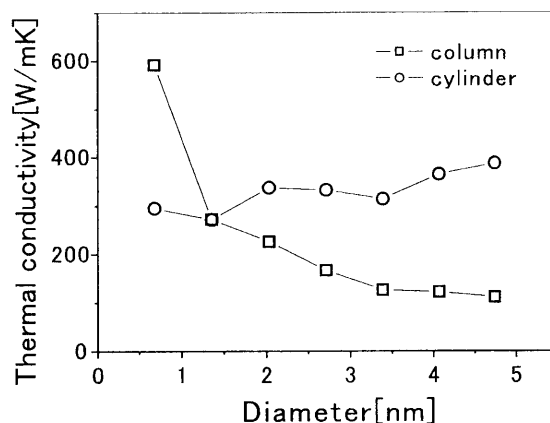


Fig. 6 Thermal conductivity of SWCNTs as a function of diameter.

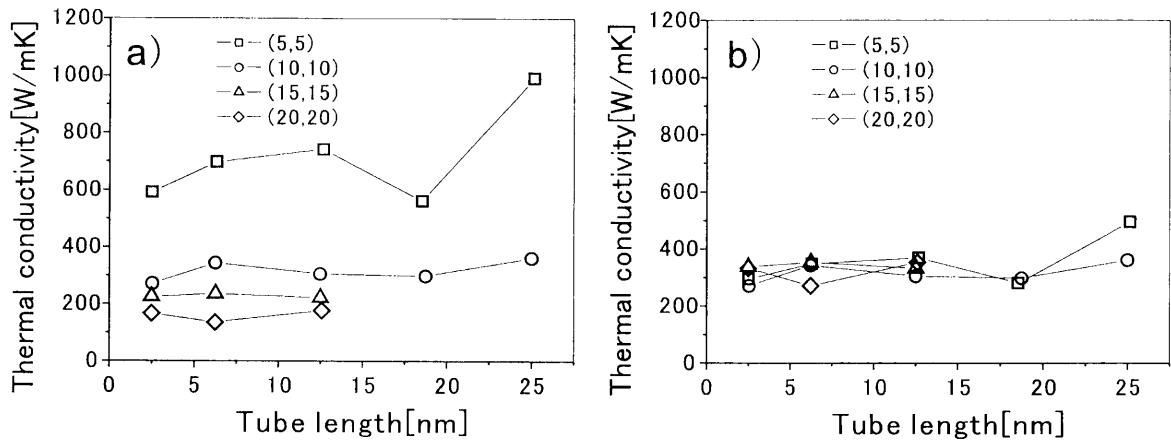


Fig. 7 Thermal conductivity of SWCNTs as a function of tube length. The volume is defined as a) a column and b) a cylinder.

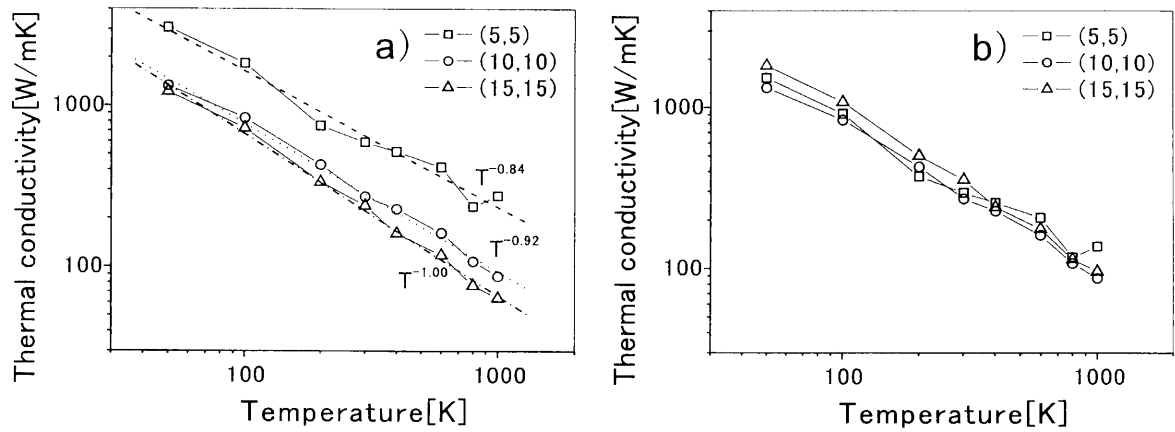


Fig. 8 Thermal conductivity of SWCNTs as a function of temperature. The volume is defined as a) a column and b) a cylinder.

