

## 分子動力学による同位体Geの熱電導解析2

石井, 秀夫  
九州大学応用力学研究所

村川, 淳  
日立製作所

柿本, 浩一  
九州大学応用力学研究所

<https://doi.org/10.15017/3563>

---

出版情報 : 九州大学応用力学研究所所報. 128, pp.53-58, 2005-03. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

# 分子動力学による同位体Geの熱伝導解析2

石井秀夫\*1 村川 淳\*2 柿本浩一\*1

(2005年1月28日受理)

Analysis of thermal conductivity of isotope germanium by molecular dynamics

Hideo ISHII, Atsushi MURAKAWA, Koichi KAKIMOTO

E-mail of corresponding author: hishii@riam.kyushu-u.ac.jp

## Abstract

Thermal conductivity of solid germanium as a function of the mole fraction of isotopes was investigated by equilibrium molecular dynamics. We employed the molecular dynamics based on Green-Kubo's formula in which the autocorrelation function of heat flux was integrated as a function of duration time. The results of calculation showed that thermal conductivity of mixed isotope-germanium is smaller than that of pure isotope germanium, which is similar to silicon case. The results also showed that thermal conductivity of two-mixed isotope-germanium is a function of the difference of two masses.

**Key words:** Thermal conductivity, Isotope germanium, Molecular dynamics

## 1. 緒言

シリコンやゲルマニウムを用いた半導体技術は現在、最も盛んに発展している技術の一つである。近年、半導体結晶製造技術や、それを用いた高密度・高精度なLSI製造技術が著しく発展してきている。これらの半導体は、コンピューターや家電製品などに多く用いられ、その頭脳の役割を果たしている集積回路を構成している。その集積回路では、汎用CPU(Central Processing Unit)のクロック周波数は今や3GHzを越え、また、その製造においては130nmプロセスが使用されている現状である。これらはすでに100Wに近い発熱量を持ち、熱対策が必須となっている。この対策にはファンによる強制空冷もしくは、強制液冷システムが使用されており、集積回路上部に大型のヒートシンクを直接接触させることによって放熱させているのが、現在の姿である。しかし、基本的には、熱発生源である半導体の熱対策が重要な課題である。

21世紀の情報化社会を担う次世代プロセッサとして、「デカナノ」プロセスを使用した超高速・超高集積LSIの計画がある。これは、現在よりはるかに高いクロック数で動作するプロセッサが期待されるが、ここには多くの問題点がある。この問題点の中で最も難しいとさ

れるものの1つが熱問題である。ある。将来の指標としては、CPUクロック周波数が2010年には10から30GHzの領域に達すると言われている。しかし、これらの発熱量は現在のシステムの延長で考えた場合、500W以上になると見積もられている。将来、現行のシステムのままでは、この発熱量が問題化し、情報化社会の発展を減速させる壁に発展しかねないと思われる。

近年、高熱伝導性の半導体材料への関心が世界中で急速に高まっている。集積回路等のパワーの高密度化の観点から高機能性らの課題を解決し、乗り越えるために、半導体の熱問題が取り組まれている。その解決策の一つとして、分子動力学法を用いて、平衡分子動力学法や、非平衡分子動力学法により熱伝導率の解析がとくまれている。しかし、同位体効果についての数値シミュレーションでの説明は、現在まで行われていない。そこで、本研究においては、経験的ポテンシャルを用いた分子動力学法により数値計算を行い、ゲルマニウムの熱伝導率を調べた。

本研究においては、分子動力学法を用いた数値シミュレーションによって、熱伝導率の同位体依存性を明らかにする。また2粒子系で混合される2つの同位体質量の差と熱伝導率との関係を明らかにし、結晶育成実験に指針を与えることを目的とする。更に、熱伝導率を高める同位体効果について研究を進める。

