

博士論文

フォノンボルツマン輸送にもとづいた  
ナノ構造における熱伝導解析

堀 琢磨

# 目次

<b>1. 序論</b> .....	1
1.1. 背景 .....	1
1.1.1. 熱伝導 .....	1
1.1.2. フォノン輸送のサイズ効果 .....	2
1.1.3. ナノ構造化熱電変換材料 .....	3
1.1.4. ナノ構造中の熱伝導率の計算方法の現状 .....	5
1.2. 目的 .....	7
1.3. 構成 .....	7
<b>2. シミュレーション手法とその理論</b> .....	8
2.1. ボルツマン輸送方程式 .....	8
2.1.1. 非平衡状態におけるフォノンの分布 .....	8
2.1.2. ボルツマン輸送方程式とフーリエの法則 .....	8
2.2. フォノン輸送特性 .....	10
2.3. モンテカルロ法 .....	13
2.3.1. ボルツマン輸送方程式の解法 .....	13
2.3.2. モンテカルロ法の概要 .....	13
2.3.3. 境界条件 .....	16
2.3.4. 熱浴 .....	18
2.3.5. モンテカルロ法の高速度 .....	19
2.4. レイトレーシング法 .....	22
2.4.1. 散乱頻度の足し合わせ .....	22
2.4.2. レイトレーシング法の概要 .....	24
<b>3. 妥当性の検証</b> .....	26
3.1. 本章について .....	26
3.2. フォノン輸送特性の導出 .....	26

3.2.1.	周波数依存のフォノン輸送特性.....	26
3.2.2.	シリコン.....	27
3.2.3.	鉛テルル.....	30
3.3.	単純な構造におけるレイトレーシング法の適用.....	30
3.3.1.	薄膜における厚さ方向のフォノン輸送.....	30
3.3.2.	正方形型断面のナノワイヤにおけるフォノン輸送.....	31
3.3.3.	超格子構造におけるフォノン輸送.....	33
3.4.	単純な構造におけるモンテカルロ法の適用.....	35
3.4.1.	バルクにおけるフォノン輸送.....	35
3.4.2.	薄膜およびナノワイヤにおけるフォノン輸送.....	37
3.5.	レイトレーシング法とモンテカルロ法の比較および適用範囲について.....	39
3.6.	本章のまとめ.....	41
<b>4.</b>	<b>Fishbone 型シリコンナノワイヤ.....</b>	<b>42</b>
4.1.	背景と目的.....	42
4.2.	シミュレーションの系.....	44
4.3.	鏡面性の影響と熱伝導率低減の原因.....	46
4.4.	実験の熱伝導率との比較.....	47
4.5.	構造と熱伝導率の関係.....	48
4.6.	本章のまとめ.....	50
<b>5.</b>	<b>鉛テルルとナノ結晶系.....</b>	<b>52</b>
5.1.	背景と目的.....	52
5.2.	系の設定.....	53
5.3.	ナノ結晶のランダム配置による影響.....	55
5.4.	実験の熱伝導率との比較.....	56
5.5.	周波数スペクトルと不純物効果の導入.....	57
5.6.	本章のまとめ.....	59
<b>6.</b>	<b>ナノ多結晶構造.....</b>	<b>60</b>
6.1.	背景と目的.....	60
6.2.	単純立方構造における平均自由行程.....	62

6.3.	ボロノイ図を利用した複雑な構造.....	65
6.3.1.	構造の作成.....	65
6.3.2.	ボロノイ図を用いた構造における平均自由行程.....	68
6.4.	実効的な平均自由行程の計算.....	70
6.5.	熱伝導率への影響.....	71
6.5.1.	周波数に依存した界面透過確率の導出.....	71
6.5.2.	熱伝導率への影響.....	74
6.6.	本章のまとめ.....	75
7.	まとめ.....	77
7.1.	各章の結論.....	77
7.2.	全体の結論.....	78
付録 A	格子動力学法と非調和格子動力学法.....	80
付録 B	フォノンの進行方向の決定方法.....	82
参考文献	.....	84
謝辞	.....	91

# 1. 序論

## 1.1. 背景

### 1.1.1. 熱伝導

熱伝導は系に温度差があるときそれを解消する方向に熱が流れる現象である。工学的には加熱や冷却，断熱等の様々な場面で熱伝導は問題となるため，その現象の理解は重要である。熱伝導現象は以下の式(1.1)に示すフーリエの法則に従うことが知られている。

$$q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (1.1)$$

ここで， $q$  は熱流束， $\kappa$  は熱伝導率， $T$  は温度をそれぞれ表す。この式は温度勾配と物性値である熱伝導率との積によって熱流束の大きさが決定することを示している。フーリエの法則は経験則に基づいて提唱されたが，多くの系で有効であると知られており広く利用されている。

一方で微視的な描像から熱伝導現象を見ると，電子や格子振動等によって熱が運ばれることで成り立っている。特に半導体および絶縁体では金属に比べて電子は流れにくいいため，熱伝導において格子振動の寄与が大きい。実際にこうした電子，および格子振動を量子化したフォノンの描像の微視的な輸送理論を導くことにより，熱伝導に関わる現象の説明が可能である。例えば金属において電子の輸送問題を解くと，熱伝導率  $\kappa$  と電気伝導率  $\sigma$  の比は温度  $T$  の下で  $\kappa/(\sigma T) = 24.4 \text{ nW}\Omega\text{K}^2$  に固定されるというヴィーデマンフランツ則が導かれる。実際に多くの金属において熱伝導率と電気伝導率の比がヴィーデマンフランツ則に概ね従うことが確認されている<sup>1</sup>。また，格子振動を量子化しフォノン粒子と捉えボルツマン輸送方程式の解を求めると，バルクの物質であるなら式(1.1)が成り立つことが導かれる<sup>2</sup>。具体的には，熱伝導率はフォノンの比熱，群速度，平均自由行程の積によって表される。ここで，群速度と平均自由行程はそれぞれフォノンの移流する速度とフォノンが衝突し散乱されるまでの平均距離を表す。このように，微視的な描像により実際に観測される熱伝導現象の機構を説明できる。

### 1.1.2. フォノン輸送のサイズ効果

上記のフーリエの法則は工学的に応用範囲が広い．そのため熱伝導率の値を知ることとは熱伝導問題を解くうえで重要である．一方で例えば半導体のナノワイヤのように物質の長さスケールが短くなる系では熱伝導率はバルクに比べ低下することが知られている．これはフォノンの輸送が構造のサイズの影響を受けるためである．

構造のサイズ効果によりフォノンの輸送には3通りの形態が存在する<sup>3</sup>．図1.1(a)はバルクの物質におけるフォノンの輸送を表しており，フォノンは構造の境界と無関係に輸送される．この場合，フォノンはフォノン同士の散乱にその輸送が支配され，そのため代表長さが変化しても熱伝導率は常に一定の値を示す．一方で図1.1(b)に示すようにフォノンの平均自由行程が代表長さに比べ短くなるにつれ，フォノン同士の散乱よりもフォノンと界面の散乱が支配的になっていく．このように界面との散乱が支配的になると，本来はフォノン同士の散乱に由来する平均自由行程によって運ばれる熱はより短い物質の代表長さに支配されるため，熱伝導率が低下する．また，構造がさらに小さくな

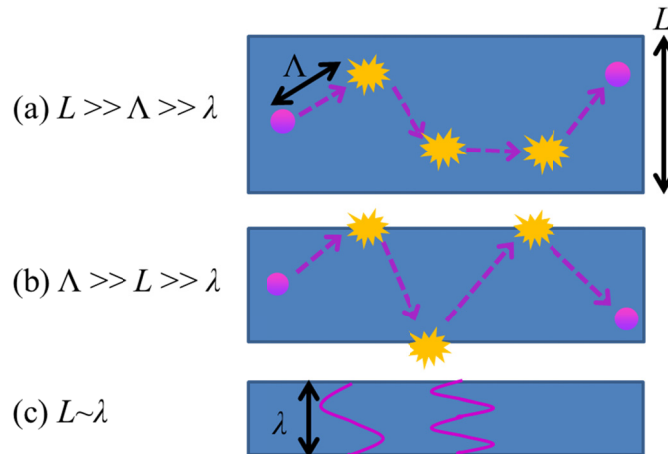


Fig. 1.1 Phonons behavior in various length regimes. (a) When typical length of structure  $L$  is larger than phonon mean free path  $\Lambda$ , the dominant phenomena is phonon-phonon scattering and  $L$  is not important. (b) If  $\Lambda$  is larger than  $L$ , phonon-boundary scattering is dominant phenomenon rather than phonon-phonon scattering. (c) On the other hand, confinement effect appears when  $L$  is comparable with wave length of phonons  $\lambda$ .

ると図 1.1(c)に示すように閉じ込め効果によって存在できる振動モードが限られる。これによって熱を伝えるモードが制限されるため、界面散乱の効果と同様に熱伝導率が低下する。このように物質の大きさに従いフォノンの輸送形態は変化し、それと同様に熱伝導率もまた変化する。

また、長さスケールが短くなると温度の定義が難しくなり熱伝導率の定義が正確には不明瞭となる場合がある。例えば薄膜の厚さ方向における熱輸送においてはフォノンが弾道的に輸送されることで内部に温度勾配が存在しなくなる<sup>4</sup>。こうした系ではフーリエの法則は成り立たなくなり、そもそも熱伝導率という概念自体も定義ができなくなる。そのため、熱伝導率は系全体の熱コンダクタンスから得られる実効的なものとして捉えられる。

### 1.1.3. ナノ構造化熱電変換材料

こうしたサイズ効果による熱伝導率の低下は実用的にはナノスケール化が進む電子デバイスにおいて考慮しなければならない。例えば電子回路などにおいては集積化が進んでいるため熱伝導率の低下は悪影響を及ぼす。一方でサイズ効果による熱伝導率の低下を利用したデバイスとして熱電変換素子が挙げられ、それにより近年著しい進歩が見られる。

熱電変換素子は温度差をかけることで電気エネルギーを生成するゼーベック効果を利用した素子である。素子は一般に図 1.2 に示すように、電子をキャリアとする N 型半導体とホールをキャリアとする P 型半導体を組み合わせて構成される。それぞれの半導体においてキャリアは高温側から低温側に流れていくため、温度差をかけた時に揃った方向に電流が流れる。熱電変換素子の利点としては駆動部がなく静音性が高いという点が挙げられるが、変換効率は他の発電方法に比べて低い。そのため、熱電変換素子の応用範囲の拡大やそれによる省エネルギー化、ユビキタス化の推進のためには変換効率の上昇が求められる。ここで、素子全体の変換効率は材料の物性、モジュールの設計やサイクルの種類等によって決定される<sup>5</sup>。このうち、熱電変換材料物性のみに着目すると、その最大変換効率  $\eta$  はエネルギーと電荷の輸送の関係により以下の式(1.2)および(1.3)のように表される<sup>6</sup>。

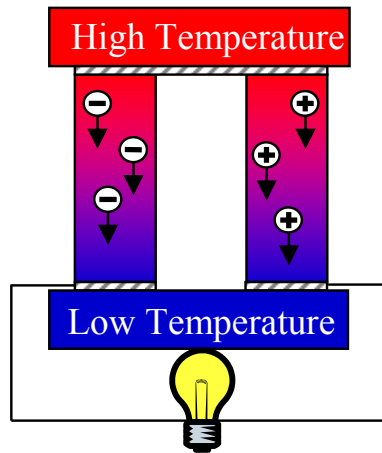


Fig. 1.2. A schematic diagram of thermoelectric device. Electric power is generated by imposing temperature gradient. N-type and P-type semiconductors are combined, and electrons and phonons are delivered by temperature gradient as driving force.

$$\eta = (1 - T_C / T_H) \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_C / T_H}, \quad (1.2)$$

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T. \quad (1.3)$$

ここで、 $T_H$ は高温側の温度、 $T_C$ は低温側の温度、 $T$ は平均の温度である。また、ゼーベック係数  $S$ 、電気伝導率  $\sigma$ 、熱伝導率  $\kappa$  はそれぞれ熱電変換材料の物性値である。式(1.2)に示されるように、 $ZT$ が高いほど変換効率も同様に高くなり、理論的限界値であるカルノー効率に近づく。そのためには式(1.3)からゼーベック係数および電気伝導率の値(またはパワーファクター $S^2\sigma$ )を高くするか、熱伝導率を下げなければならない、その達成を試みた研究がこれまで数多くなされている。

一般に半導体は電気伝導率が低いため、ドーピングによりそのキャリア濃度を高める必要がある。ただし、キャリア濃度が高くなると電気伝導率は上昇するがゼーベック係数は低下するため、式(1.3)のパワーファクターについては最適なキャリア濃度が存在する。ドーピングによるキャリア濃度の最適化の他の手法として、バンドエンジニアリングに基づき電子のバンド構造を理想的なものに変えた研究<sup>7-9</sup>がこれまで実現されている。また、熱伝導率については、一般に電子熱伝導率と格子熱伝導率に大別されるが、このうち電子熱伝導率はパワーファクターと相関が強いため、独立に最適化することは



できない。一方で格子熱伝導率はフォノンによるもののため理想的には電子とは無関係に調整できる。また、一般に半導体において格子熱伝導率は電子熱伝導率に比べて大きい。そのため古くから熱伝導率の低減のために異種原子の固溶により合金化し、フォノンの散乱を促進させる手法が報告されている。そうした一方で近年ではナノテクノロジーの発展によってナノ構造化した熱電変換材料が新たに注目を集めている<sup>10</sup>。

当初、ナノ構造化は電子の状態密度を離散的にしてゼーベック係数を高めることを主な目的として行われたが<sup>11,12</sup>、現在では熱伝導率の低下も主要な目的とされている。これは図 1.1(b)にあるように材料由来のフォノンの平均自由行程よりも物質の代表長さを短くし、それにより熱伝導率を低下させるという考えに基づいている。特に電子の平均自由行程はフォノンに比べ短いとされる<sup>13</sup>ため、電気的な性能を犠牲にせずに熱伝導率のみを下げるのが可能となる。これまで超格子<sup>14,15</sup>、ナノワイヤ<sup>16</sup>、ナノグレイン<sup>17</sup>、ナノポーラス<sup>18</sup>、ナノ結晶<sup>19</sup>等、様々な形態の構造が生成されており、バルクの材料に比べ高い  $ZT$  を持つことが報告されている。また対象となる材料もシリコンや鉛テルル、ビスマステルルを始めとし、構造と同様に多岐にわたっておりこれまで多くの研究が報告されている<sup>20-23</sup>。

#### 1.1.4. ナノ構造中の熱伝導率の計算方法の現状

こうしたナノ構造化熱電変換材料において熱伝導率の予測は材料の選定や構造の最適化、さらに性能の限界の予測のために必要となる。数値シミュレーションは測定に比べコストが低いため、熱伝導率の予測のための有用な方法である。数値シミュレーションによって熱伝導率を予測する方法としては分子レベルのものと粒子レベル、すなわちフォノンの輸送を扱うものに大別される。分子レベルのシミュレーション方法としては第一原理計算、分子動力学法、非平衡グリーン関数法などが知られる。こうした方法はナノスケールのシミュレーション手法として有用であり、例として分子動力学法では超格子構造<sup>24,25</sup>やナノポーラス構造<sup>26</sup>の熱伝導率および界面熱抵抗、非平衡グリーン関数法では不純物が混入したカーボンナノチューブ<sup>27</sup>や、ナノワイヤ<sup>28</sup>の熱コンダクタンス等を得るための研究等がこれまで報告されている。こうした方法は物質の最小単位である分子を直接取り扱うため厳密である一方で、扱うスケールが 100nm 程になると計算負荷のために適用が困難である。

一方で粒子レベルのシミュレーション, すなわちフォノンの輸送を扱うシミュレーションでは分子の動きを追わないため計算負荷の課題に関しては比較的解決されている。こうしたシミュレーションによりナノ構造におけるフォノンの輸送を解析するため, 材料固有のフォノン輸送特性が入力として必要である。ここでフォノン輸送特性とはフォノンの移動速度である群速度や散乱頻度を表す緩和時間等を指し, この詳細については次章にて述べる。またフォノン輸送特性に加え, フォノンが構造に接触した際どのように振る舞うかについての知見が必要となる。こうした入力および境界条件を設定することにより, フォノン輸送のシミュレーションは実行可能となる。

フォノンが構造界面に衝突した場合に関しては, フォノンの透過や反射の形態などが問題となる。フォノンの衝突の対象が表面の場合は必ず反射されるが, そのときフォノンの進行方向がどのように変化するかという問題が発生する。これに関しては理論的な予測によると表面の粗さに依存して新たな進行方向のランダムさが増すとされているが簡易的なものに留まっている<sup>29</sup>。また, 例えばグラフェンのエッジにおけるフォノンの振舞は分子動力学法により解析されているが, そのフォノンのモードの数は限られている<sup>30</sup>。また, そうした現象以外にも, 結晶界面にフォノンが衝突した場合, 透過または不透過の現象が起これ, これにより界面熱抵抗が生ずる。フォノンが界面を透過する確率に関してはこれまで Acoustic Mismatch Model<sup>31</sup> や Diffusive Mismatch Model<sup>32</sup> 等の理論的な予想が報告されている一方で実験と一致しないことが知られている。数値シミュレーションによって求める方法として Wave packet 法<sup>33</sup>, Lattice dynamics 法<sup>34</sup>, 非平衡グリーン関数法<sup>35</sup>等が報告されているが, 単純な界面構造に限られている。これは現実的な複雑な界面のモデリングが現在までできていないことに起因する。

構造に衝突した際のフォノンの振舞を境界条件としそれを加味してボルツマン輸送方程式を解く方法が知られている。もともとは希薄気体において有力な方法であったボルツマン輸送方程式の解法であるが, フォノンにも適用されるようになっている。第2章でその理論や具体的な方法, およびこれまでの適用例を述べる。特に近年はその解法の大きな発展などもあり, 今後ナノ・マイクロスケールの系におけるフォノン輸送および熱伝導問題を解く手段として期待される。

## 1.2. 目的

熱電変換材料の熱伝導率の最適化に向けたナノ構造内のフォノン輸送シミュレーションを行う。具体的には Fishbone 型シリコンナノワイヤ，鉛テルルとナノ結晶系，多結晶構造における熱伝導の解析を行う。技術的には第一原理計算により求めたフォノン輸送特性を用いることでより厳密な計算の実現およびこれまで行われなかった材料における計算を実現する。さらに，ナノ構造における平均自由行程を求めるための汎用的かつ簡易な方法を新たに提案する。

## 1.3. 構成

背景および目的に関する内容の本章を含め，全 7 章からなる。概要は以下の通りである。

第 2 章では本論文で主に用いるシミュレーション手法である Monte Carlo 法と Ray Tracing 法の詳細を述べる。

第 3 章では実際に簡易な系でのフォノン輸送シミュレーションを行うことにより上記の 2 つの手法の妥当性の検証を議論し，また両者の比較を行う。

第 4 章では Monte Carlo 法により Fishbone 型シリコンナノワイヤの熱伝導率を得る。長さスケールの熱伝導率への依存性を明らかにし，最も熱伝導率が低くなる形状を模索することを目的とする。

第 5 章では第 4 章と同様に Monte Carlo 法を用いて，近年高い性能を持つと報告されている PbTe/SrTe 結晶系のシミュレーションを行う。最大散乱による解釈が可能か，またより熱伝導率をさらに低減する方法を提案する。

第 6 章では Ray Tracing 法を用いて多結晶におけるフォノンの平均自由行程の数値的解析を行う。特に，粒径分布依存性の解析を行う。またそれによる熱伝導率への影響を定量的に評価する。

第 7 章では結論および今後の展望について述べる。

## 2. シミュレーション手法とその理論

### 2.1. ボルツマン輸送方程式

#### 2.1.1. 非平衡状態におけるフォノンの分布

フォノンは格子振動であるので様々な波数  $\mathbf{k}$ , 分枝  $s$  を持った振動モードが存在する。また材料固有の分散関係に従い、波数と分枝により周波数  $\omega$  が決定する。系が熱的に平衡である時、ある1つのモードの占有数の期待値、すなわち分布関数は、フォノンがボース粒子であることから以下の式(2.1)に示すボース・アインシュタイン分布関数  $f^0$  に従う。

$$f_{\mathbf{k}s}^0 = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_{\mathbf{k}s}/k_{\text{B}}T) - 1}, \quad (2.1)$$

ここで  $\hbar$  はプランク定数、 $k_{\text{B}}$  はボルツマン定数、 $T$  は温度である。

一方で温度差が存在する系ではフォノンの分布関数は上記のボース・アインシュタイン分布と同一にならない。これは、空間中でフォノンの多寡に分布があり、それによって移流が起きるからである。また同時にフォノン同士の散乱が起こり、新たなモードを生み出す効果もあり、分布は単純には表現できない。こうしたフォノンの移流と散乱による、ある空間  $\mathbf{r}$ , 時間  $t$  における分布関数  $f$  の増減を表した式が(2.2)に示すボルツマン輸送方程式である。

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}s} \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} = \left( \frac{\partial f_{\mathbf{k}s}}{\partial t} \right)_{\text{collision}}. \quad (2.2)$$

ここで、 $\mathbf{v}$  は群速度であり、一般に分散関係の勾配によって決定する。左辺第二項がフォノンの移流、また右辺の項は衝突項をそれぞれ表す。なお、電子のボルツマン輸送方程式の場合は、電界によって受ける力の影響を表す項が存在する。

#### 2.1.2. ボルツマン輸送方程式とフーリエの法則

式(2.2)に示したボルツマン輸送方程式は解析的には解けないが、いくつかの近似を置くことでフーリエの法則と結びつけられることが知られている<sup>2</sup>。まず、緩和時間近似と呼ばれる手法によると、本来は複雑な形をしている右辺の衝突項は以下の式(2.3)のよ

うに簡略化して表される。

$$\left( \frac{\partial f_{\mathbf{k}s}}{\partial t} \right)_{\text{collision}} = - \frac{f_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}, t) - f_{\mathbf{k}s}^0(T)}{\tau_{\mathbf{k}s}}. \quad (2.3)$$

この仮定では、平衡分布からのずれの分のフォノン緩和時間は緩和時間  $\tau$  に依存した速さで平衡分布へとなるように生成あるいは消滅する。実際のフォノン同士の散乱現象は複数のモード間で占有数のやり取りがあるが、緩和時間近似では自身のモードのみの独立した緩和現象となり、散乱が簡易的に扱われる。したがって、特定のモードが励起される等の非平衡性が強い場合は厳密に再現できないが、単純な熱伝導問題の場合は多用される近似である。ただし、ダイヤモンドやカーボンナノチューブなどの高い熱伝導率を持つ材料に関しては、緩和時間近似により見積もられる熱伝導率はフォノン散乱をより厳密に扱った場合に比べて大きく下回ると知られている<sup>36-38</sup>。

