

## 論文の内容の要旨

論文題目      Theoretical Control of Thermal Properties Based on  
Nanostructure Design  
(ナノ構造設計に基づく熱物性の理論的制御)

氏      名      畑   智行

トランジスタの発明に端を発する半導体デバイスの急速な進歩と普及は、その開発におけるスケールリング則に支えられてきた。一方で、指数関数的なスケールリングの限界も指摘されており、特にジュール熱の発生に起因する、材料特性の劣化やデバイス運用の不安定化が深刻化している。こうした熱を排出もしくは遮断するための材料設計が、さらなるデバイス発展に向けて必要とされるなか、実験的な熱物性測定において伸び悩む測定精度が大きな障壁となっている。この困難を乗り越えるための方策として、シミュレーションを用いた熱物性評価と、それによる材料設計指針の提示が求められている。そのためには、材料のナノ構造が熱伝導特性に与える影響や、そのメカニズムを理解することが必要であり、本研究ではこの解明を目的とする。具体的には、低次元で単純な構造をもつナノ材料を出発点に、熱物性に寄与する構造因子や依存性を段階的に考察していくことで、構造依存性の理解を試みた。

単純な伝導体として、まず carbon nanotube (CNT)を研究の対象とした。炭素間結合の歪みにつながるカイラリティに注目する際は、single-walled carbon nanotube (SWCNT)を、

層間相互作用を議論する際には double-walled carbon nanotube (DWCNT)を採用している。これらを比較し得られた考察をもとにした研究対象として organic-inorganic halide perovskite (OIHP) に注目した。その際、典型的な構造である methylammonium lead iodide (MAPI), 及び臭素置換体 methylammonium lead bromide (MAPBr)を用いた。本研究では、実験結果により予想される伝導性から、それぞれに適した計算手法を選択しており、CNT には非平衡格子動力学法を、OIHP には非平衡分子動力学法を用いている。

本博士論文は全7章で構成されており、第1章では上述した研究背景及び目的について論じている。また、計算手法の背景、及び具体的な手順に関しては、続く第2章で取り扱った。

第3章では、まず熱伝導特性のカイラリティ依存性について、SWCNT を対象に議論を行なう。カイラリティ依存性を半径依存性から分離して評価するため、半径が近くカイラリティの異なる三本の SWCNTs (3, 3), (4, 2), (5, 0)を用意した。ここではカイラルベクトルをグラフェンのブラベーベクトルに対する係数として表現している。これらを対象に熱物性の温度依存性を解析した結果、SWCNT (3, 3)の低温度領域における立ち上がりの変化や、(5, 0)の高温度領域における抑制など、熱伝導度のカイラリティ依存性が確認された。依存性について、振動状態密度や透過係数に注目して考察を行った結果、低温度領域における構造依存性は、炭素原子間結合の歪みによる光学モードのエネルギーシフトに由来していることがわかった。また、結合の変調による振動の局在性が透過係数の低下を介して、室温近傍の温度領域における熱物性の抑制に寄与することも示された。

第4章では、積層構造依存性について、最も単純な積層 CNT である DWCNT を対象に議論する。この際、DWCNT (7, 7)@(12, 12), 及び(3, 3)@(7, 7)を採用しており、@前後のベクトルは内外それぞれの SWCNT におけるカイラリティに対応している。また、構成要素である二本の SWCNT それぞれや、層間の相互作用を排除した仮想系についても比較対象として計算を行った。熱伝導度の温度依存性について、DWCNT と相互作用のない仮想系とを比較した結果、低温度領域で DWCNT の熱伝導度が抑制され、外層の SWCNT とほぼ等しい値を示すことが明らかとなった。振動状態密度の解析により、この熱伝導度の抑制は二層間のカップリングによる振動モードのエネルギーシフトに帰属された。カップリングとエネルギーシフトの相関を明らかにするため、連成振動モデルを用いた考察を行った結果、類似した二本のチューブにおける振動が逆位相にカップルすることで振動エネルギーが高エネルギー側にシフトすること、及び、同位相にカップルしたモードの振動エネルギーがより重い外側の層の振動エネルギー近傍に収束することが明らかとなった。