\*1 九州大学応用力学研究所

\*2 (現)日立製作所

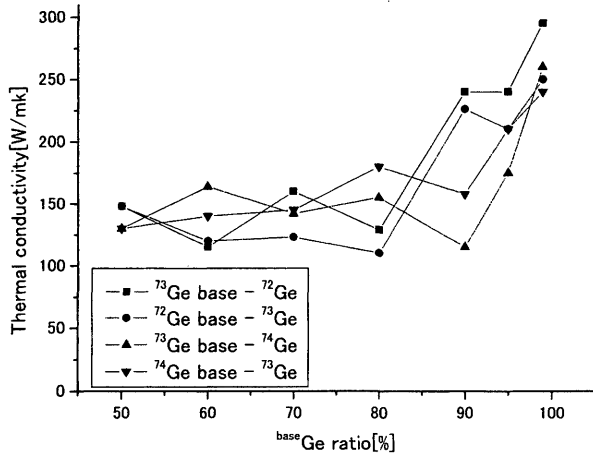


Fig. 4.4 Isotope dependence of thermal conductivity of  $\Delta m(=1)$

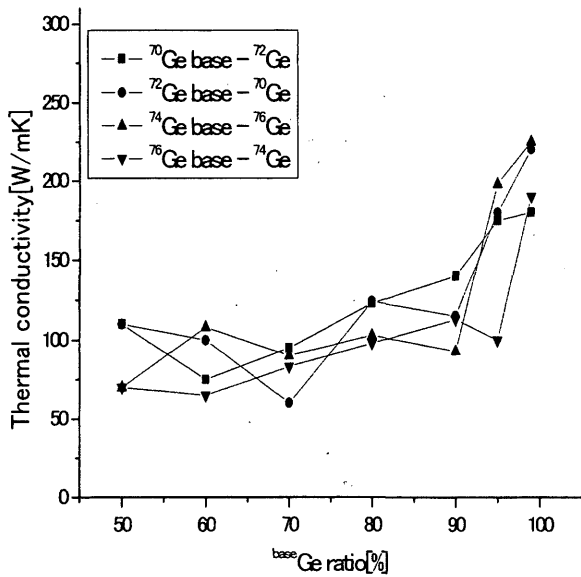


Fig. 4.5 Isotope dependence of thermal Conductivity of  $\Delta m(=2)$

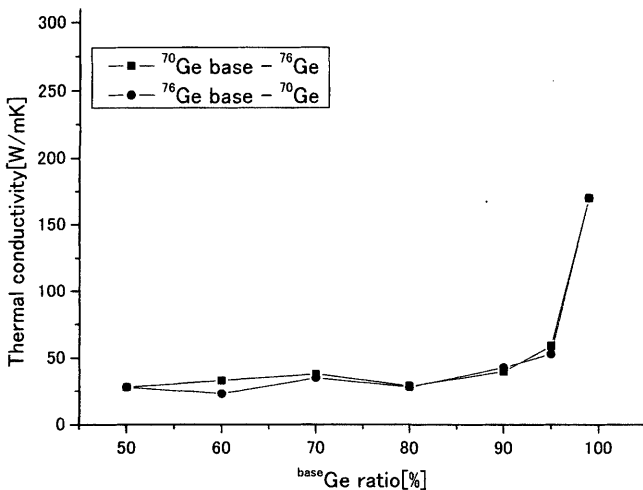


Fig. 4.6 Isotope dependence of thermal Conductivity of  $\Delta m(=6)$

次に、Fig. 4. 2 は 2 粒子系の混合同位体の質量の差1、2、6 (g) の混合比率1%から99%までを計算した結果である。2 粒子系同位体の  $^{70}\text{Ge}-^{72}\text{Ge}$ 、 $^{70}\text{Ge}-^{76}\text{Ge}$ 、 $^{73}\text{Ge}-^{72}\text{Ge}$ 、 $^{73}\text{Ge}-^{74}\text{Ge}$ 、 $^{74}\text{Ge}-^{76}\text{Ge}$  の熱伝導率との関係を表す。Ge の同位体のベースは  $^{70}\text{Ge}$ 、 $^{73}\text{Ge}$ 、 $^{74}\text{Ge}$  で表している。この結果からも明らかに 2 粒子系同位体の質量の差が大きいほど熱伝導率は小さくなっている。

Fig. 4. 3 は Fig. 4. 2 で表した2粒子系同位体の同じ混合比率、同じ質量差のデータについて、各々の平均値を取り表した図である。その結果得られた質量差1、2、6 のデータは、混合した2粒子の質量差が大きい方が熱伝導率は小さいことを Fig. 4. 2 よりも更に明瞭に表している。また混合比率1%から99%の値の範囲でほぼ50%の軸を境にほぼ対称に熱伝導率が存在していることが分かる。