次に、式(2.2)の左辺第二項にも近似を課し、簡略化をする。分布関数  $f$  は平衡分布からの差分  $\delta f$  を用いて  $f_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}, t) = f_{\mathbf{k}s}^0(T) + \delta f_{\mathbf{k}s}$  と表せられるが、無限に大きな系を想定した場合、フォノンの流れが発達しこの  $\delta f_{\mathbf{k}s}$  の空間微分は 0 に等しいと考えられる。この結果、左辺第二項の  $f$  を平衡状態のフォノンの分布関数  $f^0$  に置き換えられる。

さらに、定常状態では左辺第一項の分布関数の時間変化は 0 となるので、緩和時間近似および移流項の近似と併せ、式(2.2)は

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}s} \cdot \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}s}^0(\mathbf{r})}{\partial T} = - \frac{f_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}) - f_{\mathbf{k}s}^0(\mathbf{r})}{\tau_{\mathbf{k}s}}, \quad (2.4)$$

となる。このようにボルツマン方程式はいくつかの近似を用いて簡易化できる。ここで、非平衡な系における熱流束をフォノンの観点で表記することで、フォノンの分布関数によって表現が可能である。1つのフォノンのエネルギーが  $\hbar\omega$ 、輸送速度が  $\mathbf{v}$ 、ある状態のフォノンの個数が  $f$  であることから、全ての波数  $\mathbf{k}$  と分枝  $s$  のフォノンによる熱流束  $\mathbf{q}$  は

$$\mathbf{q} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_{\mathbf{k}s} [f_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r}) - f_{\mathbf{k}s}^0(\mathbf{r})] \mathbf{v}_{\mathbf{k}s}, \quad (2.5)$$

となる。ここで、 $V$  は体積であり、式(2.5)中の総和は  $V$  中に存在できるすべての波数  $\mathbf{k}$  の総和である。なお、熱流束を計算する際の分布を平衡分布からのずれとしているが、これは平衡分布の分の総和は 0 となるため考慮をしても結果は変わらないからである。以上の式(2.4)と式(2.5)からフォノンの分布を消去することで熱流束は以下の式(2.6)の

ように表される.

$$\mathbf{q} = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_s} \hbar \omega_{\mathbf{k}_s} \frac{\partial f_{\mathbf{k}_s}^0(\mathbf{r})}{\partial T} \tau_{\mathbf{k}_s} \mathbf{v}_{\mathbf{k}_s} \cdot \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}_s}. \quad (2.6)$$

ここでさらに, 式(1.1)の  $x$  方向に熱勾配がある場合のフーリエの法則との比較によって,  $\kappa_x$ ,  $v_x$  をそれぞれ  $x$  方向の熱伝導率と群速度とすると

$$\kappa_x = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_s} C_{\mathbf{k}_s} \tau_{\mathbf{k}_s} v_{x\mathbf{k}_s}^2, \quad (2.7)$$

となる. なお,  $C$  はフォノンの比熱であり, 式(2.8)によって定義される.

$$C_{\mathbf{k}_s} = \hbar \omega_{\mathbf{k}_s} \frac{\partial f_{\mathbf{k}_s}^0(\mathbf{r}, t)}{\partial T} = \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B T^2} \exp\left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}_s}}{k_B T}\right) \left[ \exp\left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}_s}}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (2.8)$$

式(2.7)は  $x$  方向の熱伝導率を表すが, 同様に  $y$  方向,  $z$  方向等の任意の方向の熱伝導率を求めることができる. 特に等方的な物質に対しては対称性により任意の方向の熱伝導率として

$$\kappa = \frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{k}_s} C_{\mathbf{k}_s} \tau_{\mathbf{k}_s} |\mathbf{v}_{\mathbf{k}_s}|^2, \quad (2.9)$$

となる. 以上のようにして, ボルツマン輸送方程式を解析的に解くことによりフォノンの描像からの熱伝導率を表すことができる.

## 2.2. フォノン輸送特性

前節のように波数, 分枝に依存した比熱, 群速度, 緩和時間を得ることで, 熱伝導率を導ける. こうしたフォノン輸送特性はこれまで非弾性中性子散乱を用いた計測<sup>39, 40</sup>か, 数値計算によって求められている. その他に近年サーモリフレクタンズ法を用いたフォノンの平均自由行程測定<sup>41, 42</sup>も発達してきている. 数値計算に関しては本節で述べるように原子間の相互作用を第一原理計算によって求め, それを基にフォノン輸送特性を導く手法が近年になり様々な材料に対して行われ, 計測の値をある程度再現することが報告されている. 計測が大がかりであることに比較すると, こうした数値計算はコストが低いことから, 今後より様々な材料に対し応用されていくと考える. 以下にその手法について述べる.

比熱を求めるためには式(2.8)に示すようにどのような周波数が存在するかのみが必要であるため、材料固有のフォノン分散関係が得られればただちに求められる。フォノン分散関係を得るためには原子間に働く力定数を求め、格子動力学(Lattice Dynamics, LD)法によって原子の運動方程式を解く必要がある。なお、LD法とは調和的な原子間力定数から運動方程式を立て、それを固有値問題として解くことで結晶に存在する振動数を得る方法である。この方法の詳細については付録 A に記す。ここで、LD法に必要な原子間力定数は変位の 2 乗で表される調和的なもののみで十分で、高次の項は必要としない。

群速度はフォノン分散関係が得られればその波数による微分値として求められる。したがって、比熱と同様に調和的な力定数を得ることで容易に得られる。なお、フォノンの速度として群速度が用いられるのは、波自体の速度は周波数を波数で割った位相速度である一方、波のエネルギーは群速度で輸送されるからである<sup>43</sup>。しかし、アモルファス構造や異種原子を混合した合金結晶といった対称性のない系の群速度をどのように定義するべきかはいまだ明らかになっていない<sup>44-47</sup>。

緩和時間の導出についてはフェルミの黄金律を線形の分散関係に適用した理論モデルが古くから研究されて来た<sup>48</sup>。しかし、これらはフォノン分散を単純化する過程を用いていることから正確な値を得ることはできない。また、音速等の実験値も必要である。一方で近年よく用いられるようになってきている非調和格子動力学(Anharmonic Lattice Dynamics, ALD)法では、非調和な(高次の)原子間力定数を必要とすることから上述の比熱および群速度の 2 つほど容易ではないものの、正確な計算が行われるようになってきている。ここで、ALD法とはフェルミの黄金律により、フォノンのモードごとの遷移確率を求める手法である。なお、この方法の詳細については LD 法と同様に付録 A に記す。また、その他に分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法を用いてフォノンの振動モードの履歴を追い緩和時間を求める手法<sup>49-51</sup>も提案されている。これによってこれまで単純結晶<sup>52,53</sup>、合金結晶<sup>45,46</sup>およびアモルファス構造<sup>44,47</sup>において緩和時間が求められている。MD法はALD法と比較し計算が容易である一方で、ALD法との整合性が取れないなどの問題<sup>52-54</sup>もある。

上記のように LD 法および ALD 法によるフォノン輸送特性の導出では、両手法に必要な原子間力定数を第一原理計算によって求める枠組みは近年一般的なものとなって

いる．この枠組みの概略図を図 2.1 に示す．第一原理計算によって原子間力定数を求める手法は実空間変位法<sup>55</sup>と密度汎関数摂動理論を用いた方法<sup>56</sup>の2種類が主にある．これまで両手法によって求めた様々な材料の原子間力定数から LD, ALD 法を用いてフォノン輸送特性が求められてきた．例えばシリコン結晶<sup>55, 57</sup>や鉛テルル<sup>58</sup>を始めとして，多くの材料<sup>59, 60</sup>において分散関係がよく測定値と一致することが報告されている．また，熱伝導率に関してもそうした材料やハーフホイスラー合金<sup>61</sup>，マグネシウムシリサイド<sup>62</sup>，ビスマス<sup>63</sup>といった熱電変換材料として有望なものについてフォノン輸送特性は求められており，またそれらを式(2.9)に代入した結果得られる熱伝導率が実験での測定値によく一致することが報告されている．さらに，摂動論を用いて不純物によるフォノン散乱の効果を取り入れることでシリコンゲルマニウムなどの合金系<sup>64, 65</sup>にも適用されるなどの拡張も報告されている．

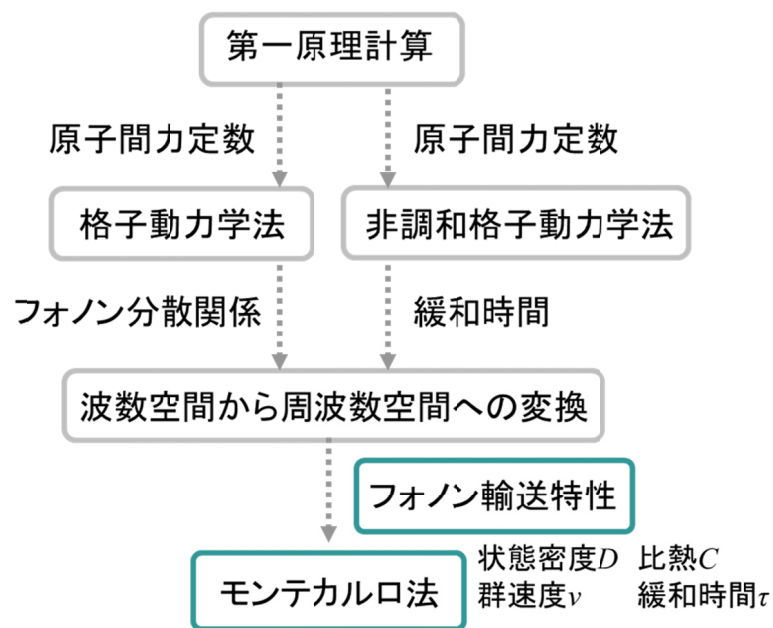


Fig. 2.1 Flow chart for calculating phonon transport properties and lattice thermal conductivity of nanostructured materials. Calculations are composed by first principle of interatomic force constants, lattice dynamics and anharmonic lattice dynamics of phonon transport properties, and Monte Carlo of thermal conductivity.



## 2.3. モンテカルロ法

### 2.3.1. ボルツマン輸送方程式の解法

バルクの熱伝導率は2.1節で示したようにボルツマン輸送方程式を元にフォノン輸送特性を代入することで熱伝導率が得られる。また、薄膜<sup>66,67</sup>やナノワイヤ<sup>29,68</sup>といった単純な構造の場合もボルツマン輸送方程式を解くことにより熱伝導率を求めることが可能である。一方で複雑な構造を持つ系の場合はそれに応じた境界条件を設定しなければならない。そうした場合解析的な解は限られた単純な条件以外の場合に得ることはできないため、数値的な手法が必要となる。ここで、一般的にボルツマン輸送方程式の解法として、空間にメッシュを区切って解くオイラー的なものと、粒子を空間中に運動させて解くラグランジュ的なものに大別される。前者は統計的な平均をとる必要がなく解が得られる一方で、後者は複雑な境界条件の取り扱いが容易であるという特徴を持つ。本研究では主にナノ構造におけるフォノン輸送を取り扱うため、後者の枠組みである、一般にモンテカルロ法と呼ばれる方法を用いた。

### 2.3.2. モンテカルロ法の概要

モンテカルロ法によってボルツマン輸送方程式を解く手法は古くから希薄気体において応用されていた<sup>69</sup>。近年になりフォノンに対しても適用されるようになってきている。フォノンのボルツマン輸送方程式を解いた例としては Peterson<sup>70</sup> によるものが最初であったが、フォノン分散関係を線形的に近似した簡単な系であった。一方で Mazumdar<sup>71</sup> らは分散関係を測定値から考慮するなどより現実的なシミュレーションを行ったが、フォノンが散乱後にエネルギーを保存しない問題があった。これは後に Lacroix ら<sup>72</sup> によってキルヒホッフ則を保つ形で改善された。また Hao ら<sup>73</sup> は測定値やシミュレーションによって求めたより現実的なフォノン輸送特性を用い、さらに周期的な熱浴を用いた境界条件を導入するなど、シミュレーション技術を向上した。後に、Peraud ら<sup>74,75</sup> による非平衡成分のみを扱う手法の開発によってモンテカルロ法の速度を画期的に向上した。現在ではナノ多結晶系や埋め込み結晶系、ナノポーラス体等の多くの系でシミュレーションが行われている<sup>76-79</sup>。なお、モンテカルロ法によるフォノンのボルツマン輸送方程式の解法については Peraud らによるレビューに詳しく述べられている<sup>80</sup>。

ここで本節では Hao ら<sup>73</sup>による一般的なモンテカルロ法について述べる．計算負荷のため，この手法では以下の式(2.10)のように式(2.2)のボルツマン輸送方程式を式(2.3)の緩和時間近似によって簡潔化する必要がある．

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r},t)}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}s} \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r},t)}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{f_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r},t) - f_{\mathbf{k}s}^0(\mathbf{r},t)}{\tau_{\mathbf{k}s}}. \quad (2.10)$$

さらに，波数成分でのシミュレーションの場合，三次元空間のため膨大な量の波数点が必要ならばバルクの熱伝導率を再現できないことが知られており<sup>57</sup>，そうした場合モンテカルロ法を解く際に計算負荷がかかる．そこで一般に周波数空間でのシミュレーションとなる．すなわち，

$$\frac{\partial f_{os}(\mathbf{r},t)}{\partial t} + \mathbf{v}_{os} \cdot \frac{\partial f_{os}(\mathbf{r},t)}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{f_{os}(\mathbf{r},t) - f_{os}^0(\mathbf{r},t)}{\tau_{os}}, \quad (2.11)$$

となる．この波数空間から周波数空間への変換により，ある周波数  $\omega$  を持ったフォノンがどの程度多くいるかを表す状態密度  $D$  が導入される．ここで状態密度  $D_{os}$  は分散関係上の分枝  $s$  のモードにおいて，周波数  $\omega \sim \omega + \Delta\omega$  の間にいくつの波数点があるかを表す．厳密な状態密度の定義では  $\Delta\omega$  は極小であるが，数値上の扱いでは有限の値を持つ．なお，状態密度はその総和が単位体積当たりの自由度の数になるように規格化する．自由度は原子の数と次元の積によって決定する．群速度については  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  とし，等方的なものとする．この時，式(2.9)の熱伝導率は以下の式(2.12)のようになる．

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_s \int_{\omega} D_{os} C_{os} v_{os}^2 \tau_{os} d\omega. \quad (2.12)$$

なお，一般に  $\tau$  は温度依存性を持つことに注意する．

モンテカルロ法では図 2.2 に示すようにシミュレーションセルに分布したフォノン粒子の移流および散乱現象の時間発展を計算する．これにより定常状態となった後，熱流束と温度分布が得られる．ある時間  $t$  での熱流束  $q$  はフォノンの単位時間当たりの移動した距離  $x_{t+\Delta t} - x_t$  を用いて，

$$q = \frac{1}{V\Delta t} \sum_{all} \hbar\omega(x_{t+\Delta t} - x_t), \quad (2.13)$$

ここで  $V$  はシミュレーションセル全体の体積， $\Delta t$  はシミュレーション内の時間刻みであり，和はセル内のすべてのフォノンに対して行う．温度についてはシミュレーションセルを小さなサブセルに区切り，その中にあるエネルギー密度から求める．すなわち，サブセル内のエネルギー  $E$  は

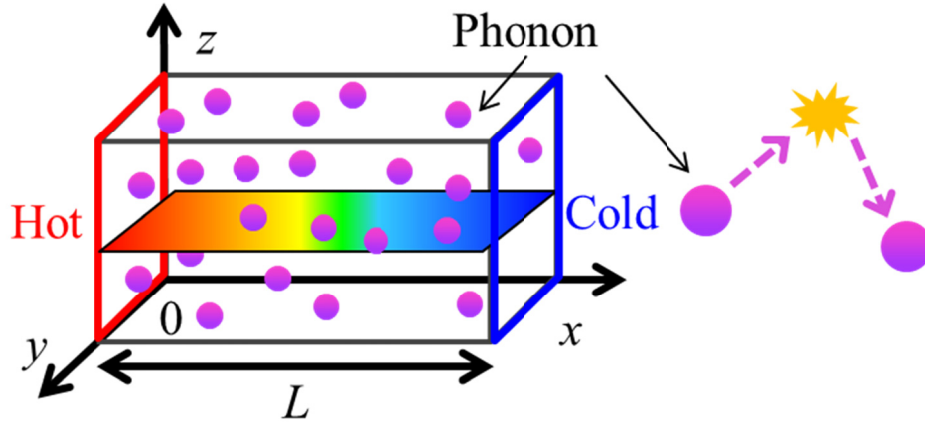


Fig. 2.2 Schematic diagrams of Monte Carlo simulations for phonon transport. Drifting and scattering of phonons are iteratively simulated in the simulation domain. Heat flux is imposed in the domain by boundary conditions.

$$E = \sum_i \hbar\omega = V_{\text{subcell}} \int \sum_s \frac{D_{os} \hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d\omega, \quad (2.14)$$

と計算できる<sup>74</sup>。ここで  $V_{\text{subcell}}$  はサブセルの体積である。式(2.14)中の  $i$  による和はサブセル内に属するすべてのフォノンの総和を表す。このようにして空間中の局所的な温度はサブセル内のエネルギーと平衡分布時のエネルギーを比較することで得られる。また、熱伝導率を求める場合は後述の境界における熱浴の設定に応じた高温側温度  $T_H$  と低温側温度  $T_C$ 、式(2.13)により求められる熱流束  $q$ 、および系の長さ  $L$  を用いて、以下の式(2.15)を用いる。

$$\kappa = q \frac{L}{T_H - T_C}. \quad (2.15)$$

シミュレーションの手順としてはまず、境界条件に応じて  $x$  方向の境界の熱浴からフォノンを生成する。なお、この熱浴の境界条件については後に述べる。次に式(2.11)の左辺第二項の再現のため、 $\Delta t$  の時間刻み幅の元、フォノンを群速度で移動させる。この時シミュレーションセルの境界および内部の構造に接した場合については熱浴と同様に後に述べる。フォノンの移流後に右側のフォノン同士の散乱の再現のため、確率  $P_i(\omega) = 1 - \exp[-\Delta t/\tau_{os}]$  で各フォノンを散乱させる。フォノンが散乱する度に周波数、偏向、

移流方向等の全ての状態を属するサブセルの温度に対応した平衡分布に従って生成し直す。この時、 $\Delta t$  を緩和時間  $\tau$  に比べて十分に小さくしなければ散乱頻度が過小評価されてしまい、フォノンの輸送現象を再現できないことに注意する。ここで、散乱頻度を考慮しフォノンの存在確率が保存されなければならないことから、以下の式(2.16)に示す確率に応じて新たな周波数と分枝を選ぶ。

$$D_{\text{os}} f_{\text{os}}^0(T_{\text{loc}}) / \tau_{\text{os}}(T), \quad (2.16)$$

ここで  $T_{\text{loc}}$  は疑似温度で、散乱したフォノンのエネルギーを保存するために用いられ、以下の定義により定まる。

$$\sum_i \frac{\hbar\omega}{\tau_{\text{os}}(T)} = V_{\text{subcell}} \int_{\omega} \sum_s \frac{D_{\text{os}} \hbar\omega}{\tau_{\text{os}}(T)} \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_{\text{B}}T) - 1} d\omega. \quad (2.17)$$

この散乱による消滅と生成によって異なる周波数のフォノンが出来る。ただし、シミュレーション上で扱うフォノンの数は有限個であることから、必ずしもサブセル内のエネルギーは保存されないという欠点を持つ。この場合、エネルギーの収支を合わせるように全く新たにフォノンを生成あるいは消滅させる必要がある。一方でこの問題は後述の *energy-based formulation* の導入によって解決できる。また、散乱後のフォノンの進行方向に関してはランダムに割り振られる。具体的には、新たな進行方向  $x, y, z$  成分  $P_{\text{free}}^x, P_{\text{free}}^y, P_{\text{free}}^z$  は、球座標系における2つの偏角  $\theta$  と  $\varphi$  および0から1の間の値を等確率でとる乱数  $R_{\theta}, R_{\varphi}$  を用いて、

$$P_{\text{free}}^x = \sqrt{1 - (2R_{\theta} - 1)^2} \cos(2\pi R_{\varphi}), \quad (2.18)$$

$$P_{\text{free}}^y = \sqrt{1 - (2R_{\theta} - 1)^2} \sin(2\pi R_{\varphi}), \quad (2.19)$$

$$P_{\text{free}}^z = 2R_{\theta} - 1, \quad (2.20)$$

となる。以上の新たな進行方向の決定方法である式(2.18)から式(2.20)の導出に関しては付録 B に記す。

### 2.3.3. 境界条件

条件を課すべき境界は図 2.2 に示すようなシミュレーションセル自体の境界と、シミュレーションセル内に配置した構造との境界が存在する。ここで内部の構造とは、多結晶系や埋め込み型ナノ結晶等に由来する界面構造を表す。なお、本シミュレーションで

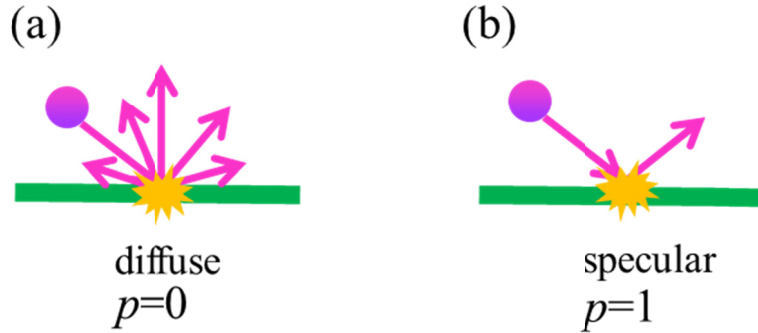


Fig. 2.3 Phonon reflection at boundaries. a) diffuse reflection and b) specular reflection. While phonons lost their incident angles and emitted random direction in case of diffuse scattering, they completely remember the angles when the reflection is specular.