CNT の熱伝導特性におけるカイラリティ依存性と積層構造依存性を比較した結果、後者のような比較的弱い長距離相互作用を介した複合構造依存性が、主に二つの点により制御に適していることがわかる。第一に、長距離相互作用は結合からなる各部分系の

振動状態を根本的に変化させないため、振動の連成に基づく体系的な理解が期待できる。第二に、カイラリティのような結合の変調と比較し、複合構造はその組み合わせから高い設計自由度を持つほか、部分系の他の物性を利用することで熱物性以外の機能化を並行することも考えられる。また、連成振動モデルは複合する系の間の重量差が大きいほど抑制方向の制御性が増す傾向を示しており、重量差のある複合系が、可制御性の高い熱絶縁材料として期待できることがわかる。有機無機複合系はこの要件を満たす代表的な構造といえ、中でも OIHP は通常の無機ペロブスカイト構造と比較して極めて低い熱伝導率を持つことが実験から報告されている。この熱伝導抑制機構を理解し応用することで、断熱性の高い材料設計へ向けた指針が得られると考えた。

そこで第5章では、OIHP の中でも熱伝導測定で実際に用いられた MAPI に注目し、その熱伝導特性の解析を行った。MAPI は無機格子の中にカチオン分子が内包された構造をとっており、有限温度における比較的自由的な内包分子の運動が、実験及び理論から示されている。こうした複雑な運動を再現するため、ここでは古典的な非平衡分子動力学計算を採用した。必要となる MAPI についての古典力場に関しては、第一原理分子動力学計算の結果に対するフィッティングを用いることで、経験的に開発を行った。この際、多体関数を拡張した新規の関数系、及びそれに対するフィッティング手法についても、併せて提案を行った。開発した力場を用いて MAPI の熱伝導計算を行った結果は実験結果を大変よく再現したため、提案した力場開発手法が、続く OIHP の熱物性研究に有効であることが示された。この系における熱伝導特性の抑制機構を考察する際、本研究ではカチオンを二原子分子や単原子に変更することで内包された振動自由度を調整し、それらの熱伝導率との比較を行った。その結果、MAPI の熱伝導率は、特に内包分子自体の回転運動により抑制される傾向を示した。回転運動による熱伝導の抑制機構を明らかにするため、振動状態密度やフォノン分散に基づく解析を行った。この際、各振動の寄与を偏極ベクトルの振幅から、有機分子と無機格子に分離することで、連成振動に基づく理解を試みた。その結果、内包された分子の振動同士が、波数空間において混ざり合い、それを經由して無機格子の振動同士がカップルすることにより、熱伝導が抑制される機構を明らかにした。以上の議論は、内包分子の振動自由度や、有機無機間の相互作用強度を調整することで、振動の連成を利用した熱物性制御が達成できることを示している。

最後に、有機無機相互作用の強度による熱物性の制御に向けて、以上の議論を MAPI の類似構造に展開することを考える。OIHP は金属イオン、アニオン、カチオンの選択により数多くの組成を取ることが試算されており、アニオン置換はこうした設計自由度を利用した制御に向けての第一歩である。一方で、多様な構造に対して逐一力場開発を行うことは現実的ではなく、可搬性の高い力場関数と、異なる組成に対してパラメーターを体系的に拡張する方法論を考える必要がある。第6章では、MAPI を対象として提案された MYP 型力場を採用し、そのパラメーターをアニオン置換構造に向けて修整す

る方法論を開発する。この際、力場拡張を容易にするため、修整工程を可能な限り簡略化することを重視している。結果としてわずか三工程により、静的なエネルギー特性や相転移温度において十分な精度を持つ MAPBr の力場が得られることを明らかにした。作成した力場を用いて振動解析を行った結果、得られた状態密度は、実験的に観測された振動エネルギーについて精度よく再現した。この際、有機無機相互作用が強まった結果、分子振動のエネルギーが上昇する様子が観測された。また、振動スペクトルの温度変化が緩和されていることから、振動カップリングの抑制が予想される結果も得られ、アニオン置換による熱伝導制御の可能性が示された。

第7章では、以上の研究についての総括を行うとともに、可制御性拡大への指針提示を含めた将来展望について述べる。