Fig. 4. 4 は Fig. 4. 2 のデータの質量差1の2粒子系同位体  $^{72}\text{Ge}-^{73}\text{Ge}$  及び  $^{73}\text{Ge}-^{74}\text{Ge}$  について、50%の軸を境にほぼ対称なる性質を利用し、2分割して表した図である。 $^{72}\text{Ge}-^{73}\text{Ge}$  のデータは、 $^{72}\text{Ge}-^{73}\text{Ge}$  として見た混合比率50%から99%のデータ、及び  $^{73}\text{Ge}-^{72}\text{Ge}$  から見た混合比率50%から99%に2分割することが出来る。同様に、 $^{73}\text{Ge}-^{74}\text{Ge}$  の2粒子系についても2分割する。図はその4個のデータである混合比率50%から99%の結果を示す。これら4個のデータを見ると、50%から80%の混合比率の範囲では熱伝導率の変化は90%以上と比べると比較的小さい。混合比率が90%以上になると熱伝導率は急激に大きくなることを表している。

Fig. 4. 5 と Fig. 4. 6 は Fig. 4. 2 のデータについて Fig. 4. 4 の図と同様に2分割し、2 粒子系同位体の質量差2と6について、50%から 99%までの混合比率の熱伝導率を表した図である。質量差1と同様に、質量差2、6ともに混合した状態では、50%から80%の範囲では熱伝導率の変化は小さく、90%以上では大きく変化する。

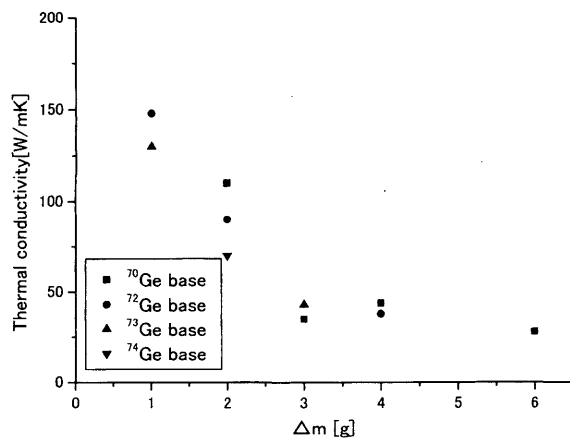


Fig. 4.7 Mass dependence of thermal conductivity of  $^{base}\text{Ge}(50\% \text{ ratio})$

## 2 計算方法

### 2.1 分子動力学法による計算

本研究においては、分子動力学法を用いて数値シミュレーションを行う。ゲルマニウム 5 個の同位体を組み合わせることにより、熱物性の1つである熱伝導率を、2 つの近接した質量の同位体について混合比率を1%~99%まで変化させて計算をする。

分子動力学において、粒子間のポテンシャルの表現法は極めて重要で、ポテンシャルの精度が直接分子動力学の計算精度に大きく関わってくる。本研究では計算精度と計算にかかる時間を考慮し、最適なポテンシャル関数として、経験的ポテンシャルである Stillinger-Weber ポテンシャル<sup>1)</sup>を用いる。Stillinger-Weber ポテンシャルは正四面体構造を最安定としたエネルギー状態を再現でき、ダイヤモンド構造を形成するGeのポテンシャルを計算で表現することができる。

### 2.2 周期的境界条件

全ての物体には表面があり、表面近傍の性質と物体内部における性質は異なる。分子動力学法において、この表面の効果を考慮することは非常に難しい。一般に考えられるマクロな系では、少なくとも  $10^{23}$  個に近い粒子数を考慮しなければならない。この規模の計算では、分子動力学計算を行うことは実際上不可能である。したがって、一般的な分子動力学計算において、原子や分子のバルクの性質を扱うことになる。この表面効果を考えないバルクの性質を可能とする方法が周期的境界条件である。