は非平衡系を扱うため、 $x$  方向の境界は常に後述にある熱浴として扱う。一方で  $yz$  方向には反射等の境界条件をシミュレーション対象に応じて設定した。

一般にフォノンがナノワイヤなどの界面に衝突した時反射をするが、反射には図 2.3 に示すように鏡面的なものと同拡散的なものがあると考えられている<sup>29</sup>。ここで鏡面的な反射とは反射後のフォノンの進行方向は入射時の履歴を記憶する、鏡に対する光のような反射を表す。すなわち、入射および反射後のフォノンの進行ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{P}_{\text{before}}$ ,  $\mathbf{P}_{\text{after}}$ 、界面の法線ベクトルを  $\mathbf{n}_v$  とすると、以下の式(2.21)が成り立つ。

$$\mathbf{P}_{\text{after}} = \mathbf{P}_{\text{before}} - 2(\mathbf{P}_{\text{before}} \cdot \mathbf{n}_v)\mathbf{n}_v. \quad (2.21)$$

一方で拡散的な反射ではフォノンは入射時の履歴に依らず、ランダムな方向へと反射する。すなわち、 $\mathbf{n}_v=(1,0,0)$ の界面からの輻射時の射出方向  $\mathbf{P}_{\text{radiation}}$  および、界面に平行な独立のベクトルを  $\mathbf{n}_{p1}$ ,  $\mathbf{n}_{p2}$  から定義される行列  $\mathbf{M}=(\mathbf{n}_v \mathbf{n}_{p1} \mathbf{n}_{p2})^{-1}$  より、反射後のフォノンの進行ベクトルは以下の式(2.22)のようになる。

$$\mathbf{P}_{\text{after}} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{P}_{\text{radiation}}, \quad (2.22)$$

ただし、 $\mathbf{P}_{\text{radiation}}$  の  $x$ ,  $y$ ,  $z$  成分  $P_{\text{radiation}}^x$ ,  $P_{\text{radiation}}^y$ ,  $P_{\text{radiation}}^z$  はそれぞれ、

$$P_{\text{radiation}}^x = \cos(\sqrt{1-R_\theta}), \quad (2.23)$$

$$P_{\text{radiation}}^y = \sqrt{R_\theta} \cos(2\pi R_\phi), \quad (2.24)$$

$$P_{\text{radiation}}^z = \sqrt{R_\theta} \sin(2\pi R_\phi), \quad (2.25)$$

である。これらの式(2.23)から式(2.25)の導出に関しては付録 B に記す。一般に上記の 2

種類の反射のどちらかのみが起きると限定せず、鏡面、拡散的な反射が起きる割合を表す鏡面反射度  $p$  を用いる<sup>29</sup>。

これらの界面散乱の際、その種類に依らず、フォノンのモード、すなわち周波数および分枝を保存させた。すなわち、界面における散乱は弾性的であると仮定した。実際に非弾的な散乱があるのか、またそれによりどの程度熱伝導率へ影響があるかは明らかになっていない。フォノンが界面によってどのように散乱されるかは、Wave packet 法による解析が有力な方法として知られる。例えばこの手法を用いて解析されたグラフェンのエッジにおけるフォノンの散乱では、フォノンの方向がどのように変化するかが報告されている<sup>30</sup>。また、このシミュレーションでは調和的なポテンシャル(調和バネ、または変位に対して 2 乗の位置エネルギーを持つ関数)の下で解析が行われているが、この時散乱前後でその周波数は保存される弾性散乱となる。一方で、現実の系では結晶を構成するポテンシャル関数は調和的ではなく、非調和な(3 次以上の)項を持つ。この非調和な項の存在によりフォノン-フォノン散乱は起きる。非調和な項が存在する際にフォノンが界面に衝突した場合に、調和的な時と界面での散乱が弾性的になるかは自明ではない。しかし、Wave Packet 法を非調和な項を加えて行くと、フォノン-フォノン散乱と界面散乱が同時に起こるため、両者の切り分けが困難になる。そのため、非調和な項の存在による界面散乱への影響がどのようになるかは不明である。以上のことから、本論文では界面散乱を弾性的なものと仮定した。

また、その他の境界条件として、無限の大きさのシミュレーションセルを実現するため周期境界条件を用いる。周期境界条件とは例えば  $y$  方向の長さが  $L$  の系においてフォノンが  $y=L$  に到達した際、フォノンの座標を  $y=0$  へと移動させるという、系が周期的に連なるように工夫された境界条件である。この境界条件はモンテカルロ法の他に分子動力学法でも一般的なものである。

#### 2.3.4. 熱浴

定常非平衡系の問題を解くため、図 2.2 の  $x$  方向のようにシミュレーションセル境界に熱浴を用意する。ここで、熱浴には等温境界条件と周期熱流境界条件の 2 種類がこれまで提案されている。

前者の等温境界条件では、輻射と同様に境界からフォノンが生成される。すなわち、

温度が  $T_b$  の壁面から輻射される熱流束  $q$  は

$$q(T_b) = \frac{1}{4} \int_{\omega} \sum_s \frac{D_{\omega s} v_{\omega s} \hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k_B T_b) - 1} d\omega, \quad (2.26)$$

である。生成されるフォノンの周波数と分枝は式(2.26)の積分と総和の中の関数に基づく重みで選ばれる。また、フォノンが生成した後に移流する方向は式(2.22)と同様に選ばれる。この境界条件では、熱浴に達したフォノンは消滅する。

上記の等温境界条件は系の大きさに対して依存性があるが<sup>71</sup>、周期熱流境界条件によってその問題は解決された。この境界条件では2.1節と同様に、フォノンの平衡分布からのずれは空間によって依存性はなく、周期的であると仮定する。これにより、高温側と低温側の壁面の温度をそれぞれ  $T_H$ ,  $T_C$  とすると、それぞれの壁面から輻射される熱流束  $q_H$  と  $q_C$  は

$$q_H = q_{C-H} + \frac{1}{4} \int_{\omega} \sum_s D_{\omega s} v_{\omega s} \hbar \omega \left[ \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T_H) - 1} - \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T_C) - 1} \right] d\omega, \quad (2.27)$$

$$q_C = q_{H-C} + \frac{1}{4} \int_{\omega} \sum_s D_{\omega s} v_{\omega s} \hbar \omega \left[ \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T_C) - 1} - \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T_H) - 1} \right] d\omega, \quad (2.28)$$

となる。ここで、 $q_{C-H}$  と  $q_{H-C}$  はそれぞれ低温側と高温側の境界に達したフォノンを周期境界条件のように高温側と低温側へ横断させることによる熱流束である。式(2.27)および(2.28)の右辺の項は新たに境界で生成するフォノンの熱流束を表し、等温境界条件の式(2.26)と同様、生成されるフォノンの周波数と分枝は式(2.27)および(2.28)中の積分と総和の中の関数に基づく重みで選ばれる。生成後の方向についても等温境界条件と同様に、式(2.23)から式(2.25)によって選ばれる。なお、式(2.28)の場合は生成するフォノンの個数は負になるため、境界を横断したフォノンを選択し消滅させる。

### 2.3.5. モンテカルロ法の高速化

ボルツマン輸送方程式をモンテカルロ法で解く際の高速化のために Energy-based formulation と Varianced-reduced formulation を導入する<sup>74,81</sup>。特徴は平衡分布からのずれのみを計算することで物理的な近似もなく数オーダーにわたる計算負荷の改善が実現できる点である。また、同時にフォノンの扱いを個数基準ではなくエネルギー基準にすることによりシミュレーションを簡易にする。なお温度分布に応じて基準となる平衡分

布を変えるなど、さらなる応用法についても提案されている<sup>81</sup>。

まず Energy-based formulation, すなわちボルツマン輸送方程式を通常の粒子基準からエネルギー基準へと変換した式について述べる. 式(2.11)の輸送方程式の両辺に  $\hbar\omega$  をかけると,

$$\frac{\partial e_{os}(\mathbf{r},t)}{\partial t} + \mathbf{v}_{os} \cdot \frac{\partial e_{os}(\mathbf{r},t)}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{e_{os}(\mathbf{r},t) - e_{os}^0(\mathbf{r},t)}{\tau_{os}}. \quad (2.29)$$

ここで,  $e = \hbar\omega f$ ,  $e^0 = \hbar\omega f^0$  である. このようにフォノン 1 つが  $f$  の個数あり  $\hbar\omega$  のエネルギーを持つという式(2.11)の描像から, フォノンは周波数に依らないエネルギー  $\varepsilon$  を持ち  $\hbar\omega f \varepsilon$  の個数あると捉える. この変換により, 上述のフォノン散乱の際のエネルギー保存則が自動的に満たされるようになるという長所を持つ. なお  $\varepsilon$  の値は任意に変えることができ, 仮に大きな値を設定すればフォノンの個数が少なくなるので計算負荷は下がるが精度が落ちる.

次に Varianced-reduced formulation であるが, この手法では系全体の平衡温度  $T_{eq}$  を用いてフォノン分布の平衡からのずれ  $e^d(\mathbf{r},t) = e(\mathbf{r},t) - e^0(T_{eq})$  を用いる. 式(2.28)に代入することで,

$$\frac{\partial e_{os}^d(\mathbf{r},t)}{\partial t} + \mathbf{v}_{os} \cdot \frac{\partial e_{os}^d(\mathbf{r},t)}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{e_{os}^d(\mathbf{r},t) - [e_{os}^0(\mathbf{r},t) - e_{os}^0(T_{eq})]}{\tau_{os}}, \quad (2.30)$$

となる. なお  $e^0(T_{eq})$  は平衡温度におけるボース・アインシュタイン分布である一方,  $e^0$  は座標  $\mathbf{r}$  における温度  $T(\mathbf{r})$  でのボース・アインシュタイン分布であることに注意する. 式(2.30)に示すように, ボルツマン輸送方程式は全フォノンのうち平衡分布からのずれのみを考慮すればよいことがわかる. このようにして大幅な計算負荷の解消が可能となる. 実際には  $T_{eq}$  以外の任意の温度を基準としてもよいが, 平衡温度からのずれが最も小さいと考えられるため  $T_{eq}$  が選ばれる.

これらの Energy-based varianced-reduced formulation を導入したモンテカルロ法と通常のモンテカルロ法との相違について以下に述べる. 式(2.11)と式(2.30)はほぼ同様の式をしており, シミュレーションも通常のモンテカルロ法とほぼ同じように行えばよい. 一方で平衡分布からのずれを導入したことで  $e^d$  が負の値を持つようになる点が異なる. 例えば等温境界条件における熱流は



$$q(T_b) = \frac{1}{4} \int_{\omega} \sum_s D_{os} v_{os} \hbar \omega \left[ \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T_b) - 1} - \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T_{eq}) - 1} \right] d\omega, \quad (2.31)$$

となるが、この時界面の温度  $T_b$  が  $T_{eq}$  より小さい場合、熱流束は負となるため、負のエネルギー  $-\varepsilon$  を持ったフォノンを生成させる。周波数や分枝の選択は積分と総和の中の関数の絶対値を元に決定する。また周期熱流境界条件の場合、低温側境界から発生する熱流は式(2.28)で変わらないが、通常のモンテカルロ法ではフォノンを消滅させる代わりに負のエネルギーを持ったフォノンを生成する。

フォノンは正負に関わらず移流や反射をし、こうした点は通常のモンテカルロ法と変わらない。また、サブセル内のエネルギーの計算については

$$E = \sum_i w(i) \varepsilon = V_{\text{subcel}} \int_{\omega} \sum_s D_{os} \hbar \omega \left[ \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1} - \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T_{eq}) - 1} \right] d\omega, \quad (2.32)$$

と求める。ここで  $w(i)$  はフォノン  $i$  の正負を表す。またフォノンの散乱現象自体は変わりなく行われるが、散乱後の周波数と分枝の選択則は異なる。この選択則は式(2.30)および式(2.15)から、以下の式(2.33)となる。

$$\frac{D_{os} \hbar \omega}{\tau_{os}(T)} \left[ \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T_{loc}) - 1} - \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T_{eq}) - 1} \right]. \quad (2.33)$$

ここで Energy-based varianced-reduced formulation では疑似温度  $T_{loc}$  は以下の式(2.34)で決定できる。

$$\sum_i \frac{w(i) \varepsilon}{\tau_{os}(T)} = V_{\text{subcel}} \int_{\omega} \sum_s \frac{D_{os} \hbar \omega}{\tau_{os}(T)} \left[ \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T_{loc}) - 1} - \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T_{eq}) - 1} \right] d\omega. \quad (2.34)$$

また、サブセル内で同時に散乱した正と負のフォノン同士はエネルギーの収支が釣り合う分は消滅させる。

系の温度差が小さい場合、さらなるシミュレーションの高速化が可能となる<sup>75</sup>。式(2.33)において緩和時間は温度依存性があるが、系の温度差が小さい場合は  $\tau(T) = \tau(T_{eq})$  として差支えがない。また、ボース・アインシュタイン分布に由来する項も系の温度差が小さい場合は勾配を元にした計算にできるので、式(2.23)は式(2.35)のように変形できる。

$$\frac{D_{\text{os}} \hbar \omega}{\tau_{\text{os}}(T_{\text{eq}})} (T_{\text{loc}} - T_{\text{eq}}) \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_{\text{B}} T) - 1} \right]_{T=T_{\text{eq}}} . \quad (2.35)$$

この時、散乱後の周波数と分枝の選択確率は温度に依存しなくなる。したがってシミュレーション中に本来は毎ステップかつすべてのサブセルで行っていた計算負荷の高い指数関数を含む式(2.33)の計算が必要なくなるため、大幅に効率的になる。さらに温度の計算が不要となるためフォノンを独立に計算できるようになり、シミュレーションの枠組みを動的モンテカルロ(Kinetic Monte Carlo)法に移行できる<sup>75</sup>が、本論文では導入していない。

## 2.4. レイトレーシング法

### 2.4.1. 散乱頻度の足し合わせ

2.2 節のようにボルツマン輸送方程式を解析的に解くことでバルクの熱伝導率を求めることはできるが、ナノ構造の場合はボルツマン輸送方程式を境界条件のもと解く必要がある。あるいは、Matthiesen's rule を用いて実効的な平均自由行程を求め、それによって式(2.9)に代入することでボルツマン輸送方程式を直接解かずにナノ構造における熱伝導率を求めることができる。Matthiesen's rule とは、散乱頻度の足し合わせ則であり、平均自由行程の逆数は散乱頻度(緩和時間の逆数)に比例することから有効であると考えられている。すなわち、ナノ構造中の1つのモードのフォノンの実効的な平均自由行程を  $\Lambda_{\text{eff}}$ 、バルクの物質の平均自由行程を  $\Lambda_{\text{bulk}}$ 、構造に由来する平均自由行程を  $\Lambda_{\text{bdy}}$  としたとき、

$$\Lambda_{\text{eff}}^{-1} = \Lambda_{\text{bulk}}^{-1} + \Lambda_{\text{bdy}}^{-1} . \quad (2.36)$$

となる。バルクのフォノンの平均自由行程  $\Lambda_{\text{bulk}}$  は緩和時間  $\tau$  と群速度  $v$  を用いて  $\Lambda_{\text{bulk}} = \tau v$  と表される。ここで構造に由来する平均自由行程とは、 $\Lambda_{\text{bulk}}=0$  の時に構造によってフォノンが散乱されることで行程が制限された結果である。 $\Lambda_{\text{bdy}}$  は薄膜<sup>43,82</sup>やナノワイヤ<sup>29</sup>などの簡単な構造において既にその値は報告されている。ここで、式(2.36)の Matthiesen's rule は必ずしも成り立つものではないことに注意する。例えば、薄膜の面内方向におけるフォノン輸送において、 $\Lambda_{\text{bdy}}$  を持たず Matthiesen's rule が成り立たない

<sup>66, 67</sup>. また, ナノワイヤにおいても厳密解に比べ概ね一致するが 6%程のずれを持つと知られている <sup>83</sup>.

任意の構造の  $\Lambda_{\text{eff}}$ あるいは  $\Lambda_{\text{bdy}}$ を数値計算により求める手法は過去に報告されている <sup>84, 85</sup>. ただし, この方法では, ナノ構造中にフォノンをランダムに配置し, その後フォノンを移動させ, 本来の平均自由行程である  $\Lambda_{\text{bulk}}$  と界面までのどちらがより短い距離であるかを比較することで  $\Lambda_{\text{eff}}$ を求めている. したがって, 複数回にわたる界面散乱間の相関を考慮できないという欠点を持つ. そこでボルツマン輸送方程式に基づく熱伝導率および Landauer 方程式から  $\Lambda_{\text{eff}}$ および  $\Lambda_{\text{bdy}}$ を得る手法を構築した.

式(2.9)から, ボルツマン輸送方程式より, 比熱  $C$ , 群速度  $v$  を持ち平均自由行程が  $\Lambda_{\text{eff}}$  のモードの熱伝導率  $\kappa$  は以下の式(2.36)のように表される.

$$\kappa = \frac{1}{3} C v \Lambda_{\text{eff}}. \quad (2.37)$$

一方で Landauer の理論を適用すると, 図 2.4 に示すような長さ  $L$  の任意の構造をした系にバルクの平均自由行程  $\Lambda_{\text{bulk}}$  のフォノンを打ち込んだ時の透過確率  $\tau_{12}$  を用いることで熱伝導率は

$$\kappa / L = \frac{1}{2} C v \int_0^{\pi/2} \tau_{12}(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta, \quad (2.38)$$

と表すことができる. ここで  $\theta$  は図 2.4 に示すように系の長さ方向とフォノンの入射方向のなす角度である. 以上の式(2.37), (2.38)を組み合わせることで,

$$\Lambda_{\text{eff}} = \frac{3}{2} L \int_0^{\pi/2} \tau_{12}(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta, \quad (2.39)$$

となる. 特に,  $\Lambda_{\text{bulk}} = \infty$  の時, フォノンの散乱は界面とのもののみ限定される. このとき式(2.36)より  $\Lambda_{\text{eff}} = \Lambda_{\text{bdy}}$  となるため

$$\Lambda_{\text{bdy}} = \frac{3}{2} L \int_0^{\pi/2} \tau_{12}(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta, \quad (2.40)$$

となる. これらの式から, 構造内の平均自由行程を求めるためには, その構造に対する角度に依存したフォノンの透過確率を得る必要があることが分かる.

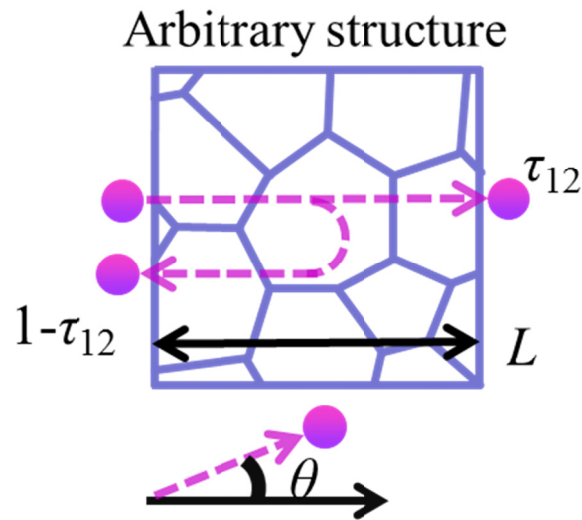


Fig. 2.4 Diagram of the system considered in Landauer formulation. Phonons transport through the structure and experience scattering at the boundaries or with phonons themselves. Phonon transmission probability  $\tau_{12}$  depends on the structure and intrinsic mean free path.

#### 2.4.2. レイトレーシング法の概要

本節では構造に対する角度に依存したフォノンの透過確率をどのようにして得るかを解説する．実際に図 2.4 のような系での透過のシミュレーションを行う．これはレイトレーシング(ray tracing) 法と呼ばれ，これまでナノ構造化熱整流のシミュレーションに用いられた例がある<sup>86</sup>．

シミュレーション手法としては，有限の長さ  $L$  を持った構造(例えばナノワイヤなど)を数値的に構築し，それに対し入射角度を変化させつつフォノンを打ち込み，透過の可否の確率を得る．界面に接触した際にはフォノンが反射をするようにする．ここで反射の鏡面性，拡散性については 2.3 節のモンテカルロ法の時と同様に設定する．また多結晶材料を扱う場合には設定した確率に従い界面を透過あるいは反射するようにする．このように，フォノンが鏡面的に反射する割合  $p$  と界面を透過する確率  $t$  をすべての界面に設定する．また，フォノンは界面以外にもフォノン自身の散乱によって距離  $-\Lambda_{\text{bulk}}\log(R)$  ごとに進行方向を変える．ここで  $R$  は 0 から 1 をとる乱数を表す．新たな進行方向はランダムに決定されるため，2.3 節のモンテカルロ法の時と同様にする．なお，本論文では  $\theta$  依存性を得るため入射角度は  $0\sim\pi/2$  の間を 90 分割して，それぞれの角度

につき 9042 回打ち込み, 透過確率  $\tau_{12}$  を得るまでを 1 アンサンブルとした. なお, その際に  $\varphi$  はランダムに選択した. すべてのシミュレーション条件で 10 アンサンブルの計算を行い平均と標準偏差を求めた.

レイトレーシング法によって計算した  $\tau_{12}$  を式(2.38)に代入することで, フォノンの実効的な平均自由行程を得る. さらに熱伝導率を求める場合は式(2.12)と同様に

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_s \int_{\omega} C_{\omega s} v_{\omega s} \Lambda_{\text{eff}}(\omega, s) d\omega, \quad (2.41)$$

となる. このようにして実効的な平均自由行程を求めることで熱伝導率も得られるが, レイトレーシング法がボルツマン輸送方程式と最も異なる点はモードコンバージョンが存在しない点である. この点に関しては次章にて改めて議論をする.

## 3. 妥当性の検証

### 3.1. 本章について

本節ではすでに解が知られている薄膜, ナノワイヤ, 超格子構造におけるフォノン輸送に対し本論文で用いるシミュレーション手法を適用し, 妥当性の確認を行う. 加えて, モンテカルロ法とレイトレーシング法の適用範囲や差異について述べる. また, モンテカルロ法に必要なインプットパラメータの解説をする.

### 3.2. フォノン輸送特性の導出

#### 3.2.1. 周波数依存のフォノン輸送特性

モンテカルロ法においてナノ構造内のフォノン輸送を解析するためには, バルクのフォノン輸送特性を入力として必要である. またフォノン輸送特性はレイトレーシング法によって求めた実効的な平均自由行程を式(2.41)に代入し熱伝導率を求めるためにも必要となる. 本論文ではシリコンと鉛テルルをシミュレーションの対象の材料として用いるため, 本節では両者のフォノン輸送特性を導出した. 導出のためには LD 法および ALD 法に用いる原子間力定数が必要となるが, シリコンと鉛テルルの原子間力定数は既に第一原理計算によって正確な値が報告されてためそれらを用いた<sup>57,58</sup>. これにより LD 法によって実験を再現するフォノン分散関係が得られ, したがって比熱と群速度が求められる. また ALD 法によって緩和時間を求めることができる. ここで, LD 法では  $512 \times 512 \times 512$  の波数メッシュを用いた. 一方で ALD 法ではモード間の遷移確率を求めため波数メッシュの数の細かさによって増える計算負荷が LD 法に比べ大きい. そのため, LD 法に比べ粗い波数メッシュに留まり, 用いた波数メッシュは  $30 \times 30 \times 30$  となった.