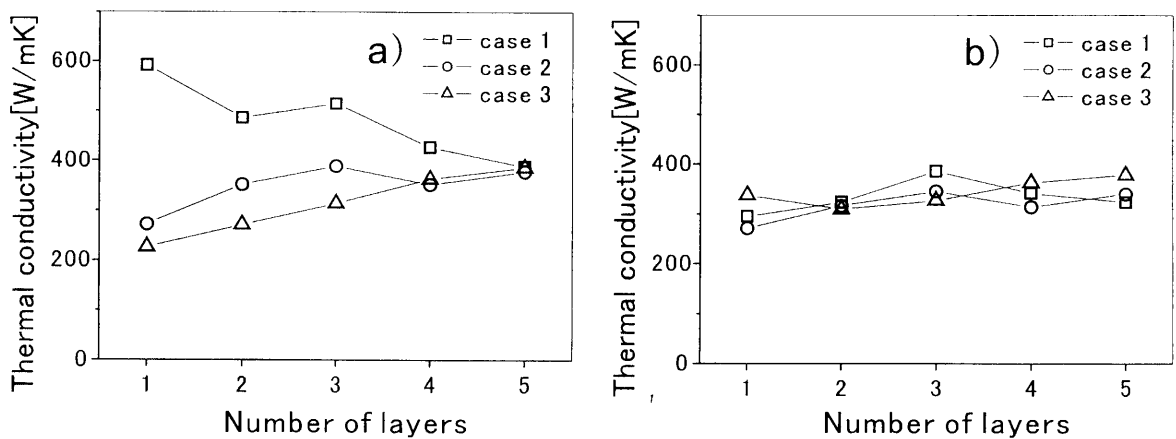


Fig. 9 Thermal conductivity of MWCNTs as a function of number of layers. The volume is defined as a) a column and b) a cylinder.

縦軸は熱伝導率、横軸は MWCNT の層の枚数を示している。グラフ中の点 case 1, 2, 3 は最内層のカイラリティをそれぞれ (5,5), (10,10), (15,15) とした場合の結果を示す。体積を円柱とした場合の結果 (Fig. 9a) を見ると、層の枚数によって熱伝導率が変化しているが、条件によっては異なる傾向を示しているためこの結果からは評価することが出来なかった。しかしながら、体積を円筒とした場合の結果 (Fig. 9b) では、層の枚数に関わらずほぼ一定の値となった。よって、MWCNTs の熱伝導率に対する層数の影響はあまり見られないことから、層間に働くファンデルワールズ力が MWCNTs の熱伝導率に及ぼす影響は小さいと考えられる。

#### 4. 結論

本研究では、分子動力学法による数値計算により GaN/AlN 量子ドットと CNT の熱伝導率解析を行った。GaN/AlN 量子ドットに関しては、量子ドットの影響により層に平行な方向の熱伝導率は減少した。また 1 周期の層が厚くなるにしたがって量子ドットの影響が小さくなり熱伝導率が増加した。CNT に関しては SWCNT のチューブの直径、長さ、温度に対する熱伝導率の依存性と MWCNT の層の枚数に対する熱伝導率の変化を調べた。その結果、体積を幅  $3.4\text{\AA}$  の円筒として評価した場合、SWCNT はチューブの直径と長さ、また MWCNT は層の枚数に関わらず熱伝導率の大きさは約  $300\sim 400\text{W/mK}$  となった。

#### 参考文献

- 1) C. J. Glassbrenner, Glen A. Slack, Phys. Rev. 134 (1964) A1058.
- 2) Weili liu, Alexander A. Balandin, Changho Lee, Hae-Yong Lee, Phys. Stat. Sol. (a) 202 (2005) R135.
- 3) Glen A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl, J. W. Vandersande, J. Phys. Chem. Solids 48 (1987) 641.
- 4) Sumio Iijima, Toshinari Ichihashi, Nature 363 (1993) 603.
- 5) Akira Koshio, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, Chem. Phys. Lett. 356 (2002) 595.
- 6) Brian W. Smith, Marc Monthieux, David E. Luzzi, Nature 396 (1998) 323.
- 7) Sumio Iijima, Physica B 323 (2002) 1.
- 8) T. R. Anthony, W. F. Banholzer, J. F. Fleischer, Lanhua Wei, P. K. Kuo, R. L. Thomas, R. W. Pryor, Phys. Rev. B 42 (1990) 1104.
- 9) M. R. Null, W. W. Lozier, A. W. Moore, Carbon 11 (1973) 81.
- 10) N. Mingo, D. A. Broido, Nano Lett. 5 (2005) 1221.
- 11) Frank H. Stillinger, Thomas A. Weber, Phys. Rev. B 31 (1985) 5262.
- 12) N. Aïchoune, V. Potin, P. Ruterana, A. Hairie, G. Nouet, E. Paumier, Comp. Mat. Sci. 17 (2000) 380.
- 13) Donald W. Brenner, Phys. Rev. B 42 (1990) 9458.
- 14) L. A. Girifalco, Miroslav Hodak, Roland S. Lee, Phys. Rev. B 62 (2000) 13104.
- 15) Sebastine G. Volz, Gang Chen, Phys. Rev. B 61 (2000) 2651.
- 16) Jianwei Che, Tahir Çağın, Weiqiao Deng, William A. Goddard III, J. Chem. Phys. 113 (2000) 6888.
- 17) Takahiro Kawamura, Yoshihiro Kangawa, Koichi Kakimoto, J. Cryst. Growth 298 (2007) 251.