### 2.3 圧力制御

基本セル内に粒子がある速度を持って運動していると仮定すると、当然壁に粒子がぶつかる時に壁は力積を受ける。これが圧力となる。分子動力学法ではこの圧力のある値に制御する方法を用いる。本研究では、等方的圧力制御法であるアンデルセンの手法<sup>2)</sup>を用いた圧力制御を行う。

### 2.4 温度制御

温度制御法には様々な方法があるが、統計力学的証明がなされている手法の中で代表的なものとしては、速度スケールリング法、能勢法等が挙げられる。本研究では、速度スケールリング法と能勢法の2つの方法を用いることにする。

#### 2.4.1 速度スケールリング法

温度制御系の温度は、エネルギー等分配の法則を利用することによって次のように求められる。

$$E_k = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (2.4.1)$$

この関係式から、次のように全粒子の速度を強制的にスケールリングすることにより、温度を制御する。

$$\mathbf{v}'_i = \mathbf{v}_i \sqrt{\frac{T_{\text{target}}}{T_{\text{instant}}}} \quad (2.4.2)$$

ここで  $T_{\text{target}}$  は目標温度、 $T_{\text{instant}}$  はそのステップでの温度である。実際のシミュレーションにおいては、急激に変化させると収束しない可能性があるため、係数  $\alpha$  ( $0 < \alpha \leq 1$ ) を用いて緩やかに変化させる。

$$\mathbf{v}'_i = \mathbf{v}_i \left\{ 1 + \alpha \left( \sqrt{\frac{T_{\text{target}}}{T_{\text{instant}}}} - 1 \right) \right\} \quad (2.4.3)$$

このようにして系の温度を制御する速度スケールリング法は、粒子速度を強制的に変化させるので、粒子の自然な挙動の観察を行いたい場合に障害となる。これより優れた温度制御法として能勢法も提案されている。

#### 2.4.2 能勢法

能勢法<sup>3)</sup>には熱慣性という任意パラメータが存在する。そのパラメータは、目標温度・シミュレーション粒子数などに依存して変化する。本研究においては  $\alpha = 0.1$  として制御している。能勢法は温度制御法の中で、最も信頼性のある温度制御法の1つであり、これを発展させた形の能勢-Hoover法と共に最もよく用いられている。

また、圧力制御を同時に行う際、能勢法ではアンデルセンの手法のアルゴリズムに組み込む形で計算される。そのため、能勢法では、速度スケールリング法に見られるような、速度修正を行っても加速度やその他の値を、修正できないというアルゴリズム上の問題は起きない。

### 2.5 計算の高速化

分子動力学において、計算速度を大幅に短縮させるための手法に粒子登録法がある。この粒子登録法はベルレが Lenard-Jones 系のシミュレーションで導入した方法である。

本研究においては計算時間を短縮し、より大きな系で、より長時間の計算を走らせることを目的としてこれを用いる。また、Stillinger - Weber ポテンシャルには3体力項があり、力の計算に非常に大きな時間が費やされることから、粒子登録を行うことは力の計算を少なくする効果が非常に大きい。Stillinger - Weber ポテンシャルに関して、同様に粒子登録を行う場合、2 体力ポテンシャルに関して、Lenard-Jones 系と同様に示すことができる。

### 3. 熱伝導率計算法

平衡分子動力学法による熱伝導率導出法には、系全体のエネルギーのゆらぎを熱伝導率に結びつけたGreen-Kuboの式がある。アンサンブルを NVT アンサンブルとし、次のGreen-Kubo<sup>4)</sup>の式を用いる。

$$\lambda = \frac{1}{3k_B T^2 V} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle dt \quad (3.1)$$

$k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は設定温度、 $V$  は基本セルの体積である。また、 $\mathbf{J}$  は熱流束を表し、

である。 $\mathbf{v}$  は速度、 $r_{ij}$  は  $r_{ij} = r_i - r_j$  で表され、 $f_{ij}, f_{jk}$  はそれぞれ2体力、3体力である。

$$\mathbf{J}(t) = \sum_{i, (j \neq i)}^N \left\{ \frac{1}{2} r_{ij} (f_{ij} \mathbf{v}_i) + \frac{1}{6} \sum_{k (k \neq i, j)}^N (r_{ik} + r_{kj}) (f_{ijk} \mathbf{v}_i) \right\} \quad (3.2)$$