LD 法及び ALD 法によって求めた波数に依存する周波数, 群速度, 緩和時間を得るが, 前節の通り周波数依存に変換しなければならない. 以下にその変換方法について述べる. まず, フォノン分散関係上の最大周波数  $\omega_{\max}$  と任意の区切り数  $N_{\omega}$  から  $\Delta\omega = \omega_{\max}/N_{\omega}$  を

定める．それによって  $\omega_n(\omega_1=\Delta\omega, \omega_2=2\Delta\omega \dots \omega_{N_\omega}=N_\omega\Delta\omega)$  を決め，各  $\omega_n$  に最も近い周波数を持つフォノン分散関係上の波数点を数えることで状態密度が得られる．同時にその周波数の群速度を平均することで群速度も周波数依存に変換する．また，緩和時間に関しては ALD 法のメッシュが離散的なため，特に低周波数でデータ数が少なくなり，周波数空間で表すことが難しくなる．そのため離散的な個所についてはフィッティングを行い補填する．具体的には，離散性が失われる周波数  $\omega_{\text{fit}}$  以下の領域をフィッティングパラメータ  $a, b$  を用い  $a\omega^b$  でフィッティングする．なお，分散関係が線形となる低周波数領域では緩和時間は周波数の-2 乗に比例することが知られている<sup>48</sup>． $\omega_{\text{fit}}$  以上の領域でも離散性が強いいため，上記の群速度および状態密度を決定する際に用いる  $\Delta\omega$  よりも小さい  $\Delta\omega_{\text{small}}$  ごとに緩和時間を平均する．その後，両領域の緩和時間の周波数依存性を線形補間によって  $\Delta\omega$  に依存する形とする．なお，このようにして周波数依存のフォノン輸送特性を式(2.41)に代入して得た熱伝導率は，式(2.12)による元の熱伝導率を必ずしも保たないことに注意する．

### 3.2.2. シリコン

シリコンは図 3.1 に示すようにダイヤモンド構造をしている．この構造は FCC(Face Centered Cubic)構造の基本単位胞の中に 2 つの原子を持つ場合と等しい．そのため基本単位胞あたりの自由度は 6 となり，したがってシリコンのフォノン分散関係には横波音響 (Transverse Acoustic, TA)モードが 2 つ，縦波音響(Longitudinal Acoustic, LA)モードが 1 つ，縦波光学(Longitudinal Optical, LO)モードが 1 つ，横波光学(Transverse Optical, TO)モードが 2 つ存在する．ただし，TO モードの熱伝導率への寄与は 1 %にも満たない<sup>15</sup> ため，本論文中では考慮しない．

以下の図 3.2 は最大周波数  $\omega_{\text{max}}=100$  THz を  $N_\omega=800$  点に区切り，周波数依存に変換した状態密度，群速度，緩和時間である．緩和時間はデータ点が少ないため，2 つの TA モードは同じ 1 つのモードとして扱った．離散性が失われる周波数  $\omega_{\text{fit}}$  および周波数の区切り幅  $\Delta\omega_{\text{small}}$  はモードごとに決定し，選択に任意性があるが，TA モードは  $\omega_{\text{fit}}=6.0$  THz,  $\Delta\omega_{\text{small}}=1.19$  THz, LA モードは  $\omega_{\text{fit}}=10$  THz,  $\Delta\omega_{\text{small}}=2.14$  THz, LO モードは  $\Delta\omega_{\text{small}}=1.42$  THz, とした．これにより式(2.40)に代入した結果熱伝導率は  $133 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  となり，概ね実験値  $144 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  を再現した<sup>87</sup>．

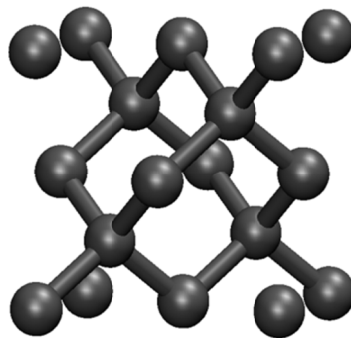


Fig. 3.1 A conventional unit cell of silicon crystal. The primitive cell is face-centered cubic system, and it contains two silicon atoms.

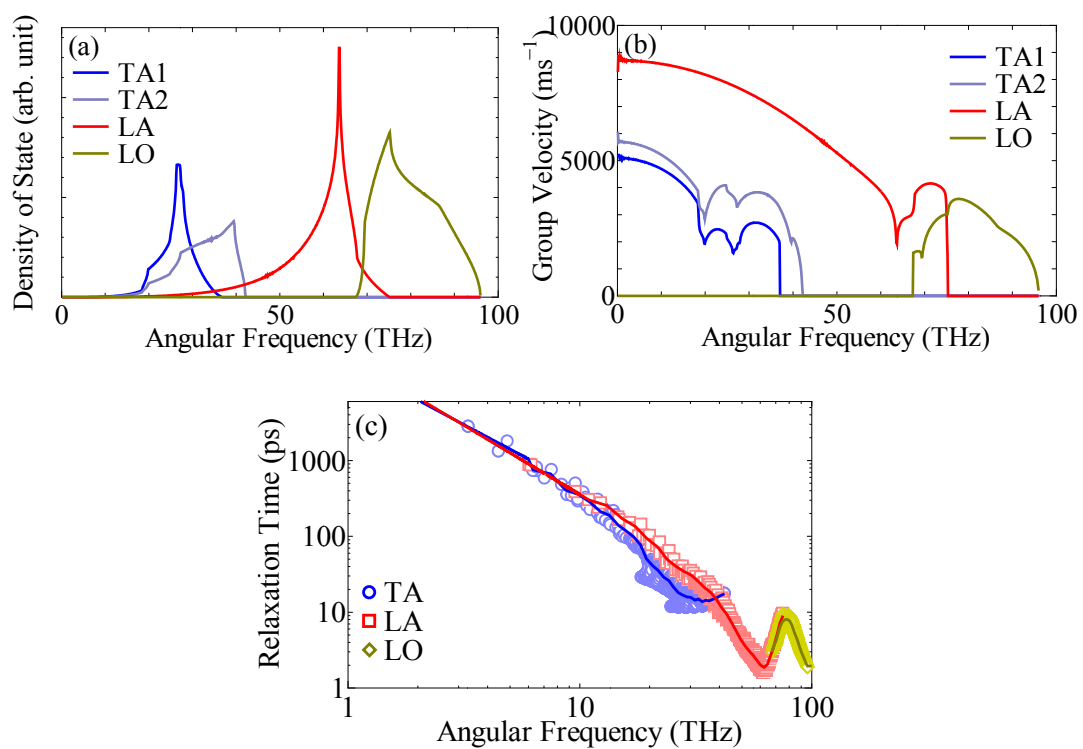


Fig. 3.2 Frequency-dependent phonon transport properties of a silicon crystal obtained by lattice dynamics and anharmonic lattice dynamics calculations with first-principles based force constants. (a) density of state, (b) group velocity, and (c) relaxation time.



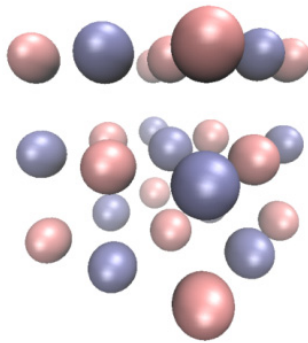


Fig. 3.3 A crystal structure of lead telluride crystal. The primitive cell is face-centered cubic system, and it contains Pb and Te atoms.

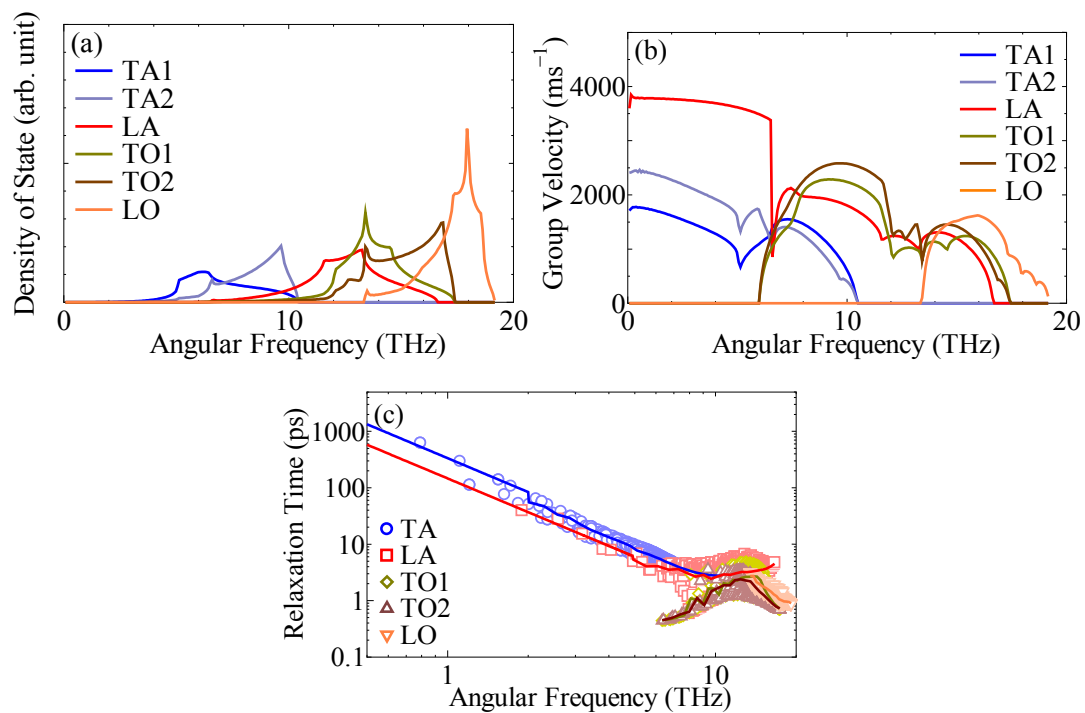


Fig. 3.4 Frequency-dependent phonon transport properties of lead telluride crystal obtained by lattice dynamics and anharmonic lattice dynamics calculations with first-principles based force constants. (a) density of state, (b) group velocity, and (c) relaxation time.

### 3.2.3. 鉛テルル

鉛テルルは図 3.3 に示すようにロックソルト構造をしており，シリコンのように FCC(Face Centered Cubic)構造の基本単位胞の中に 2 つの原子を持つ場合と等しい．そのため，存在する分枝はシリコンと同様 6 つである．

図 3.4 は最大周波数  $\omega_{\max}=20$  THz を  $N_{\omega}=250$  点に区切り，周波数依存に変換した状態密度，群速度，緩和時間である．シリコンと同様，緩和時間はデータ点が少ないため，2 つの TA モードは同じ 1 つのモードとして扱った．分散性が失われる周波数  $\omega_{\text{fit}}$  および周波数の区切り幅  $\Delta\omega_{\text{small}}$  はモードごとに決定し，選択に任意性があるが，TA モードは  $\omega_{\text{fit}}=2.01$  THz,  $\Delta\omega_{\text{small}}=0.28$  THz, LA モードは  $\omega_{\text{fit}}=4.93$  THz,  $\Delta\omega_{\text{small}}=0.58$  THz, TO モードは  $\Delta\omega_{\text{small}}=0.44$  THz と  $\Delta\omega_{\text{small}}=0.55$  THz, LO モードは  $\Delta\omega_{\text{small}}=0.38$  THz, とした．また，音響モードに対しては周波数に対して勾配が急であったため  $b=-2$  と固定した．これにより  $2.17 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  となり，実験値である  $2.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  を再現した<sup>88</sup>．

## 3.3. 単純な構造におけるレイトレーシング法の適用

### 3.3.1. 薄膜における厚さ方向のフォノン輸送

厚さ  $L$ , 面方向の大きさが無限の薄膜の厚み方向へのフォノン輸送についてはフォノンのアナロジーによって理論的に得られている<sup>82</sup>．それによると実効的な平均自由行程はボルツマン輸送方程式の解析解を数値的に解くことで得られる．その数値解法は容易ではないが，一方でその解は以下の式(3.1)に示す Mattheisen's rule による解とほとんど一致する．

$$\Lambda_{\text{eff}}^{-1} = \left(\frac{3}{4}L\right)^{-1} + (\Lambda_{\text{bulk}})^{-1}. \quad (3.1)$$

ここでの Mattheisen's rule はバルクにおける平均自由行程  $\Lambda_{\text{bulk}}$  と薄膜の長さ  $L$  に由来する散乱頻度の重ね合わせで実効的な平均自由行程  $\Lambda_{\text{eff}}$  を求めるものである．

解析解と比較することでレイトレーシング法の妥当性を確認するため，解析解とほぼ一致することが知られる式(3.1)との比較を行った．計算系としては  $y$  方向と  $z$  方向の境界，すなわちフォノンの透過または不透過の判断を行う  $x$  方向の境界以外の境界条件を完全鏡面反射とすることで対称性によりそれらの方向に無限の広さをもつよう設定し

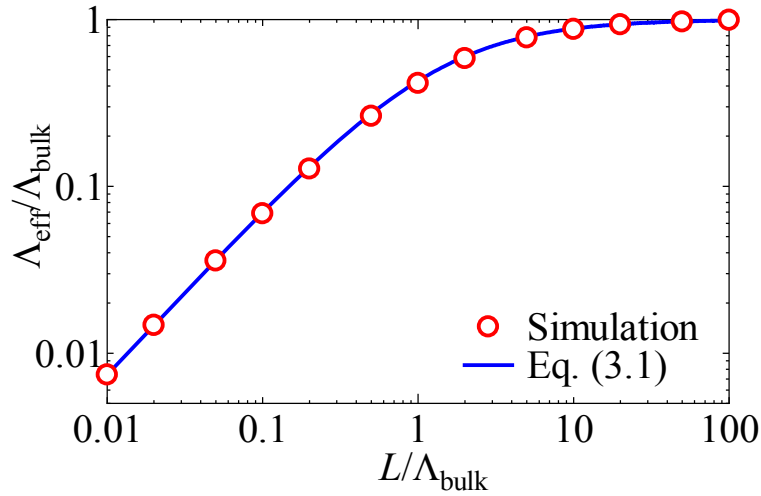


Fig. 3.5 System-size  $L$  dependence on effective mean free path  $\Lambda_{\text{eff}}$  in the cross plane direction of thin films. The  $\Lambda_{\text{eff}}$  was calculated from ray tracing simulation and Matthiesen's rule [Eq. (3.1)], and normalized by bulk mean free path  $\Lambda_{\text{bulk}}$ .

た. また, 厚み方向, すなわち  $x$  方向の長さを変え,  $\Lambda_{\text{bulk}}$  を有限の値に固定した. シミュレーション結果および式(3.1)によって得られた値を図 3.5 に示す. なお, 系の長さおよび実効的な平均自由行程は共にバルクの平均自由行程で規格化した. この図から両者は一致することがわかる. したがってレイトレーシング法によって求めた透過確率から実効的な平均自由行程を求める本手法の妥当性を確認した.

### 3.3.2. 正方形型断面のナノワイヤにおけるフォノン輸送

辺の長さ  $D_{\text{wire}}$  の正方形型断面のナノワイヤの場合, 図 3.6 に示すように, 界面で散乱が起きる. このとき, 構造に由来する平均自由行程  $\Lambda_{\text{bdy}}$  は以下の式(3.2)になると知られている<sup>29</sup>.

$$\Lambda_{\text{bdy}} = 1.12D_{\text{wire}}. \quad (3.2)$$

ここで, 式(3.2)は界面散乱の鏡面性  $p$  を 0 とした場合の理論解である. レイトレーシング法によりこの値の再現を試みるが, 有限長さ  $L$  を持つものに限定される. そこで長さ依存性をシミュレーション結果と比較した.

構造に由来する平均自由行程  $\Lambda_{\text{bdy}}$  を得るため  $\Lambda_{\text{bulk}}=\infty$  とした場合のシミュレーション

結果を図 3.6 に示す. なお, 解析解および得られた平均自由行程はいずれもナノワイヤの一辺の長さで規格化した. この結果から,  $L/D_{\text{wire}}=100$  以上になると値が収束し, 長さ依存性がほとんど見られなくなることが分かった. その値は式(3.2)の解析解とよく一致することから, シミュレーションの妥当性が確認できた. 一方で  $L/D_{\text{wire}}$  が短い時, 理論解の値を計算した  $\Lambda_{\text{bdy}}$  は大きく下回る. これは図 3.5 に示したように, 計算系が短い場合は計算した平均自由行程が計算系の長さに支配されてしまうからである. したがって, レイトレーシング法によって平均自由行程を求める際は十分な長さの計算系を用意しなければならないことがわかる.

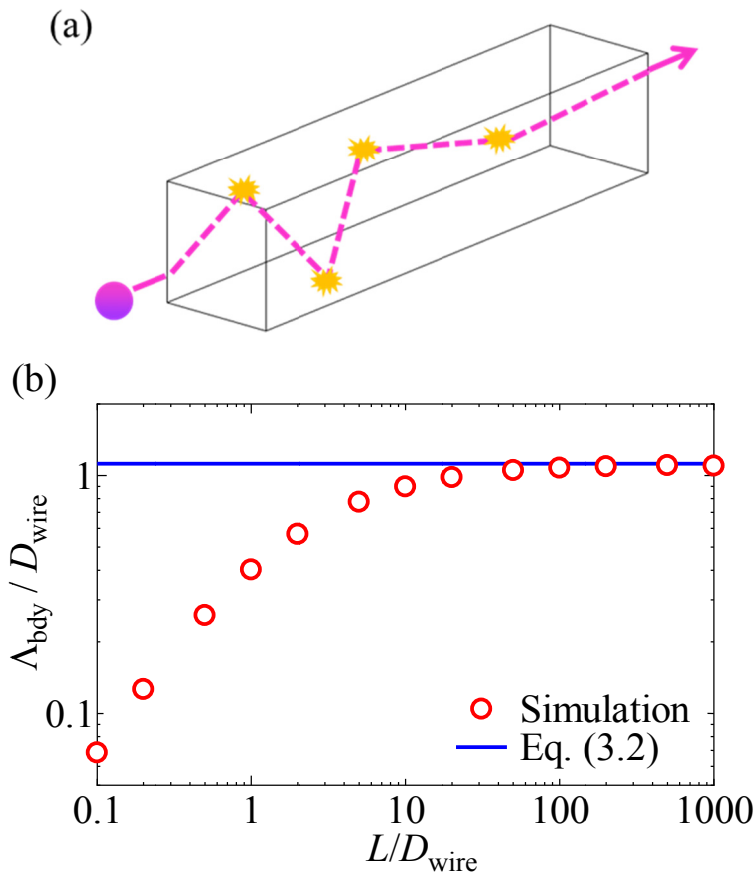


Fig. 3.6 System-size  $L$  dependence on  $\Lambda_{\text{bdy}}$  in squared nanowire with side length  $D_{\text{wire}}$ . The  $\Lambda_{\text{bdy}}$  was calculated from ray tracing simulation and analytical solution [Eq. (3.2)], and normalized by  $D_{\text{wire}}$ .

### 3.3.3. 超格子構造におけるフォノン輸送

図 3.7 に示すような距離  $D_{sl}$  ごとにフォノンを  $t$  の確率で通す界面が並んだ超格子構造において、 $\Lambda_{bdy}$  は以下の式(3.3)となる<sup>89</sup>。

$$\Lambda_{bdy} = \frac{3-t}{1-t} D_{sl}, \quad (3.3)$$

この理論式とシミュレーションとの比較をし、特に長さ依存性の解明を行った。ナノワイヤの場合と同様、 $\Lambda_{bdy}$  を得るため  $\Lambda_{bulk}=\infty$  とした。また、薄膜の場合と同様にフォノンの射出および透過の判断をする以外の境界を鏡面的に設定することで面方向に無限の大きさを持つようにした。なお、1 次元的な構造となるので界面における  $p$  の値によって結果は変わらない。層の数を表す  $N_{sl}$  を図 3.7 に示すように全体の長さ  $L$  から  $N_{sl}=L/D_{sl}$  により定義し、その平均自由行程への影響を求めた。結果を図 3.8 に示す。特に透過確率が小さい場合、収束までに大きな  $N_{sl}$  が必要となるが、 $N_{sl}=1000$  ほどあれば十分に収束することがわかる。また、収束後の値および式(3.3)は図 3.9 に示すようによく一致した。式(3.3)は完全な理論解であることから、シミュレーションによって正しく平均自由行程を計算できることがわかった。

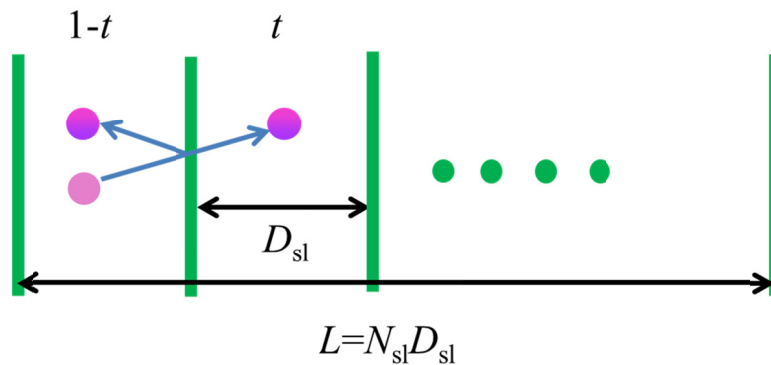


Fig. 3.7 Diagram of super lattice structure and phonon transports through it.  $N_{sl}-1$  interfaces are arranged at every  $D_{sl}$ . Each interface has boundary transmission probability  $t$ .

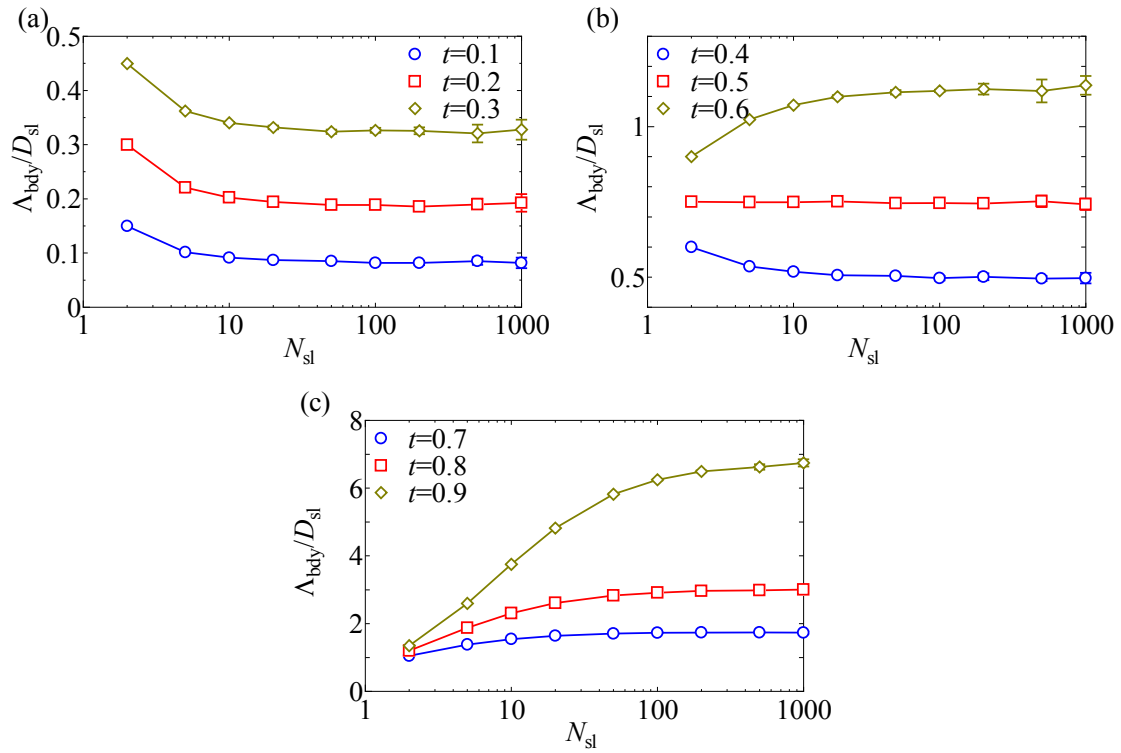


Fig. 3.8 System-size  $L$  dependence on mean free path associated with boundary scattering  $\Lambda_{\text{bdy}}$  of super lattice structures. The  $\Lambda_{\text{bdy}}$  is calculated from ray tracing simulation normalized by the distance between interfaces in super lattice,  $D_{\text{sl}}$ .