次に、角括弧の扱いについては、時間平均値を取ることである。系の状態が熱平衡状態になってからでないと平衡分子動力学のGreen-Kubo式を用いることはできない。したがって、系の状態が熱平衡状態になる時間を  $t_0$  と取り、その時間から熱流束の自己相関関数についての計算を開始する。したがって、

$$\langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle = \frac{1}{L} \sum_{\tau=1}^L \langle \mathbf{J}(t_0 + (\tau-1)t_{int} + t) \cdot \mathbf{J}(t_0 + (\tau-1)t_{int}) \rangle \quad (3.3)$$

と表される。 $t_{int}$  は相関関数の平均を取る間隔で、 $L$  個の相関関数から平均値を取る。サンプルが1つの場合には相関関数は異なった値を取る。しかし、熱平衡状態では時間に対して、系の状態は変わらないことから、平衡分子動力学においては、時間に対しての平均値を取る<sup>5)</sup>。実際にはこの値は相関関数が十分に落ち着いた値を  $t_s$  とし、そこまでの積分を行う。本研究においては、100万step, 300[ps]の積分時間をとる。

### 4. 計算結果

Geの2つの同位体をランダムに混合し、混合比率1%から99%範囲の2粒子系の熱伝導率を計算した。2粒子系の混合した2つの質量差の視点から熱伝導率についてまとめる。計算条件は粒子数216個、設定温度300[K]、熱流速の自己相関関数の積分区間300[ps]、計算時間2000万step、6[ns]と設定した。

Fig. 4. 1は、2粒子系同位体の計算結果である。 $^{70}\text{Ge}$ は共通で、質量の差が小さい組である $^{70}\text{Ge}$ - $^{72}\text{Ge}$ の組と大きい組 $^{70}\text{Ge}$ - $^{76}\text{Ge}$ の組の結果を表す。混合比率1%から99%の計算範囲で比較すると、質量の差が大きい組の方が熱伝導

率は小さい値を示している。

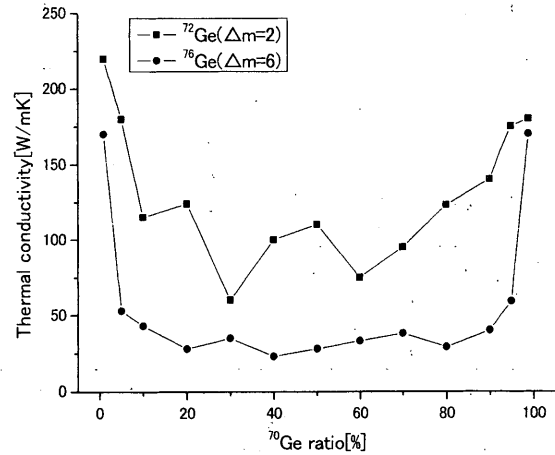


Fig. 4. 1 Isotope dependence of thermal conductivity of  $^{70}\text{Ge}$ - $^{72}\text{Ge}$  and  $^{70}\text{Ge}$ - $^{76}\text{Ge}$ .

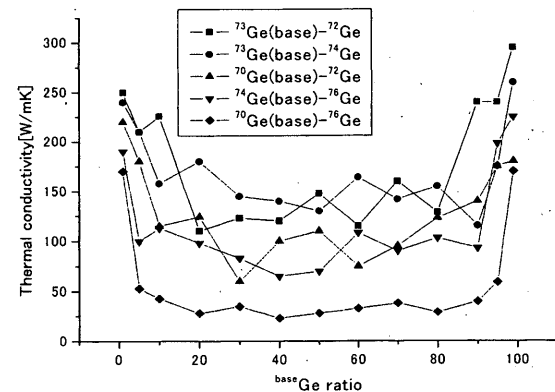


Fig. 4. 2 Isotope dependence of thermal conductivity of  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$

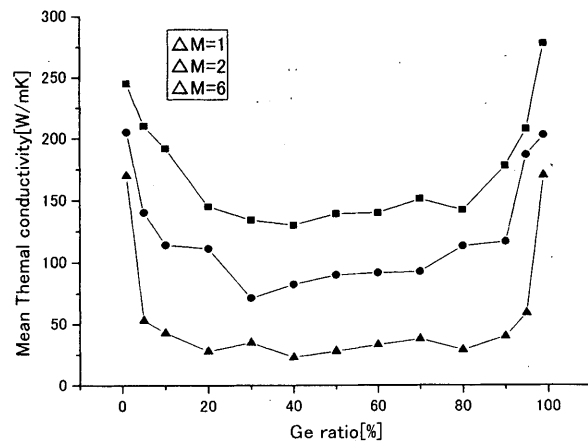


Fig. 4. 3 Isotope dependence of thermal conductivity of  $\Delta m = (1, 2, 6)$

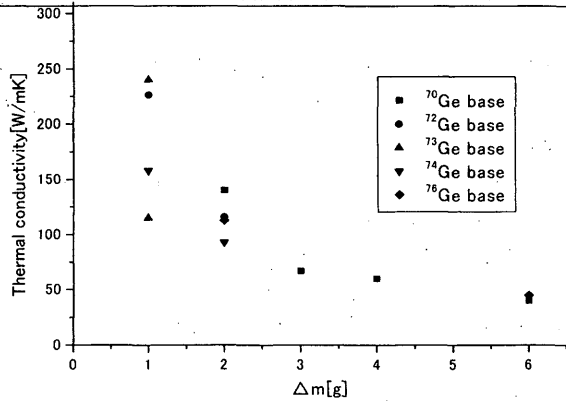


Fig. 4.8 Mass dependence of thermal conductivity of  ${}^{\text{base}}\text{Ge}$ (90% ratio)

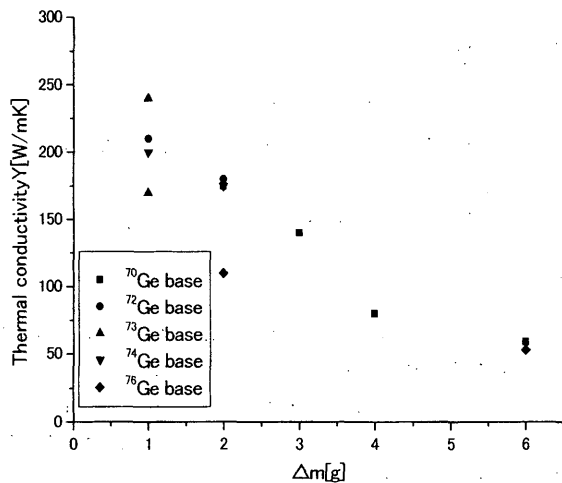


Fig. 4.9 Mass dependence of thermal conductivity of  ${}^{\text{base}}\text{Ge}$ (95% ratio)

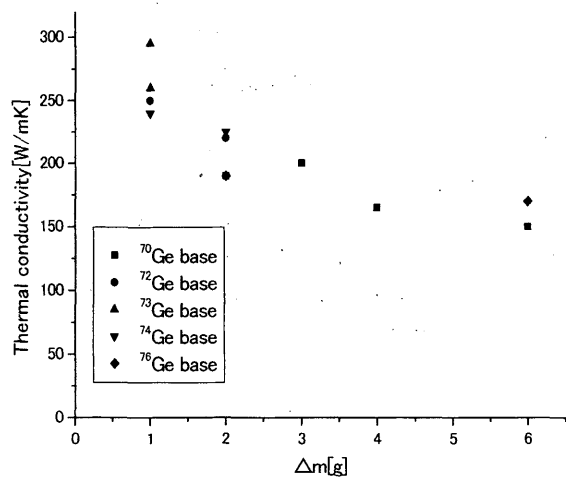


Fig. 4.10 Mass dependence of thermal conductivity of  ${}^{\text{base}}\text{Ge}$ (99% ratio)

Fig. 4.7 は Fig. 4.2 について、2粒子系同位体の混合比率50%の2つの質量の差について、x 軸に質量の差をとり、熱伝導率との関係を示した図である。50%の混合比率