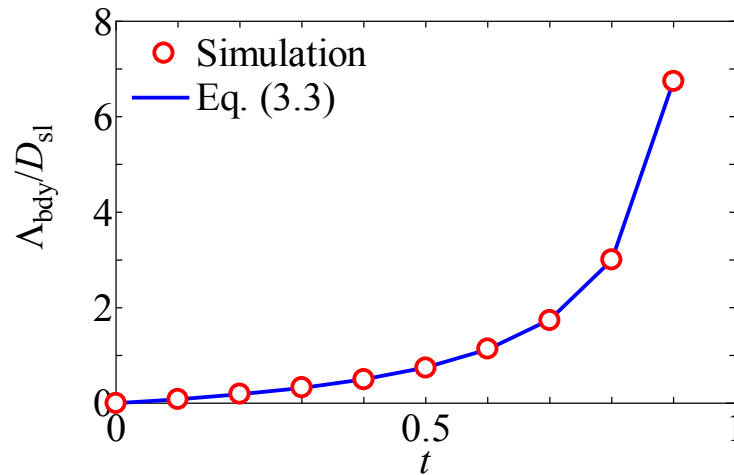


Fig. 3.9 Mean free path associated with boundary scattering  $\Lambda_{\text{bdy}}$  of super lattice structures. The  $\Lambda_{\text{bdy}}$  is calculated from ray tracing simulation normalized by the distance between interfaces in super lattice,  $D_{\text{sl}}$ . The line indicates analytical solutions obtained from Eq. (3.3).

## 3.4. 単純な構造におけるモンテカルロ法の適用

### 3.4.1. バルクにおけるフォノン輸送

バルクのシリコンの熱伝導率は理論解である式(2.40)に図 3.1 のフォノン輸送特性を代入して得られる。一方でバルクを再現する境界条件の下で、同じフォノン輸送特性を入力としてモンテカルロ法によりフォノン輸送を解析することでバルクの熱伝導率が得られる。そこで両者の熱伝導率を比較することにより、モンテカルロ法の妥当性の検証を行う。

モンテカルロ法では図 2.2 の  $x$  方向の境界条件を周期熱流境界条件、 $yz$  方向を周期境界条件とすることでバルクの再現が可能である。シミュレーション条件として、時間ステップ  $\Delta t$  を 0.1 ps, 一つのフォノンの持つエネルギー  $\varepsilon$  を  $1.26\text{E-}24$  J,  $x$  方向,  $y$  方向,  $z$  方向のシミュレーションセルの長さをそれぞれ 200, 10, 10 nm, サブセルの長さは各方向 5 nm とした。ここで  $\Delta t$  は緩和時間の最低値よりも十分小さい値として 0.1 ps と設定し、散乱現象が過小評価されないようにした。また、平均温度は 300 K, 温度勾配は 0.02 K とし、シミュレーションを 1,000,000 ステップ行った。

以下の図 3.10 にモンテカルロ法によって計算したステップごとの熱伝導率を示す。各ステップの熱伝導率は式(2.14)から求められるステップごとの熱流束を用い、境界に

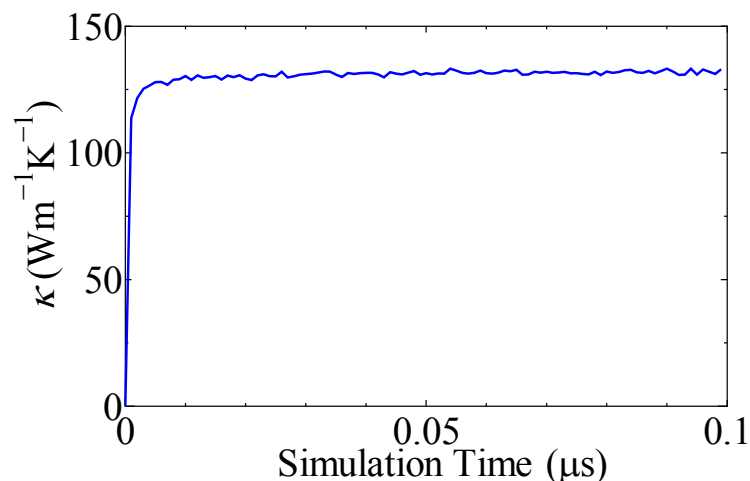


Fig. 3.10 Calculated bulk thermal conductivity of a silicon crystal during Monte Carlo simulation.

課した温度と併せて式(2.15)により求められる．このようにモンテカルロ法では定常状態となるまでにシミュレーションを行い，収束後の値を採用しなければならない．図 3.10 に示すように収束までに  $0.05 \mu\text{s}$  ほどのシミュレーションが必要であるため，本章では熱伝導率および温度については収束に必要な  $0.05 \mu\text{s}$  のシミュレーションの後の  $0.05 \mu\text{s}$  分の計算結果の平均をとった値を用いる．

上述のようにモンテカルロ法で得られた熱ステップごとの熱伝導率を平均化した結果， $132 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  となり，式(2.40)に代入した理論解の値である  $133 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  と一致した．また，式(2.14)から熱流は周波数および分枝ごとに求められる．周波数，分枝ごとの熱伝導率を以下の図 3.11，表 3.1 にそれぞれ示す．これらの結果からモンテカルロ法によって計算した熱伝導率は理論解を再現することがわかり，妥当性の確認ができた．

また，図 3.12 にモンテカルロ法によって得た  $x$  方向の温度分布を示す．なお，温度は式(2.32)のようにエネルギー密度から求めた．温度分布はナノ構造化されていないバルクでのシミュレーションであるので分布は直線的に表れており，シミュレーションが正しく実行されているとわかる．

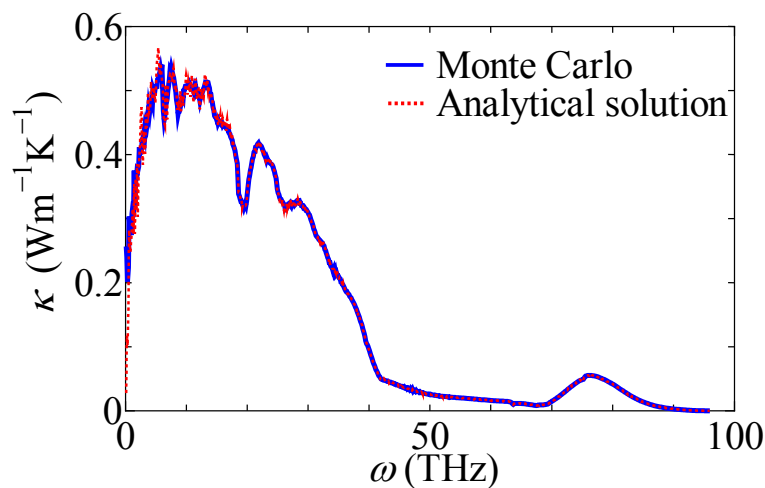


Fig. 3.11 Frequency-dependent thermal conductivity of bulk silicon. Analytical solution is calculated from the Eq. (2.42).



Table 3.1 Thermal conductivity of each branch of bulk silicon. The units are  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

	Monte Carlo	Analytical solution
TA1	40	41
TA2	48	48
LA	38	39
LO	5	5
Total	132	133

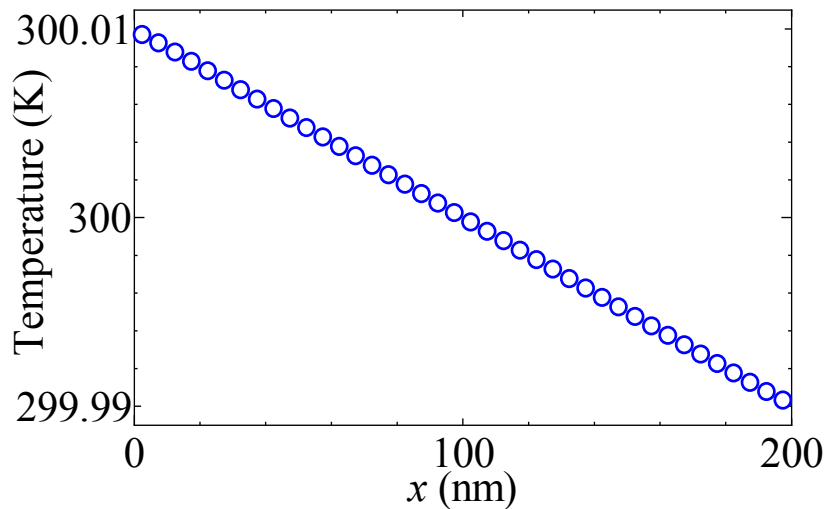


Fig. 3.12 Temperature profile of bulk silicon obtained by Monte Carlo simulation. Temperature in each coordinate was calculated by energy density of phonons.

### 3.4.2. 薄膜およびナノワイヤにおけるフォノン輸送

前節のレイトレーシング法と同様, 手法の妥当性を示すため既に理論解が知られる薄膜における熱伝導率を求めた. ここで, 理論解の熱伝導率は図 3.1 のフォノン輸送特性から求められるバルクの平均自由行程を Matthiesen's rule によって求められた式(3.1)の薄膜における実効的な平均自由行程に代入し, それらの結果を式(2.41)に代入したものである. シミュレーションの条件としては, 薄膜の厚さに対する依存性を見るために  $x$  方向の熱浴には等温境界条件を用い,  $x$  方向の長さ  $L$  を 10 nm から 1000 nm まで変化さ

せその熱伝導率への影響を計算した。また、 $yz$  方向は無限の大きさを表すため周期境界条件を用いた。結果は図 3.13 のようになり、Matthiessen's rule を利用した理論解とよく一致した。

また、正方形型断面のナノワイヤでも同様にモンテカルロ法によって熱伝導率を求めた。なお、この系の熱伝導率の理論値は図 3.1 のフォノン輸送特性から求められるバルクの平均自由行程と式(3.2)のナノワイヤにおける平均自由行程を Matthiessen's rule によって足し合わせ、それらの結果を式(2.41)に代入したものである。 $x$  方向の熱浴には周期熱流境界条件を用い、また  $yz$  方向の境界条件は鏡面性  $p=0$  とし、無限の長さを持つ正方形型断面のナノワイヤを再現した。辺の長さ  $D$  を 10 nm から 500 nm に変化させた計算結果を図 3.14 に示す。この図からモンテカルロ法と理論解の熱伝導率は一致し、したがって妥当性の確認ができた。

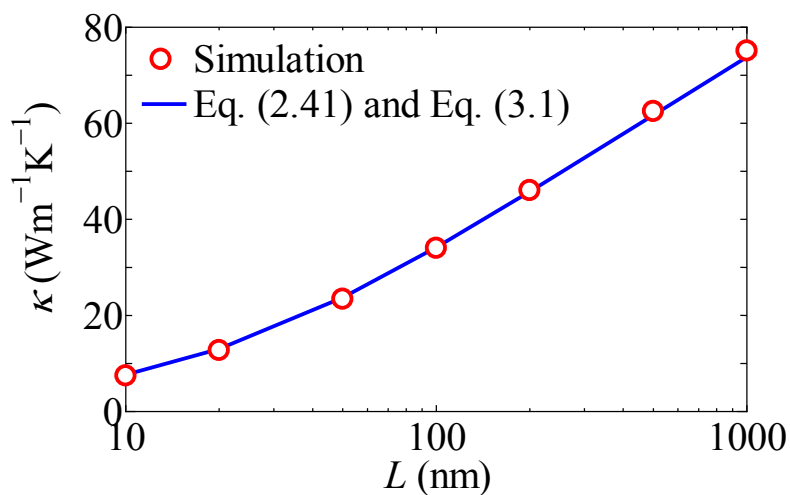


Fig. 3.13 Thickness  $L$  dependence on thermal conductivity of thin film silicon obtained using Monte Carlo simulation and analytical solution of Boltzmann transport equation [Eq. (2.41)] with  $\Lambda_{\text{eff}}$  of thin films [Eq. (3.1)].

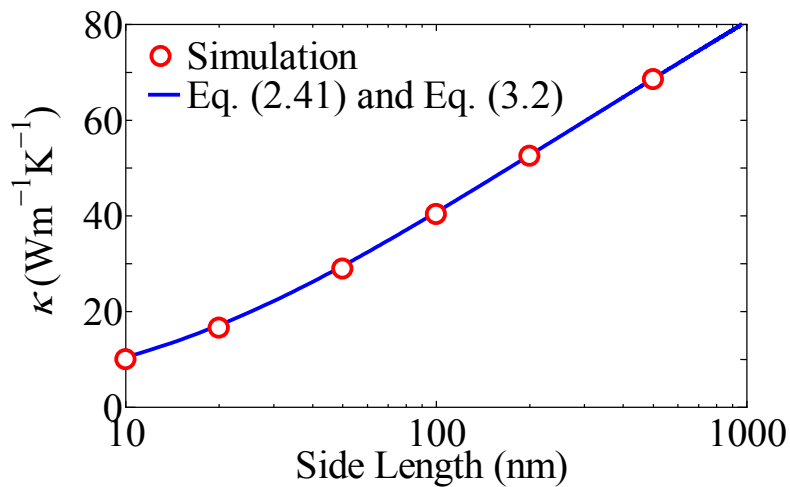


Fig. 3.14 Side length dependence on thermal conductivity of squared nanowire obtained with using Monte Carlo simulation and analytical solution of Boltzmann transport equation [Eq. (2.41)] with  $\Lambda_{\text{bdy}}$  of square nanowires [Eq. (3.2)].

### 3.5. レイトレーシング法とモンテカルロ法の比較および適用範囲について

3.4 節および 3.5 節に示したように、レイトレーシング法とモンテカルロ法はいずれも熱伝導率を正しく求めることができた。特に、図 3.6 および図 3.14 から例えばナノワイヤにおいて両者の結果は一致する。ただし、原理的にはモンテカルロ法は緩和時間近似したボルツマン輸送方程式を解いていることから厳密性に勝る。それに比べレイトレーシング法は簡易的である。具体的には、レイトレーシング法ではフォノン自体は周波数を持たず、代わりに界面にフォノンの周波数に応じた透過確率等を設定する。これにより入力としてフォノン輸送特性を必要としないため容易に扱えるという利点がある。一方で、周波数が存在しないためエネルギーを定義できず、したがって温度分布を計算できない。また、実際のフォノンで散乱の際に起きるモード間の遷移がない。こうした厳密性の欠如から、レイトレーシング法では以下の系のシミュレーションすることができないと考える。ただし、こうした系では本論文では扱わない。

温度分布を得ることができないため、局所的な温度勾配と熱流束を得て、その点の熱伝導率を求めるといったことができない。また、強く温度差のある系では緩和時間の温度依存性が無視できなくなるため、温度の情報が必要となる。これによりレイトレーシング法によって解析ができない例としては、図 3.15 に示すような系における熱整流効果が挙げられる。この系では、ナノ構造化された部分は界面散乱が支配的になるため温度に依存するフォノン-フォノン散乱の効果は無視できるようになる一方で、ナノ構造化されていない部分は温度によりフォノン-フォノン散乱の緩和時間が影響を強く受け、熱整流効果が生じる。具体的には、図 3.15 の系において左側が高温のときに比べ、低温のとき熱流は小さくなる。さらに、サーモフレクタンス法等のように時空間的に局所加熱を行う非定常のフォノン輸送を扱うことができない。

また、モードのコンバージョンが再現されないため、ナノ構造内で周波数に強く依存する界面が複数存在する系ではレイトレーシング法は適用できない。例えばある周波数  $\omega$  以下のフォノンのみを透過させる界面と  $\omega$  以上のフォノンのみを透過させる界面が超格子的に並んだとき、レイトレーシング法では構造全体のフォノンの透過確率は 0 となり、したがって平均自由行程や熱伝導率も 0 となる。一方でモンテカルロ法の場合は界面に挟まれた空間においてフォノンのモードコンバージョンが起きるため、熱流束および熱伝導率は必ずしも 0 とならない。

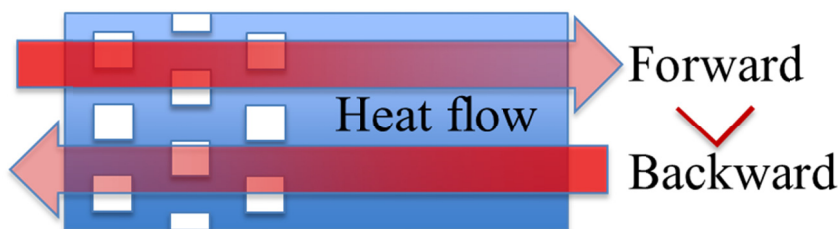


Fig. 3.15 A schematic of nanostructured thermal diode. Heat flow of forward direction is larger than that of backward direction due to the temperature-dependence of phonon-phonon scattering rate, and phonon-boundary scattering rate which is unrelated with temperature.

### 3.6. 本章のまとめ

ナノワイヤおよび薄膜などの単純な形状において既に報告されているモンテカルロ法, およびレイトレーシング法を用いてシミュレーションを行い, それぞれ理論解との一致を確認した. このことから両シミュレーションの妥当性を確認した. さらに, モンテカルロ法とレイトレーシング法の両手法の差異を考察し, 適用範囲について議論した. またモンテカルロ法においてインプットパラメータとして必要なシリコンと鉛テルルのフォノン輸送特性を導出した.

## 4. Fishbone 型シリコンナノワイヤ

### 4.1. 背景と目的

シリコンは熱電変換材料としては豊富な埋蔵量を持つため安価であり、なおかつ毒性がない材料であるという長所を持つ。また、半導体産業で培われた高い加工技術があるため、様々な構造を作ることが可能である。一方で高い熱伝導率を持つため、室温において  $ZT$  が 0.01 程度、高温でも 0.2 未満<sup>90</sup> と他の熱電変換材料に比べその性能は低い。そのため実際の熱電変換材料では古くからゲルマニウムを固溶させて合金化することで熱伝導率を下げる手法が用いられている<sup>91</sup>。そのためこれまでシリコンゲルマニウム合金系は熱伝導解析の対象として広く研究されてきた<sup>45,46,64,92</sup>。一方で近年になり発達した技術により、様々な形態のナノ構造化することでシリコンの低熱伝導化に成功し、それによりの熱電変換材料としての性能の改善が報告されている<sup>16,18,90,93</sup>。ナノ構造化の利点として埋蔵量が少なくしたがって高額なゲルマニウムを使用せずすむ点が挙げられる。それに加え、上記のゲルマニウムとの混合とナノ構造の1つであるナノ多結晶体を複合させ、さらに熱伝導率を低減し高い性能を持つようになることが報告されている<sup>94-96</sup>。

シリコンナノワイヤは上述のナノ構造化シリコンの1つであり、シリコンに特有なナノ構造化方法によって製作される。ナノワイヤの作成方法は一般にトップダウンおよびボトムアップ的なものに大別される<sup>97</sup>。それぞれのナノワイヤが熱電変換材料としてこれまで作成されているが、特にボトムアップ的な方法によって生成されたものが高い性能を持つ。例えば製法の異なるシリコンナノワイヤで、Aqueous electroless etching 法では 300 K において  $ZT=0.6$ <sup>16</sup>、Super lattice nanowire pattern transfer 法では 200 K において  $ZT=1$ <sup>90</sup> が報告されている。こうしたシリコンナノワイヤの  $ZT$  はバルクのシリコンの値を大きく上回っている。また、シリコンナノワイヤの表面粗さと熱伝導率の相関等、その熱伝導特性に関わる研究は数多く報告されている<sup>98-100</sup>。

こうした中、図 4.1 に示すような Fishbone 型のシリコンナノワイヤを作ることが可能となっている。なお、この構造は Silicon on Insulator(SOI)基板上にリソグラフィ技術

を用いて架橋させた形で生成される<sup>101</sup>。サーモリフレクタンス法を用いた測定によると、こうした構造のシリコンナノワイヤは、同様の太さを持つナノワイヤに比べてさらに低い熱伝導率を持つことが報告されている<sup>102</sup>。なお、この構造は周期性を持たせることでフォノンニック結晶としてフォノン分散関係上にバンドギャップを作り、それによって熱伝導率を低下させることを期待されたものである。ただし、バルクと異なるフォノン分散関係を持ちそれが熱伝導率に影響を及ぼすためにはその周期性が極めて短い場合に限られる。実験で作られた構造の周期性は 300 nm ほどであり、これはフォノン分散関係上の波数で表すとゾーン境界の波数点の 1/50 程であるため、分散関係に対してほとんど影響を与えないと考える。また、ワイヤの太さなどの長さスケールも数 10nm オーダーであるため図 1.1(c)で表すような波数の限定効果もなく、ボルツマン輸送方程式の描像であるフォノン散乱の効果により熱伝導率の低減効果の説明が可能であると考えられる。

そこでモンテカルロ法によりボルツマン輸送方程式を解くことで Fishbone 型のシリコンナノワイヤにおける熱伝導率を計算し、報告された熱伝導率の理論的な裏付けを行う。さらに、その熱伝導率低減機構を考察し最適な構造を提言することでさらなる熱伝導率化への貢献を目的する。

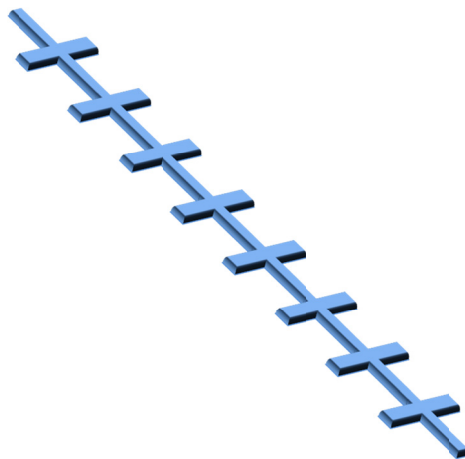


Fig. 4.1 Fishbone shape silicon nanowire fabricated from an SOI substrate by lithographic technology.

## 4.2. シミュレーションの系

図 4.1 に示す Fishbone 型シリコンナノワイヤは通常のシリコンナノワイヤに比べて複雑であるため、単純な長さおよび太さ以外の特徴づける長さを定義する必要がある。以下の図 4.2 にその単位構造を示す。この図に示すように、 $x$  方向の長さを  $X_{\text{period}}$ 、ナノワイヤの横幅を  $Y_{\text{neck}}$ 、Fishbone 構造を特徴づける  $x$  方向と  $y$  方向の長さをそれぞれ  $X_{\text{sq}}$ 、 $Y_{\text{sq}}$  とした。なお、厚みは SOI 基板から 145 nm とし、 $X_{\text{period}}$  は実際に作られた構造の長さである 300 nm に固定した。

図 4.2 は実際には周期的に並んでいるが、単位構造のみにおいてモンテカルロ法によるフォノン輸送シミュレーションを行った。ここで、ナノワイヤ長さ方向の境界に周期熱流境界条件を課すことで周期性を保証した。その際に高温側の温度を 300.01 K、低温側を 299.99 K とした。なお、境界条件としてシリコンナノワイヤ表面においてフォノンは鏡面および拡散散乱を行うよう設定した。また、シリコンのフォノン輸送特性に関しては図 3.2 に示したものをを用いた。

通常のナノワイヤが断面積を定義できることから熱流が得られればただちに熱流束も求められる一方で、図 4.2 に示す構造は断面積の定義が自明ではない。そこで本研究では有限要素法を用いることでこの問題を解決した。ここで有限要素法はフーリエ則を基にした熱伝導方程式を解く方法である。これにより、熱伝導率を入力として熱伝導方程式を解くことで系に流れる熱流が得られる。一方でモンテカルロ法では式(2.13)のようにしてフォノンの正味の移動距離から系を流れる熱流が求められる。したがって、モンテカルロ法で解く構造と同様の構造を有限要素法で解き、それらの熱流を比較することで熱伝導率を同定することが可能である。図 4.3 に有限要素法による計算例を示す。ここで、有限要素法の計算には COMSOL Multiphysics を用いた。なお対称性により、図 4.3 に示すように単位構造の 1/4 のみの計算を行った。

有限要素法による解は平均自由行程が極めて短い輸送、すなわち拡散輸送という極限における解である。電子の平均自由行程は、キャリア濃度にも依存するが、一般にフォノンの平均自由行程およびナノワイヤの構造に比べ小さい<sup>13</sup>。したがって、電子は Fishbone 型ナノワイヤにおいて拡散的に輸送される。拡散的に輸送される際、伝導率はバルクの値と等しくなる。また、熱と電気のアナロジーから、有限要素法によって解い



た結果得られる熱流と電流の比は常に一致する．そのため，有限要素法(拡散輸送)との比較による熱伝導率の見積もりは，すなわち電気伝導率との比を表す．すなわち，熱伝導率の変化は同時に電気伝導率に対してどの程度変化したかを表す．

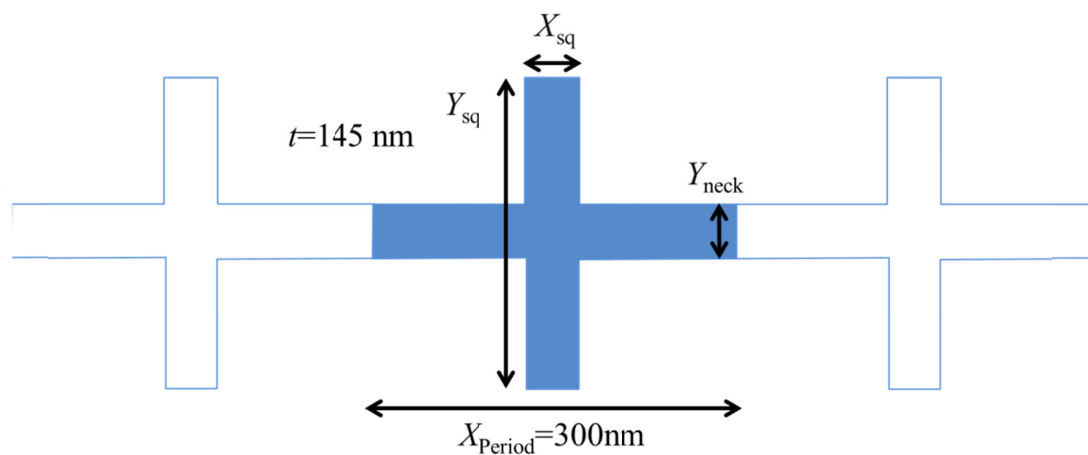


Fig. 4.2 The simulation domain of fishbone shape silicon nanowire. With using periodic distortion boundary condition, periodic structures are arrayed in x direction.

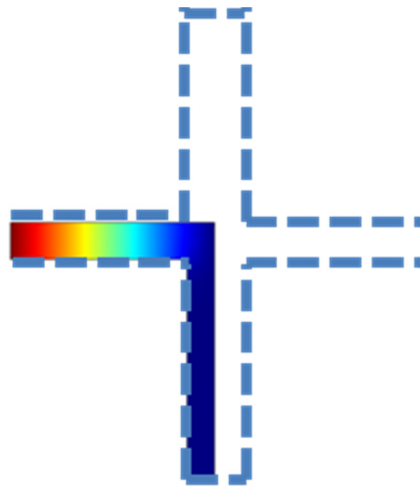


Fig. 4.3 An example of the calculation of heat transfer in a fishbone type nanowire by finite element method, COMSOL Multiphysics.

### 4.3. 鏡面性の影響と熱伝導率低減の原因

一般に通常のナノワイヤはその対称性から、鏡面性  $p=0$  のとき、すなわちフォノンが鏡面的に反射されるとき、バルクの熱伝導率と一致する。すなわち、ナノワイヤにおいて界面の粗さによってのみフォノンの輸送が阻害され、熱伝導率が低下する。一方で Fishbone 型シリコンナノワイヤの場合は、表面の粗さだけではなくその構造自体によって熱伝導率が低減すると考えられる。そこで鏡面性を変化した際に Fishbone 型ナノワイヤが通常のナノワイヤに比べて熱伝導がどのように低減するかを計算することで、構造に由来する熱伝導率の低減効果を確認した。

以下の図 4.4 は鏡面性を変えた時の通常のナノワイヤ、および Fishbone 型ナノワイヤの熱伝導率である。なお、 $Y_{\text{neck}}=100 \text{ nm}$ ,  $X_{\text{sq}}=100 \text{ nm}$ ,  $Y_{\text{sq}}=300 \text{ nm}$  とした。また、通常のナノワイヤの厚みは Fishbone 型と同じ  $145 \text{ nm}$  とし、全体の長さは  $300 \text{ nm}$ 、横幅は  $100 \text{ nm}$  とし、熱浴には周期熱流境界条件を用いた。この図から、鏡面性が高い時は非常に大きな差があることがわかる。通常のナノワイヤは鏡面性が高い時フォノンは後方に散乱されずに伝導する一方で、Fishbone 型シリコンナノワイヤの場合は側面の構造にフォノンが入り込みその結果、後方に散乱されていく。表面の粗さが無いワイヤでもこの効果だけで、熱伝導率が大幅に低減されることが確認できる。一方で鏡面性が低い時、

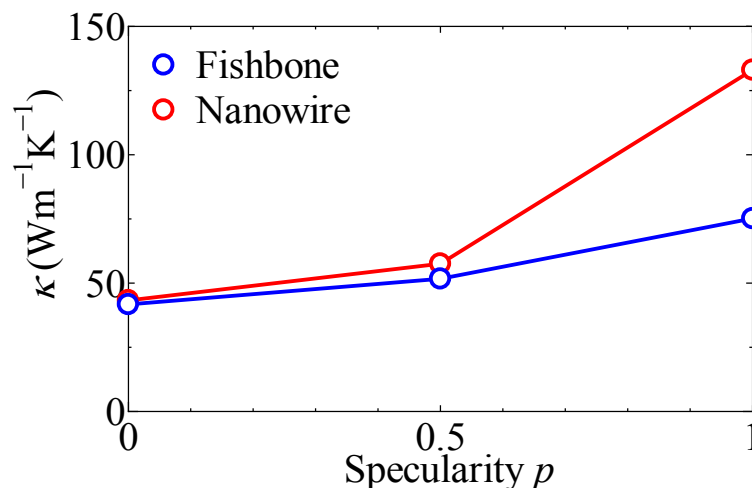


Fig. 4.4 Specularity  $p$  effect on the thermal conductivity of fishbone shape silicon nanowire and square nanowire calculated by Monte Carlo simulations.

熱伝導率の差は大きくはないが、依然として Fishbone 型のナノワイヤの方がその熱伝導率は低かった。このように、いずれの場合も Fishbone 型ナノワイヤの構造による低い熱伝導率の確認ができた。なお、実際のナノワイヤにおいて鏡面性は  $p=0$  で拡散的に反射すると考えられているため<sup>103,104</sup>、以下のシミュレーションでは  $p=0$  とした。

#### 4.4. 実験の熱伝導率との比較

実験で得られた Fishbone 型シリコンナノワイヤの熱伝導率の低下をシミュレーションと比較することで、その原因がボルツマン輸送の描像で表せるものか、また熱伝導率の低下が定量的に妥当かを検証した。なお、 $Y_{\text{neck}}=100$  nm,  $Y_{\text{sq}}=300$  nm とし、 $X_{\text{sq}}$  依存性を求めた。ただし、実験において作成された構造の  $Y_{\text{neck}}$ ,  $Y_{\text{sq}}$  はそれぞれ  $Y_{\text{neck}}=90$  nm または  $100$  nm,  $Y_{\text{sq}}=500$  nm のものを用いるが、実際には構造の作成の都合上、数パーセントのばらつきを持つ<sup>105</sup>。ここで、 $Y_{\text{sq}}$  の値は実験とモンテカルロ法で大きく異なるが次節で示すように熱伝導率の値に影響はしない。

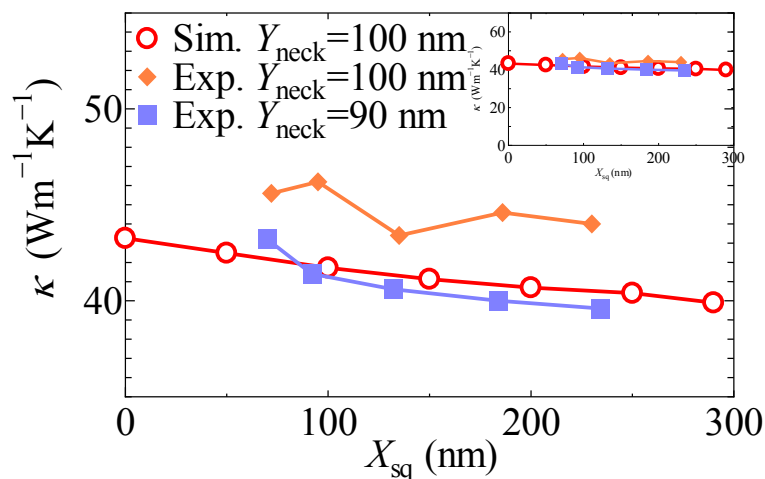


Fig. 4.5 Thermal conductivity of the fishbone shape nanowires calculated by Monte Carlo simulations. The results are compared with the experimental data<sup>105</sup>. In the experiments, the structures were fabricated by lithography technique and their thermal conductivity was majored by thermos reflectance method.

$X_{sq}$  を 0 nm, すなわち通常のナノワイヤと等しい構造をした場合から, 290 nm まで変化させたシミュレーションの結果と, 実験との比較を図 4.5 に示す. なおここで, 図 4.4 に比べ熱伝導率の変化量は大きくないことに注意する. 図に示すように, 両者の熱伝導率は定量的におおむね一致した. また, 熱伝導率は  $Y_{neck}$  が支配的である一方で  $X_{sq}$  依存性の傾向は一致した. このことから, モンテカルロ法により実験における熱伝導率の傾向は説明可能であるといえ, Fishbone 型シリコンナノワイヤにおける熱輸送はボルツマン輸送の描像の範囲内であることを示した.

## 4.5. 構造と熱伝導率の関係

熱電変換材料の応用に向けて, 熱伝導率はその値が小さいほど望ましい. そこで, Fishbone 型ナノワイヤの構造の最適化を目的とし,  $X_{sq}$  および  $Y_{sq}$  の大きさに熱伝導率がどのように追従するかをモンテカルロ法により検証した. なお,  $Y_{neck} = 50$  nm に固定した. また,  $Y_{sq}$  を変化させるときは  $X_{sq}$  を 150 nm に固定し,  $X_{sq}$  を変化させるときは  $Y_{sq}$  を 150 nm または 300 nm に固定した.  $Y_{sq}$  を 50 nm から 300 nm で変化させた一方で,  $X_{sq}$  は 0 nm から 390 nm で変化させてモンテカルロ法による解析を行った. なお,  $Y_{sq} = 50$  nm および  $X_{sq} = 0$  nm のときそれぞれ Fishbone 型ナノワイヤは通常のナノワイヤと等しくなる.

モンテカルロ法によって計算した熱流の結果を図 4.6 に示す. このように,  $Y_{sq}$  と  $X_{sq}$  の増加に伴い熱流の値は大きくなる. これは熱流にとって断面積が増えたことに由来する. ただし,  $Y_{sq}$  は 150 nm で熱流の値はほぼ飽和した. これは  $Y_{sq}$  がある程度長くなっても温度勾配と無関係な方向であり, 熱流に影響を及ぼさないからであると解釈できる. 一方で  $X_{sq}$  については上限値である 300 nm になるまで熱流は収束せずに上昇した.

熱流と有限要素法による解析によって導いた熱伝導率の結果を図 4.7 に示す. まず,  $Y_{sq}$  が大きくなるに従い熱伝導率は単調に低下することがわかる. なお,  $Y_{sq} = 150$  nm 程度で収束しはじめ,  $Y_{sq} = 300$  nm で完全に収束した. これは熱流と同様に,  $Y_{sq}$  が長くなっても温度勾配と無関係な方向であることから熱伝導には寄与しないという解釈により説明できる. また,  $Y_{sq}$  の増大によって熱流は上昇する一方で熱伝導率が下降したの

は、パスの増大による熱伝導促進の効果よりも Fishbone 型ナノワイヤに特有の側面のフィン構造によるフォノンの後方散乱効果の方が大きいことを表す。

また、 $X_{sq}$  の増加に伴い熱伝導率は低下するが、ある程度の長さになることで増加に転ずることが図 4.7 からわかる。このことにより Fishbone 型ナノワイヤの熱伝導率は極値を持つ。なお、この熱伝導率の傾向はナノワイヤ( $X_{sq} = 0$  nm)に比べ  $X_{sq}$  が増加することでフォノンがフィン構造に入り込みその結果として後方に散乱される確率が上がることで熱伝導率が低減される一方で、 $X_{sq}$  の増加はフォノンのパスの増加、すなわち単純にナノワイヤが太くなることで熱伝導率が増加する効果との複合による結果であると考えられる。このように極値を持つことから、シミュレーションを行った範囲においては、 $X_{sq} = 200$  nm、 $Y_{sq} = 300$  nm で最小の熱伝導率  $\kappa = 33.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  が得られることが分かった。

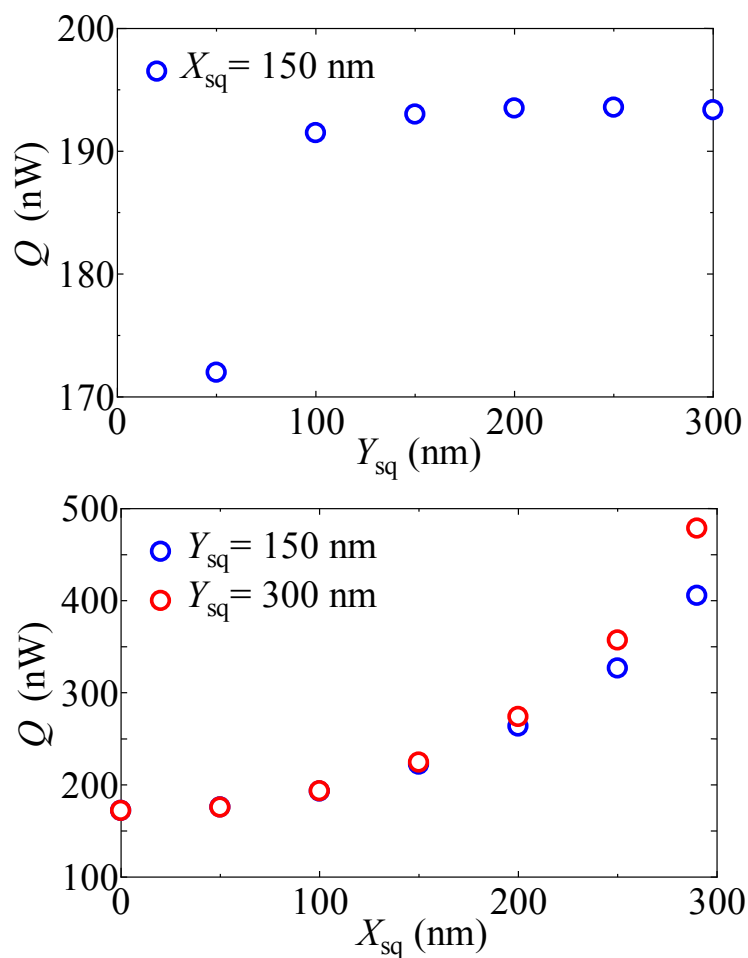


Fig. 4.6 Length-scale dependence on the heat flow of the fishbone shape nanowires. (a)  $X_{sq}$ , and (b)  $Y_{sq}$ .

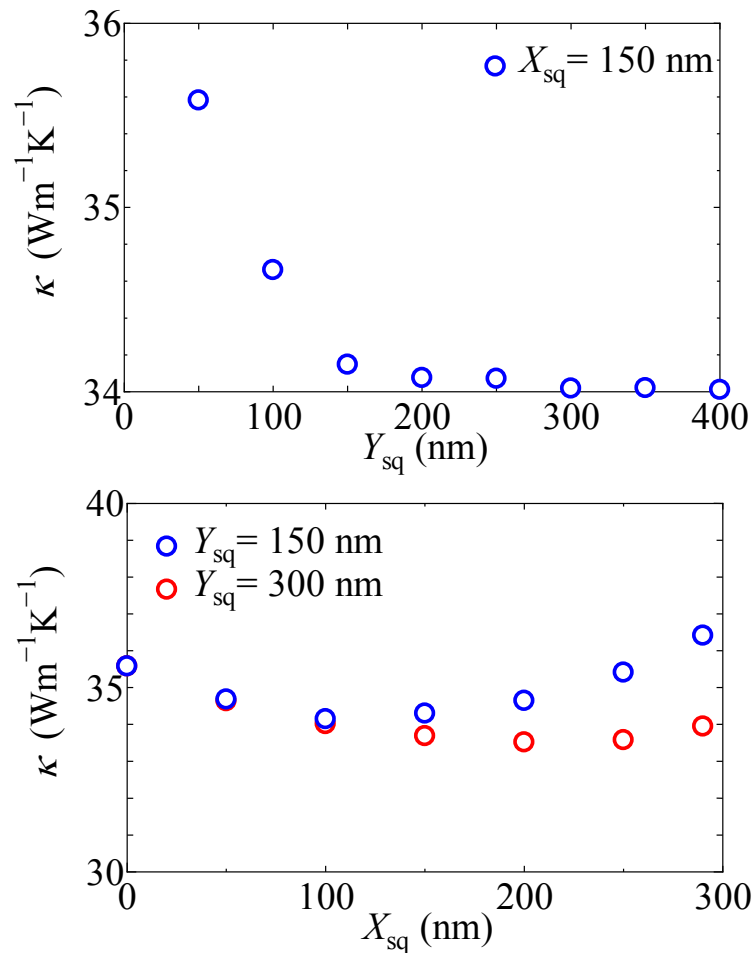


Fig. 4.7 Length-scale dependence on the thermal conductivity of the fishbone shape nanowires.

(a)  $X_{\text{sq}}$ , and (b)  $Y_{\text{sq}}$ .

## 4.6. 本章のまとめ

モンテカルロ法を用いて Fishbone 型のシリコンナノワイヤにおけるフォノン輸送を解析することで熱伝導率を得た. サーモリフレクタンス法により測定された値との比較により, 実際の構造における熱伝導率の低下はフォノンのボルツマン輸送の描像により再現できることを確認した. また, 熱伝導率の低下は構造に側面のフィン構造によってフォノンの後方散乱が起きた結果であることを明らかにした. さらに, Fishbone 型ナノワイヤを特徴づける構造の長さによる熱伝導率への影響を求めた. これにより, 熱伝導

率の低下にはフォノンの通るパスの大きさとフィン構造におけるフォノン散乱効果の促進の 2 つの要因が作用するため熱伝導率は極値を持つことを明らかにし, その結果  $Y_{\text{neck}}=50 \text{ nm}$  の場合は  $X_{\text{sq}}=200 \text{ nm}$ ,  $Y_{\text{sq}}=300 \text{ nm}$  で最小の熱伝導率  $\kappa=33.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  となることを得た.