では、5個の同位体全ての2粒子系同位体組み合わせで計算した。それらのデータ  ${}^{70}\text{Ge}-{}^{73}\text{Ge}$ 、 ${}^{73}\text{Ge}-{}^{76}\text{Ge}$  及び、 ${}^{70}\text{Ge}-{}^{74}\text{Ge}$ 、 ${}^{72}\text{Ge}-{}^{76}\text{Ge}$  を質量の差3、4について補足されたデータとして加える。Fig. 4.7 は同位体ベースを ${}^{70}\text{Ge}$ 、 ${}^{72}\text{Ge}$ 、 ${}^{73}\text{Ge}$ 、 ${}^{74}\text{Ge}$  にて表している。図は、質料の差が大きい2粒子系同位体ほど、熱伝導率は小さくなる傾向がある。

Fig. 4.8 は前図と同様に90%についてのデータである。(Fig. 4.2のデータの10%と90%のデータに相当する)質量3、4については2粒子系同位体 ${}^{70}\text{Ge}-{}^{73}\text{Ge}$ 、 ${}^{70}\text{Ge}-{}^{74}\text{Ge}$  について補足計算し、図に加えた。図でも明らかなように、質料の差が大きくなるほど熱伝導率は小さくなる傾向がある。Fig. 4.9 及び Fig. 4.10 も Fig. 4.8 と同様にして求めた95%と99%のデータの図である。同様に質量の差が大きいほど熱伝導率は小さくなる傾向がある。

## 5. 考察

Fig. 5.1 は各混合比率の各質量差の平均した熱伝導率のデータを示す。その平均した熱伝導率は Fig. 4.7 から Fig. 4.10 のデータをもとに各混合比率50%、90%、95%、99%について、同じ質量差について、数個の熱伝導率の値を平均して求めた。図は、なお、補足したデータ質量の差3、4について混合比率60%、70%、80%の熱伝導率の値を加えた。これらのデータは ${}^{70}\text{Ge}-{}^{73}\text{Ge}$  及び  ${}^{70}\text{Ge}-{}^{74}\text{Ge}$  の2粒子系同位体の条件で計算して求めた。

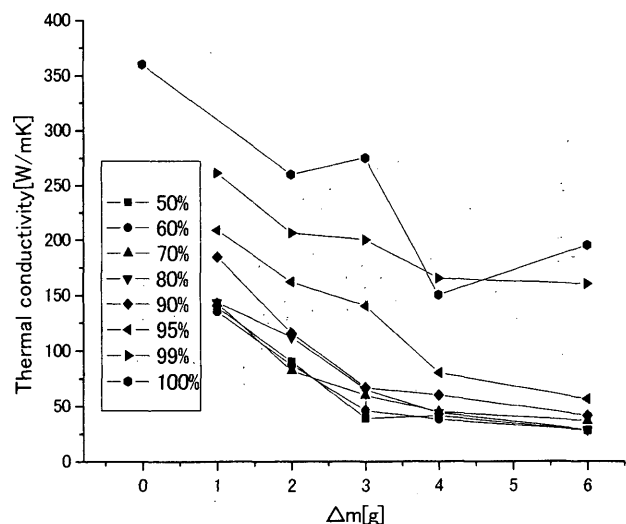


Fig. 5.1 Thermal conductivity of  ${}^{\text{base}}\text{Ge}$  mean data (50-100% Ge ratio)

Fig. 5.1 では、2粒子系同位体の各混合比率でも質量の差が大きいほど、熱伝導率は小さくなっている。即ち、別の視点で見ると、質量の差が小さいほど、熱伝導率が大きくなるのは、より純度が高くなったと見ることも出来る。また、図

には質量の差ではないが、純度100%のデータを  $^{70}\text{Ge}$  との差として  $^{72}\text{Ge}$  から  $^{76}\text{Ge}$  を併せて表した。(例;  $^{70}\text{Ge}$  を  $\Delta m=0$  に、 $^{72}\text{Ge}$  を  $\Delta m=2$  に相当するとして示す) ゲルマニウムの同位体では、質量が小さいほど、熱伝導率は大きくなる。2粒子系の質量差が小さいほど、即ち、全体の質量としては小さいほど熱伝導率が大きくなる。この両者の意味は同じ原因と考える。