## 5. 鉛テルルとナノ結晶系

### 5.1. 背景と目的

鉛テルル(PbTe)はロックソルト型の構造を持つ材料であり、熱電変換材料としては400~800 Kの領域で高い $ZT$ を持つことで知られている。その高い性能は先天的に低い熱伝導率が理由の1つであり、例えば室温で $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ほどである<sup>106</sup>。このような既に低い熱伝導率を持つPbTeであるが、さらなる高い変換効率の追求のため、合金化およびナノ構造化によってさらなる熱伝導率の低減が試みられている。

特にこれまで成功した例として、PbTe結晶の内部に異原子からなるナノ結晶を析出させる方法が挙げられる。これまで多くの材料でそうした系が実現されてきたが<sup>19,21,22,107-109</sup>、その中で最も成功したものはストロンチウムテルル(SrTe)ナノ結晶を析出させる方法である<sup>19,109</sup>。この系ではナノ結晶によって熱伝導率の低減を実現するだけでなく、SrTe結晶がPbTe結晶との結合が1対1で行われていること、およびSrTeとPbTeの伝導帯の準位が等しいことで電気的な特性を犠牲にしない特徴を持つ。これによりこれまで $ZT=2.2$ が達成されている<sup>109</sup>。

ナノ結晶を埋め込むことにより熱伝導率が低下する原因として、フォノンの転位、ひずみ、ナノ結晶散乱等が挙げられる。その中で例えばPbTe/Sb結晶系においてはナノ結晶による散乱が支配的と報告されており<sup>110</sup>、同様に多くの材料についても同様であると考えられている。ただし、簡易的なデバイモデルを利用したフォノン輸送特性を用いた見積もりであり、また、ナノ結晶の位置の分布を考慮していない。

PbTeを基板材料とした熱電変換材料の性能向上のためには、こうしたナノ結晶による熱伝導率の低下量の理論的な限界に関する知見が必要である。そのためにはナノ構造化されたPbTeにおけるフォノン輸送を解析しなければならない。これまでPbTeのフォノン輸送特性の詳細は不明であり、したがって主にデバイモデルおよびKlemensのモデルを用いた解析が主であったが、近年になって第一原理計算を基にしたものが報告され、バルクの熱伝導率を再現することから正確な値であると知られている<sup>58</sup>。一方でナノ結晶が埋め込まれた系については、その正確なフォノン輸送特性を用いた場合については



ナノ構造化の効果により熱伝導率がどの程度下がるかは求められていない。

そこで第一原理計算を基にしたフォノン輸送特性を用い、モンテカルロ法によりボルツマン輸送方程式を解くことで **PbTe-SrTe** 結晶の熱伝導率の理論的な最低値、および最適化手法を提案する。

なお、シリコンと異なり鉛テルルは格子熱伝導率が低く電子熱伝導率の影響が大きいため、熱伝導率と格子熱伝導率の値は一致しない。また、モンテカルロ法ではフォノンの輸送を解析し格子熱伝導率のみの計算が可能である。したがって、本節で用いる熱伝導率は格子熱伝導率のみをさし、いわゆる電子熱伝導率を含んだ熱伝導率を意味しない。また比較する実験値もヴィーデマンフランツ則により電子熱伝導率の効果を差し引いたものを用いた。

## 5.2. 系の設定

図 5.1 に示すようにナノ結晶が鉛テルル内に分散した系を想定する。この系でバルクを再現するため境界条件として  $x$  方向に周期熱流境界条件、 $y, z$  方向に周期境界条件を課した。高温側温度は 300.01 K、低温側は 299.99 K とした。また、ナノ結晶の大きさは実験でよく観察される 1 nm または 2 nm とした<sup>19</sup>。なお、モンテカルロ法は各条件で 6 回行い、熱伝導率は平均した値を用いた。時間ステップ  $\Delta t$  は 0.05 ps、シミュレーションは 200,000 ステップ行った。

ここで、ナノ結晶にフォノンが衝突した場合、一般に考えられるボルツマン輸送方程式ではその界面で透過あるいは反射を起こし、またその反射の形態は鏡面的あるいは拡散的なものがある。透過確率は物質の相性に由来し、界面の粗さによって決定すると考えられているが、最大熱抵抗をもたらす界面を仮定するため、拡散的に 100%フォノンは界面において反射するとした。フォノン輸送特性は 3 章で求めた **PbTe** 結晶のものを用いた。また、上述のように内部のナノ結晶については、フォノンは一切透過しないと仮定したため、フォノン輸送特性は必要としない。

ただし、一般にナノ結晶による散乱は、下記の式(6.1)に示すように波長と粒子の大きさの関係によって異なる散乱効果を受けると考えられている<sup>111-113</sup>。

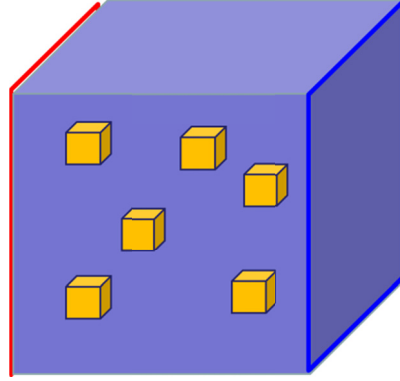


Fig. 5.1 Schematic Diagram of the simulation cell for calculation of thermal conductivity of PbTe/SrTe. Nano inclusions are embedded in PbTe matrix. Heat flux is imposed in the simulation cell by boundary condition to calculate thermal conductivity.

$$\tau_{\text{np}}^{-1} = v(\sigma_s^{-1} + \sigma_l^{-1})^{-1} \rho. \quad (6.1)$$

ここで,

$$\sigma_l = \frac{4\pi R^2}{9} \left( \frac{\omega R}{v} \right)^4 \left[ \left( \frac{\Delta M}{M} \right)^2 + 3 \left( \frac{\Delta G}{G} \right)^2 \right], \quad (6.2)$$

$$\sigma_s = 2\pi R^2, \quad (6.3)$$

である。これらの式の中の変数である  $\rho$  はナノ結晶の数密度,  $M$  はナノ結晶の密度,  $\Delta M$  はその母体となる結晶との差,  $G$  は原子間の力定数,  $\Delta G$  はその母体となる結晶との差,  $R$  はナノ結晶の半径をそれぞれ表す。ここで,  $\sigma_l$  は長波長の場合,  $\sigma_s$  は短波長の場合の散乱であり, それぞれナノ結晶にフォノンが衝突する **geometrical limit** の描像の散乱と不純物散乱の頻度と一致する。例えば結晶の大きさである  $R$  が小さい時, 式(6.2)および式(6.3)より後者に比べ前者が十分に小さくなり, その結果式(6.1)では前者が支配的になる。本来はこのようにナノ結晶による散乱の種類はその大きさに依存し, 両者を考慮しなければならないが, 本章では上述のように不純物散乱としての効果を取り入れておらず, ナノ結晶をフォノンが衝突する描像で考えており, すなわち **geometrical limit** の散

乱のみ考慮している。ただし、このとき式(6.1)からわかるように、不純物散乱的な描像も取り入れた場合に比べて、geometrical limit としてナノ結晶を捉えた場合の方が、フォノンの散乱効果を大きく見積もっている。したがって、ナノ結晶による不純物散乱の効果を取り入れないことは最大の熱抵抗をもたらす場合を想定している目的と合致している。

### 5.3. ナノ結晶のランダム配置による影響

ナノ結晶をランダムに配置した場合と整列して配置した場合の違いを検証した。ランダム配置の場合は、12 nm の立方体型のシミュレーション領域を用意し、その中に 64 個の 1 nm のナノ結晶をランダムに配置した。なお、ランダム配置のシミュレーションは乱数を変え 5 通り用意した。整列した配置の場合は 12 nm の立方体内に 64 個のナノ結晶を 3 nm 置きに配置した。また、周期性の有効性を確認するため、上記の整列した配置の 1 ユニット分である 3 nm の立方体内に 1 個のナノ結晶を配置した系で計算を行った。

以上の構造においてモンテカルロ法によって熱伝導率を求めた結果を図 5.2 に示す。

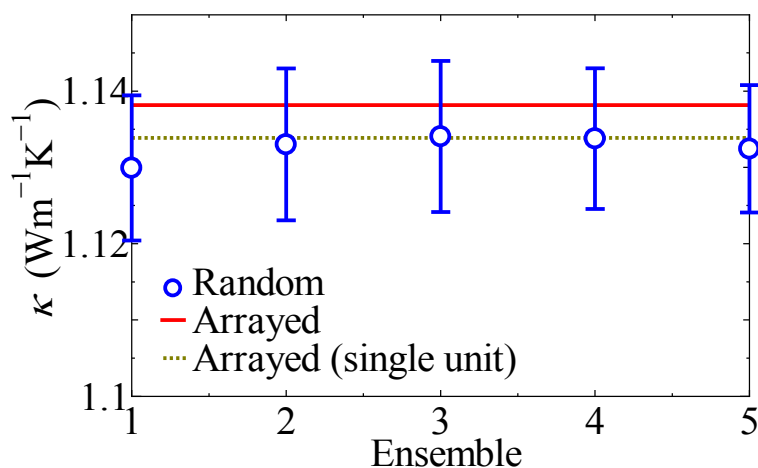


Fig. 5.2 The randomness distribution and simulation domain size effect on thermal conductivity of PbTe/SrTe.

この図から、ランダムな分布はナノ構造が整列した場合に比べて熱伝導率に違いはないことがわかった。また、12 nm の立方体内に 64 個のナノ結晶を配置した場合と 3 nm の立方体内に 1 個のナノ結晶を配置した場合で熱伝導率に大きな違いがないことも分かった。yz 方向の周期境界条件に加え、x 方向の周期熱流境界条件によって周期性が機能した結果であると考えられる。このことから、小さなユニットセルのみの計算で十分であることがわかる、そのため、計算負荷の都合上、今後の本節でのシミュレーションでは 1 つのユニットのみの系で計算を行う。

## 5.4. 実験の熱伝導率との比較

実験によって測定された PbTe/SrTe 系の熱伝導率の SrTe 体積密度依存性をモンテカルロ法により計算し比較を行った。ただし、バルクの PbTe のフォノン輸送特性は 3 章にあるものを用いたが、その熱伝導率は  $2.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  ほどで、一方で Biswas らの SrTe 結晶の無い PbTe の熱伝導率の実験値は  $1.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  であり一致しない<sup>19</sup>。これは実際に実験で用いられた PbTe には電気的特性の最適化のためドーパントとして Na が含まれ、その結果不純物散乱によってフォノンの熱輸送能が下がるためである<sup>19</sup>。

そのため、モンテカルロ法においても PbTe のフォノン輸送特性だけではなく不純物散乱に由来する散乱頻度を加える必要がある。最も一般的な Klemens のモデルによると分散関係を線形とすることで、質量差および力定数差のある不純物散乱による散乱頻度は  $B\omega^4$  と知られている<sup>114</sup>。一方でより正確な分散関係を用いた Tamura モデルによると、高周波では  $B\omega^4$  からずれが現れる<sup>115</sup>。こうしたずれは分子動力学法による解析でも知られている<sup>116</sup>。Tamura モデルは Klemens のモデルに比べ厳密であるが、質量散乱のみを取り入れた場合に限られる。そうした場合、例えば PbTe/PbSe 合金の実験で観察された熱伝導率を Tamura モデルは再現できないことが知られており、<sup>65</sup> これは原子間の力定数の違いを考慮していないからであると考えられている<sup>117</sup>。そこで本論文ではより簡易的である Klemens のモデルを用いた。実験の熱伝導率と一致するように  $B$  を調整した結果  $B=7 \text{ Ms}^3$  となったため、この不純物散乱の頻度をシミュレーションに採用した。

結果を図 5.3 に示す。この結果から、シミュレーションと実験の値は一致することが

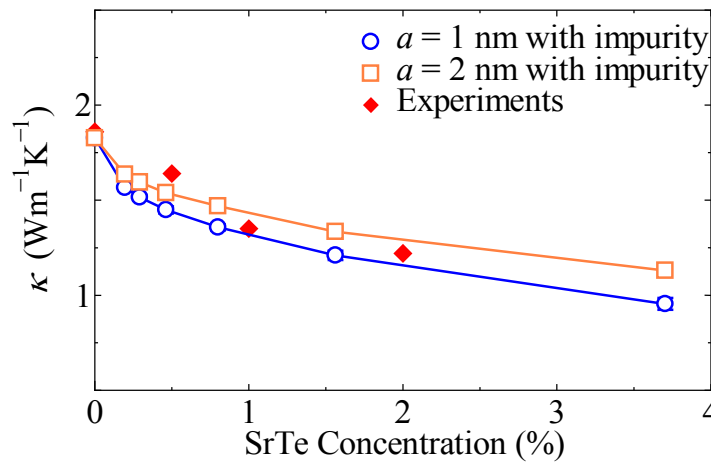


Fig. 5.3 Nano inclusion volume-fraction dependence of thermal conductivity of PbTe/SrTe. The length of the nano-inclusion  $a$  is set to 1 or 2 nm. The simulation results are compared with the experiments<sup>19</sup>.

わかる。シミュレーションでは上述のようにフォノンは一切界面を透過しないと仮定しており、したがってフォノンの輸送が最大限阻害されるようにナノ結晶を設定していることから、実験の PbTe/SrTe 界面はその設定と同様に効率よくフォノンの輸送を阻害していると考えられる。また、室温での PbTe の累積熱伝導率<sup>83</sup>によると 10 nm 以下の平均自由行程を持つフォノンの熱伝導率への寄与が大きいことから<sup>58</sup>、数 nm のオーダーのナノ結晶を配置することで熱伝導率が大幅に減少した本シミュレーション結果は妥当であると考えられる。

## 5.5. 周波数スペクトルと不純物効果の導入

ここで熱伝導の詳細を確認するため、周波数ごとにフォノンが運ぶ熱流束を計算することで熱伝導率への寄与を求めた。結果を図 5.4 に示す。なお、ナノ結晶の大きさは 1 nm、体積密度 3.7%、Na による不純物散乱の効果を検討した。図 5.4 から、バルクに比べナノ構造化された PbTe は、例えば 5 THz 以下のフォノンによる熱伝導率への寄与は 0 に近くなり、5~10THz の領域は低減されているが依然として大きく、10 THz 以上は比較

的低減もされずまたある程度の熱伝導率への寄与が確認された。この結果から、ナノ結晶が最大限にフォノン輸送を阻害しても、高周波のフォノンによる熱伝導は低減できないことがわかる。

このように高い周波数のフォノンの熱伝導率への寄与を削減するためには、高周波数領域の寄与を削減する傾向にある不純物散乱が有効であると考えられる。これまでの研究から、PbTe/PbSe合金の熱伝導率は  $1.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  程度となることが報告されている<sup>118</sup>。そこで本研究でも合金化によって熱伝導率はその程度まで低減が可能であると考え、 $B=60 \text{ Ms}^3$  とすることでバルクの熱伝導率を  $1.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  まで低減させた。図 5.4 に示すようにこの時の周波数ごとの熱伝導率への寄与は高周波にわたって低減されており、熱伝導率低減に向けた合金化とナノ構造化の併用の有用性を示唆している。実際の図 5.5 に示すように熱伝導率を見ると、バルクの差異にはさらなる合金化によって  $0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  まで熱伝導率が下がる一方で、SrTe の体積比率が 3.7% となった場合にも依然としてさらに  $0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  ほど熱伝導率の低減効果があることをこのようにナノ結晶系と合金系の組み合わせの有効性をミクロスコピックな観点から定量的に示した。

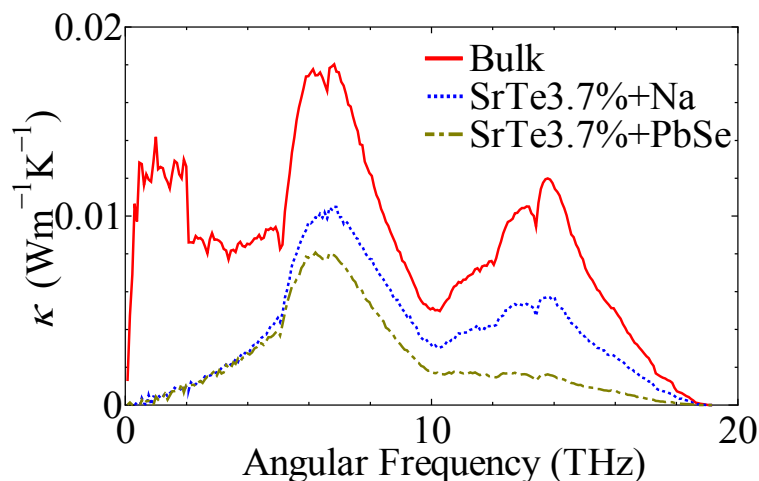


Fig. 5.4 . Frequency dependence of the thermal conductivity of PbTe nanocomposite at 300 K. The legends “Na” and “PbSe” indicate the simulation including impurity scattering with  $B=7 \text{ Ms}^3$  and  $B=60 \text{ Ms}^3$ , respectively.

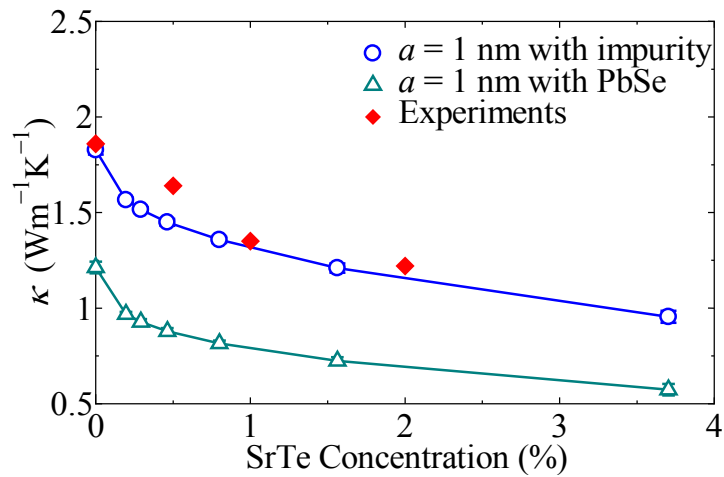


Fig. 5.5 Nano inclusion volume-fraction dependence of thermal conductivity of PbTe/SrTe and PbSe impurity. The simulation results are compared with the experiments<sup>19</sup>.

## 5.6. 本章のまとめ

フォノン輸送シミュレーションによって、ナノ構造化された鉛テルルの熱伝導率を計算した。ナノ結晶のランダム分布性は影響がないことを明らかにした。最大熱抵抗をもたらす界面の仮定の下、300 K では実験とシミュレーションの両者は一致を示した。このことから、実験の界面はフォノンを効率よく阻害していることがわかった。格子熱伝導率の周波数依存性を計算した結果、ナノ結晶によって高周波は比較的減衰されていないことが分かった。また、さらなる低減のためのナノ結晶系と合金系の組み合わせの効果の有効性を定量的に示し、 $0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ほどのさらなる低減が可能であることを示した。

## 6. ナノ多結晶構造

### 6.1. 背景と目的

熱電変換素子の変換効率の上昇のためにナノ構造化により界面を大量に作ることでフォノンの輸送を阻害し熱伝導率を小さくする試み<sup>10</sup>がある。代表的なナノ構造化の1つに結晶をナノ粒子になるまで粉砕した後に焼結してナノ多結晶構造にする方法が知られており、ビスマステルルやシリコン、鉛テルル、ハーフホイスラー合金を始めとしてこれまで様々な材料に適用されている有望な方法である<sup>17, 93, 109, 119-121</sup>。この手法は超格子構造のような規則的なナノ構造に比べコストが低く大規模化が容易であるという利点があるが、大幅な微細化のためには長時間の粉砕が必要になる。なお、ナノ多結晶は結晶を粉砕する以外にもボトムアップ的な方法でナノ粒子を用意し焼結により生成が可能である<sup>122</sup>。

ナノ多結晶構造においては、図 6.1 に示すようにフォノンは構造の界面に衝突することによってその実効的な平均自由行程が短くなり、熱伝導率が低減される。熱伝導率は熱電変換材料の  $ZT$  に直接的に影響を及ぼすため、ナノ多結晶の粒径や分布を変えることでフォノンの平均自由行程および熱伝導率にどのような影響を与えるかを知ることが基盤材料の種類および粒径の選定にとって重要な指針となる。一般にナノ構造内における実効的な平均自由行程  $\Lambda_{\text{eff}}$  は散乱確率の足し合わせ則である Matthiessen's rule によって表すことができ、それによると  $\Lambda_{\text{eff}}^{-1} = \Lambda_{\text{bulk}}^{-1} + \Lambda_{\text{bdy}}^{-1}$  となる。ここで  $\Lambda_{\text{bulk}}$  はフォノン同士の散乱しかない場合、すなわちバルクにおける平均自由行程を、 $\Lambda_{\text{bdy}}$  はフォノンが界面に衝突する際の平均自由行程をそれぞれ表す。前者は材料に依存し、第一原理計算および実験によりある程度正確な値が報告されている<sup>57</sup>。一方で後者は構造に依存するものであり、薄膜<sup>66, 67, 82</sup>やナノワイヤ<sup>29, 68</sup>などといった低次元で簡単な構造では理論解が知られるが、複雑な構造に関しては限られる。

多結晶構造の場合、例えば Matthiessen's rule によってナノワイヤと超格子の散乱頻度を足し合わせることで単立方構造の  $\Lambda_{\text{bdy}}$  が推定可能である<sup>123</sup>。しかし現実の多結晶構造はそれぞれの粒が複雑な構造をしており、また粒径にばらつきがあるため、そ



の形状は単純立方構造と大きく異なる<sup>123</sup>. 先行研究として任意の構造の  $\Lambda_{\text{bdy}}$  および  $\Lambda_{\text{eff}}$  を計算する方法が提案されており, 実際に粒径分布を持った多結晶構造に適用されている<sup>84, 85</sup>. ただし, この手法では複数回にわたる界面散乱間の相関を考慮できないという欠点を持ち, またそのシミュレーションにおいて多結晶構造特有の経常的な複雑さも再現されていない. そのため, 現実的な多結晶構造における  $\Lambda_{\text{bdy}}$  および  $\Lambda_{\text{eff}}$  の導出が不可欠である. なお, ボルツマン輸送方程式をモンテカルロ法によって解くことで多結晶構造をした材料の熱伝導率の計算は可能であるが, 上述のように多結晶構造にする基盤材料は多岐にわたるためその都度入力が必要となり, それぞれの材料に対して計算を行わなければならないためコストがかかる. そのため, 熱伝導率の評価のためにはより一般的な  $\Lambda_{\text{bdy}}$  の導出が求められる. そこで, この系においてはレイトレーシング法がより適切な方法であると考えられる.

本研究では数値シミュレーションを用いて多結晶構造内における界面由来, および実効的なフォノンの平均自由行程を求める. 特に, 結晶の粒径分布により平均自由行程がどのように変化することを目的とする. また同時に単純結晶構造の場合との比較を行う. さらに, そうした平均自由行程の変化が熱伝導率にどのような影響を与えるかを, シリコンを題材に考察する.

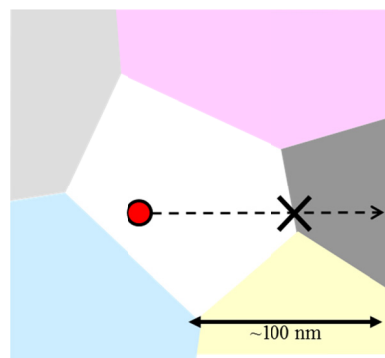


Fig. 6.1 Schematic illustration of the phonon-boundary scattering in a polycrystalline nanostructured material. When mean free path of phonons are shorter than grain size, phonon transports are blocked by interfaces.

## 6.2. 単純立方構造における平均自由行程

これまで多結晶構造における  $\Lambda_{\text{bdy}}$  に関しては図 6.2(a) に示すような均一な粒径を持つ単純立方構造の場合の理論解<sup>123</sup> が報告されている. この理論解では,  $\Lambda_{\text{bdy}}$  は Matthiessen's rule を利用しナノワイヤでの理論解である式(3.2)と超格子構造での理論解の式(3.4)を組み合わせ,

$$\Lambda_{\text{bdy}}^{-1} = (1.12D_{\text{grain}})^{-1} + \left( \frac{3t/4}{1-t} D_{\text{grain}} \right)^{-1}, \quad (6.1)$$

となる. ここで  $D_{\text{grain}}$  は立方体の一辺の長さであり,  $t$  は結晶界面におけるフォノンの透過確率である. 式(6.1)は鏡面反射性  $p$  が 0 に等しい場合のみ適用できる. ここで, Matthiessen's rule は複数の散乱過程が独立であり互いに干渉しないことを前提にしている点に注意する<sup>1</sup>.