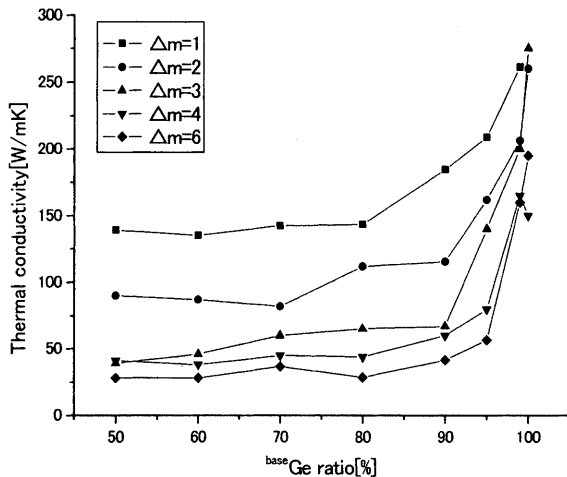


Fig. 5. 2 Thermal conductivity of  $^{70}\text{Ge}$  mean data ( $\Delta m=1-6$ )

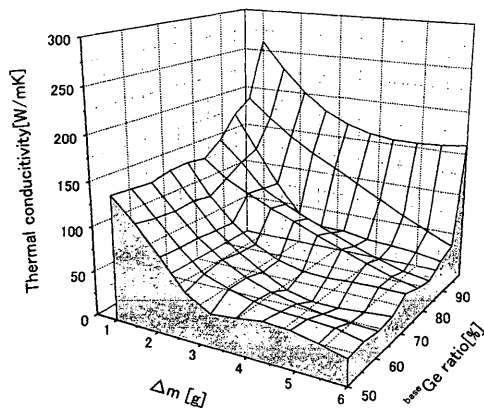


Fig. 5. 3 3-D figure for thermal conductivity of mean data

Fig. 5. 2は Fig. 4. 4 から Fig. 4. 6 の熱伝導率のデータ ( $\Delta m = 1, 2, 6$ ) を各  $\Delta m$  の各混合比率において平均した値を表した図である。更に、図には質量の差  $\Delta m = 3, 4$  データを追加補足したデータを加えた。この図は2粒子系同位体の質量の差が小さいほど熱伝導率は大きくなることを示している。質量の差については80%以下の混合比率では各熱伝導率はほぼ平行の値を示す。混合比率が90%

以上に純度が高くなると熱伝導率は急激に大きくなる。即ち、質量の異なる同位体が10%も加わると、熱の伝導の機構に大きく影響することを表している。またそれ以上に異なる同位体が増加したとしても、それ以上の全体に与える熱伝導に対する影響は小さいことを意味している。

Fig. 5. 3 は Fig. 5. 1 と Fig. 5. 2 の2次元の図を併せて3次元で表した図である。混合比率が90%以上大きく、純度が高くなるほど、また2粒子系同位体である2つの混合体質量の差が小さいほど、熱伝導率は大きくなる傾向を図で明瞭に見ることができる。

## 6. まとめ

物性値の1つである熱伝導率を分子動力学法を用いて数値シミュレーションを行い、ゲルマニウム 5 個の同位体の組み合わせにより求めた。特に2粒子系混合体の同位体質量の差と熱伝導率の関係を求め、次のことが明らかになった。

- ① 2粒子系同位体の混合比率20%から80%の範囲では、熱伝導率の変化は小さい。
- ② 2粒子系同位体の混合比率が10%以下、及び90%以上と純度が高くなるに従って、熱伝導率は急激に増加する。
- ③ 2粒子系同位体では、混合比率50%~80%の範囲の熱伝導率は、2つの混合体質量の差に大きく影響され、その質量差が大きいほど、熱伝導率は減少する。

## 参考文献

- 1) F. Stillinger and T. Weber, Phys. Rev. B, 31, 5262 (1985).
- 2) Anderson, H. C., J. Chem. Phys., 72, 2384 (1980).
- 3) Nose, S., Mol. Phys., 52, 255 (1984).
- 4) Philippe Jund and Remi Julien, Phys. Rev. B, 59, 13707(1999)
- 5) 石井秀夫, 村川淳, 柿本浩一, 九州大学応用力学研究所所報, 125, (2003), pp21-30