3章では上記のナノワイヤおよび超格子構造についてレイトレーシング法によって十分な大きさの系において理論解と一致することを示した. そこで, 本節ではそれらの平均自由行程を組み合わせた式(6.1)の有効性を確認するため, 単純立方構造における  $\Lambda_{\text{bdy}}$  をレイトレーシング法によって求めた. ここで,  $\Lambda_{\text{bdy}}$  を求めるため入力  $\Lambda_{\text{bulk}}$  を  $\infty$  とした. 単純立方構造を構成する界面にはすべて同じ界面透過確率  $t$  と鏡面反射性  $p$  を与える. 透過確率を  $t=0.1$  から 1.0 まで 0.1 刻みで, 鏡面反射性  $p=0.0$  から 1.0 まで 0.1 刻みで値を独立に変え,  $\Lambda_{\text{bdy}}$  に与える依存性を求めた. ここで,  $p=1.0$  の時, シミュレーション, および式(6.1)は図 3.7 の超格子構造の場合の計算と完全に同値となる. 単純立方構造は厳密には図 6.2(a) のように 3 次元的な構造をしているが, 本シミュレーションに

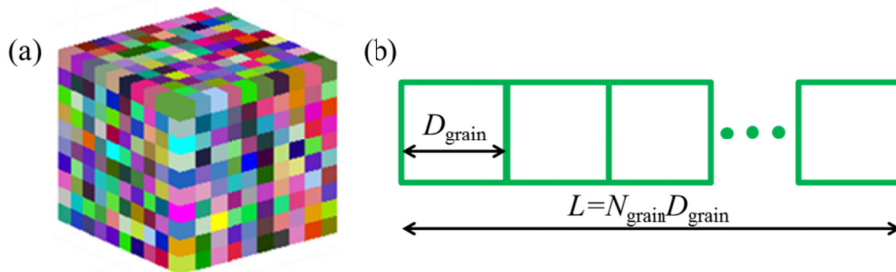


Fig. 6.2 Diagrams of a simple cubic structure, (a) composed of 1000 grains, and (b) simplified model of it modeled for ray tracing simulations.

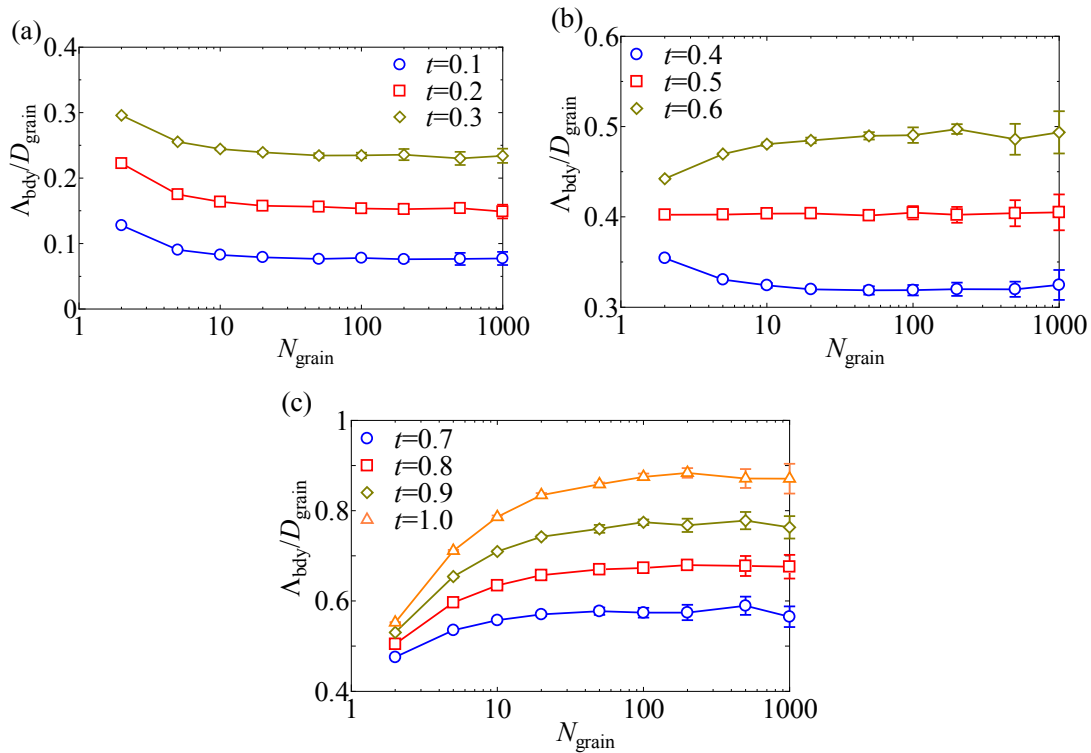


Fig. 6.3 System-size  $N_{\text{grain}}$  dependence on  $\Lambda_{\text{bdy}}$  of super lattice structure. The  $\Lambda_{\text{bdy}}$  is calculated by ray tracing simulation and is normalized by the grain size,  $D_{\text{grain}}$ .

においては対称性を利用してフォノンが衝突する界面の数を減らし、計算負荷の軽減を試みた。具体的には、図 6.2(b)に示すようにフォノンを放射する方向に対して 1 次元的な構造で計算を行った。なお、ナノワイヤと同様に系の長さ依存性があると考えたため、 $N_{\text{grain}} = L/D_{\text{grain}}$  を図 6.2(b)のように定義し、 $N_{\text{grain}}$  を最大で 1000 まで大きくしていき  $\Lambda_{\text{bdy}}$  の収束点を求めた。

図 6.3 に  $p=0$  の場合のレイトラシング法によるシミュレーションで得られた系の長さ  $N_{\text{grain}}$  に依存する  $\Lambda_{\text{bdy}}$  を示す。なお、 $\Lambda_{\text{bdy}}$  は結晶の大きさ  $D_{\text{grain}}$  によって規格化した。この図から、いずれの  $t$  の場合  $\Lambda_{\text{bdy}}$  は  $N_{\text{grain}}=200$  程度で十分に収束していることが分かる。その他の  $p$  の場合も同様に  $N_{\text{grain}}=200$  程度で十分に収束したが、 $p=0.7$  以上かつ  $t$  が大きい場合は収束しなかったため  $p=0.7$  以上は  $N=1000$  の値を採用した。なお、 $p=0.0$  かつ  $t=1.0$  の場合、界面が一切存在しない場合と同様になり  $\Lambda_{\text{bdy}}$  は自明的に無限となるので、シミュレーションは行わなかった。以上によって得られた  $\Lambda_{\text{bdy}}$  を図 6.4 に  $t$  およ

び  $p$  依存の形で等高線として表した. なお, 図 6.3 において  $\Lambda_{\text{bdy}}$  は立方体の大きさ  $D_{\text{grain}}$  によって規格化し,  $\Lambda_{\text{bdy}}/D_{\text{grain}} < 5$  まで表記した. この図から,  $t$  の方が  $p$  に比べ平均自由行程に対して支配的であることがわかる.

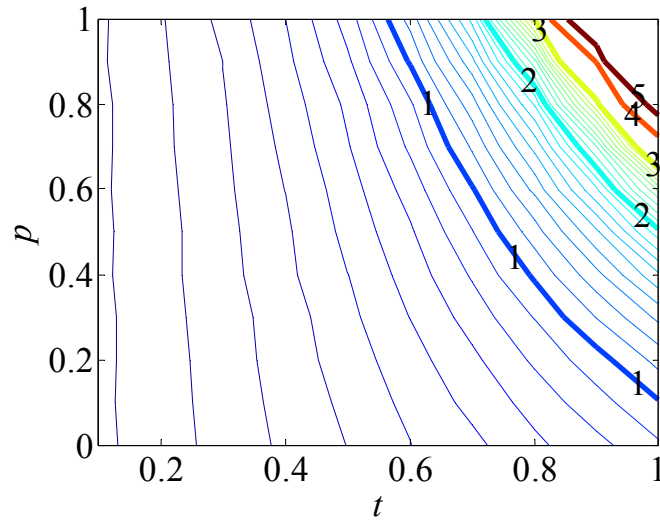


Fig. 6.4  $\Lambda_{\text{bdy}}$  in simple cubic polycrystalline structures calculated by ray tracing simulations.  $\Lambda_{\text{bdy}}$  is normalized by  $D_{\text{ave}}$ . Boundary transmission probability  $t$  and specularity  $p$  is changed from 0 to 1.

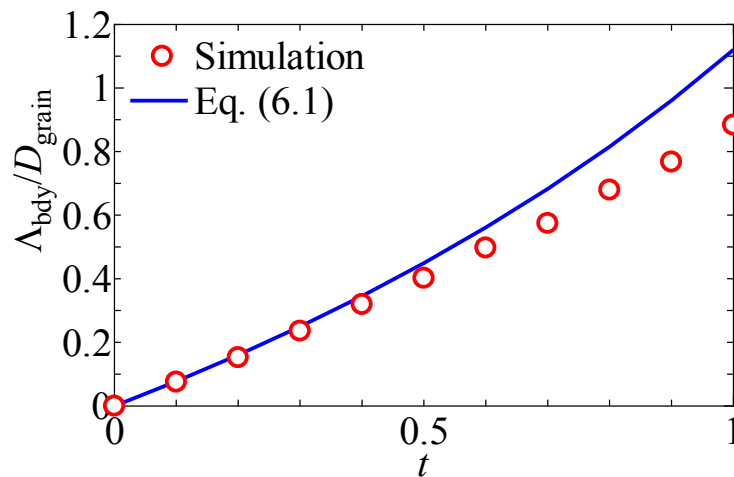


Fig. 6.5  $\Lambda_{\text{bdy}}$  in simple cubic polycrystalline structures with specularity  $p = 0.0$  calculated by ray tracing simulations and theoretical solution shown in Eq. (6.1).

また、図 6.5 に  $p=0.0$  の場合の計算した  $\Lambda_{\text{bdy}}$  と式(6.1)の  $t$  依存性を示す. この図から、 $t$  が大きくなるにつれ両者の差も大きくなっていき、 $t=1.0$  となった時に最大となることがわかる. この違いは、単純立方構造を構成する超格子構造方向の界面によって方向が変えられ、それによりナノワイヤ方向の界面における散乱も促進された効果であると考えられる. すなわち、ナノワイヤにおける  $\Lambda_{\text{bdy}}$  自体が Matthiesen's rule によって単純立方構造に取り入れるべきものではないということである.

## 6.3. ボロノイ図を利用した複雑な構造

### 6.3.1. 構造の作成

電子顕微鏡の観察によると、実際に熱電変換材料として作成されるナノ構造の多結晶体は図 6.2 の単純立方構造のように単一的な粒径や形状をしておらず、より複雑な構造をしている<sup>17, 93, 123, 124</sup>. また、その粒径分布は式(6.2)に示す対数正規分布をしていることが知られる<sup>123</sup>.

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\ln}x} e^{-\frac{(\ln x)^2}{2\sigma_{\ln}^2}}. \quad (6.2)$$

ここで、対数正規分布は  $\sigma_{\ln}$  が大きくなるにつれ分布が広がる特徴を持つ. 以下の図 6.6 にその例を示す. こうした実際の多結晶体のような複雑な形状かつ非一様な粒径分布を再現するため、本研究ではボロノイ(Voronoi)図を用いた. 一般にボロノイ図とは空間中にランダムに配置した母点同士の垂直二等分面によって構成される. ただし、母点をランダムに配置する場合、図 6.6 に示すように粒径分布は現実の多結晶体にみられる分布である対数正規分布とかけ離れてしまう. なお、ここでの粒径はそれぞれの粒の体積の三乗根として定義し、その平均値で割り規格化した後、式(6.2)の対数正規分布の平均粒径  $\exp(\sigma_{\ln}^2+0.5)$  でさらに規格化した値である.

そこで、分布を理想的なものにするために遺伝的アルゴリズムを用い矯正した. この手法は Suzudo ら<sup>125</sup>により報告されたもので、遺伝的アルゴリズムを用いない通常の方法<sup>126</sup>に比べ並列効率が良い特徴を持つ. 以下にその概要を示す. まず立方体の中に  $N_{\text{point}}$  個の母点がランダムに分布したアンサンブルを  $N_{\text{ens}}$  個つくる. それぞれのアンサンブル

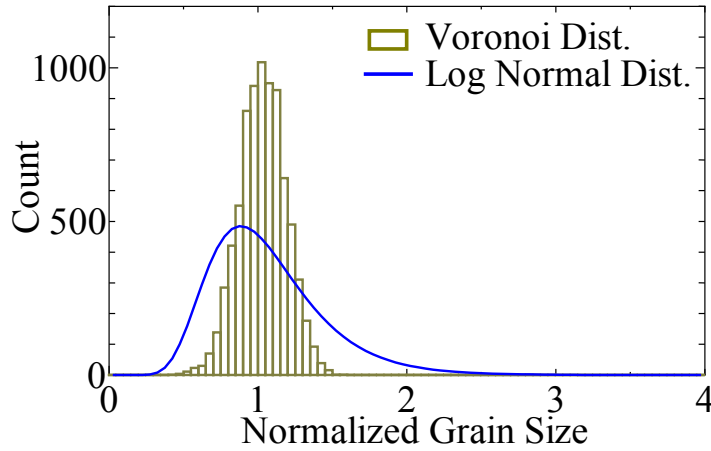


Fig. 6.6 Grain-size distribution of Voronoi diagram from randomly distributed center points and log normal distribution with  $\sigma_{\ln} = 0.15, 0.25, 0.35$ .

の粒径分布を求め、以下に示す評価関数  $W$  を求める。

$$W^2 = \frac{1}{N_{\text{bin}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{bin}}} [P_r(d_i) - P(d_i)]^2. \quad (6.3)$$

ここで、 $P_r$  は目的とする粒径分布でここでは式(6.2)の対数正規分布で、 $P$  はボロノイ図によって作られる粒径分布である。粒径分布は 0~4 までの粒径を  $N_{\text{bin}}=80$  に分割し  $d$  として離散化して表される。粒径分布はこの  $W$  が小さいものほど目的とする粒径分布に等しくなる。したがって、次の世代にはこのうち上位  $N_{\text{elite}}$  個のアンサンブルを採用する。残りの  $N_{\text{ens}} - N_{\text{elite}}$  個のアンサンブルは、 $W$  の大きさに応じた確率で選び、変異の操作を行う。それらの点に対して、任意の  $P_{\text{mutation}}$  の割合の点に対して、点をシフトさせるか新たに異なる座標にランダムに置きなおすかという 2 つの操作のどちらか行う。ここでシフト幅を立方体の 1 辺の長さを 1 とした時  $M_{\text{shift}}$ 、シフトを起こす確率を  $M_{\text{ratio}}$  とする。こうして生まれた  $N_{\text{elite}}$  個のアンサンブルを次の世代として残す。これらに対しまた評価関数を求め、新たな世代の発生を繰り返していく。ここである程度評価関数が小さくなるとより細かな操作が必要となる。そのため、全体のステップ数  $S_{\text{all}}$  の内決められたステップ数  $S_{\text{change}}$  が過ぎた後、 $P_{\text{mutation}}$ 、 $M_{\text{shift}}$  の値を小さくする。ここで、計算負荷の都合上、 $N_{\text{point}}=8000$  とした。また、その他のパラメータについては、先行研究と同様に  $S_{\text{all}}=10000$ 、 $N_{\text{ens}}=32$ 、 $N_{\text{elite}}=4$ 、 $P_{\text{mutation}}=0.1$ 、 $M_{\text{shift}}=0.1$ 、 $M_{\text{ratio}}=0.5$  とし、 $S_{\text{change}}=500$  の

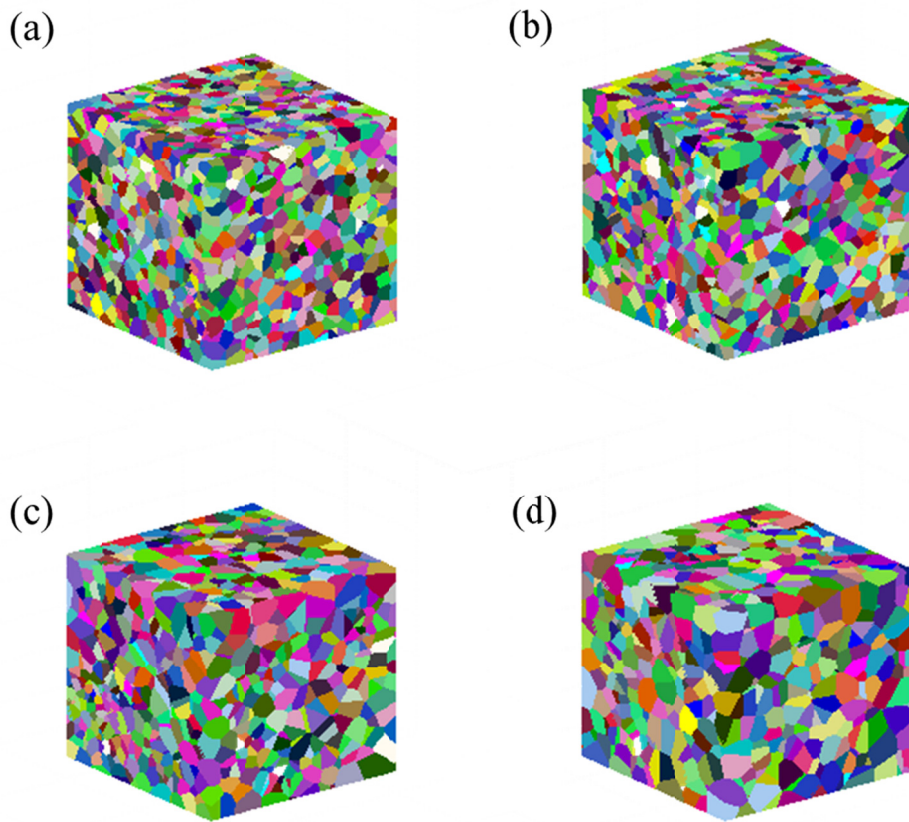


Fig. 6.7 Morphology of Voronoi diagram from (a) randomly distributed center points and modified distributed center points to log normal distribution with (b)  $\sigma_{\ln}=0.15$ , (c)  $\sigma_{\ln}=0.25$ , (d)  $\sigma_{\ln}=0.35$ , by genetic algorithm.

後は、 $P_{\text{mutation}}=0.001$ ,  $M_{\text{shift}}=0.01$  とした<sup>125</sup>。これにより、 $W^2$ が  $2 \times 10^{-3}$  以下となるまで粒径分布の最適化を行った。

以上のようにして構築した構造を図 6.7 に、またその粒径分布を図 6.8 にそれぞれ示す。このように、上記の手法を用いることで目的とする粒径分布を持ったボロノイ図が得られる。 $\sigma_{\ln}=0.15\sim 0.35$  の 3 つの場合が得られたが、 $\sigma_{\ln}$  が 0.4 以上の場合は評価関数が大きくなり分布が目的のものと一致しなかった。これは、 $\sigma_{\ln}$  が大きくなるにつれ分布が広がることからランダムな操作によって目的の粒径へと向かう確率が減っていくからと考える。また、計算負荷の都合上、立方体内に含まれる母点の数は制限される。本論文では立方体内に含まれる母点の数は 8000 点とした。

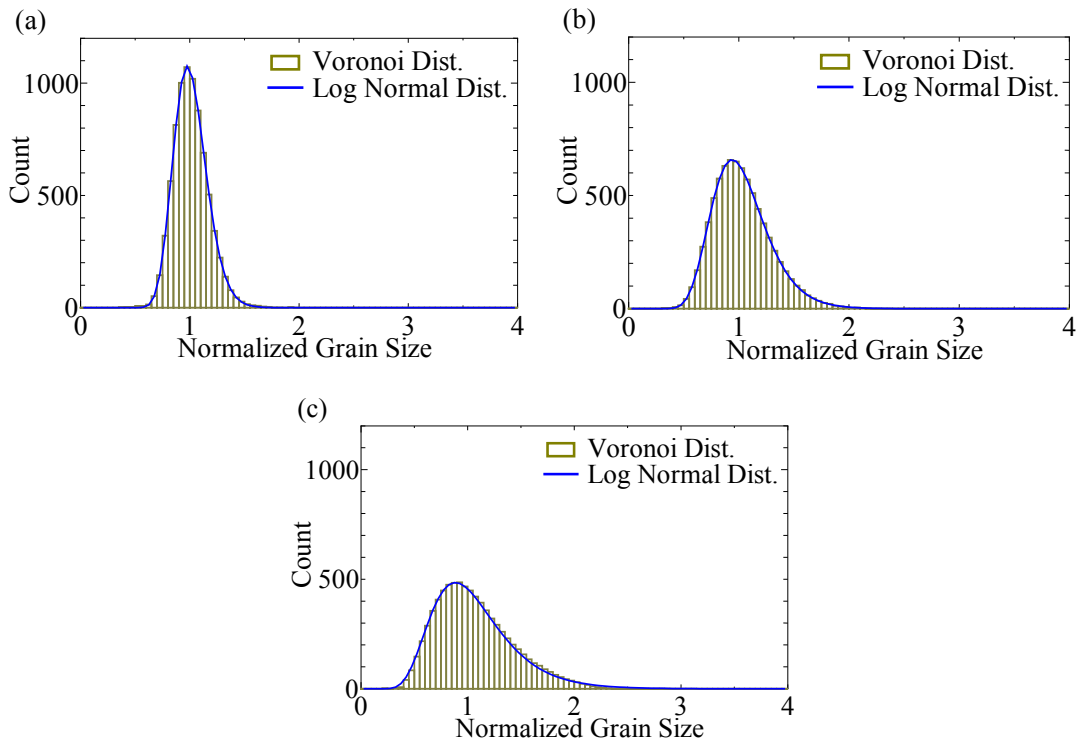


Fig. 6.8 Grain-size distribution of Voronoi diagram. The diagrams are constructed from modified distributed seed points to fit log normal distribution with (a)  $\sigma_{\ln} = 0.15$ , (b)  $\sigma_{\ln} = 0.25$ , (c)  $\sigma_{\ln} = 0.35$ . The log normal distributions [Eq. 6.2] are also shown.

### 6.3.2. ボロノイ図を用いた構造における平均自由行程

上述のようにボロノイ図および遺伝的アルゴリズムを用いて作った複雑な構造においてレイトレーシング法を行い、 $\Lambda_{\text{bdy}}$ を求めた。なお、実際の構造においては $p=0$ となる場合が多いと知られていることから、 $p=0$ に固定した<sup>103</sup>。ただし、上記の図6.3に示す単純立方構造のようにレイトレーシング法を用いた $\Lambda_{\text{bdy}}$ の計算にはサイズ依存性があることから、母点の数が8000点までに限られる本シミュレーションでは十分に収束しないと考えられる。そこで、単純立方構造におけるサイズ依存性を参照にし、 $\Lambda_{\text{bdy}}$ の補正を行った。母点の数が8000点の場合は単純立方構造における $N_{\text{grain}}=20$ の場合に相当することから、 $N_{\text{grain}}=20$ の場合に得られる平均自由行程 $\Lambda_{20}$ と収束後の平均自由行程 $\Lambda_{\text{cnv}}$ を用いて $\Lambda_{\text{cnv}}/\Lambda_{20}$ を補正值とした。以下の図6.9に透過確率 $t$ に依存する $\Lambda_{\text{cnv}}/\Lambda_{20}$ を示す。一次関数によりフィッティングすることで、補正值 $M$ は



$$M = 0.1t + 0.95, \quad (6.4)$$

となった. この式(6.4)を用いて  $\Lambda_{\text{bdy}}$  を補正する.

それぞれの平均粒径で無次元化し, また式(6.4)により補正を行った  $\Lambda_{\text{bdy}}$  のシミュレーション結果を図 6.10 に示す. なお, 図中の Voronoi は空間中にランダムに母点を配置した場合である. このように, 分布が広がりを持つにつれ均一な粒径を持つ場合に比べ

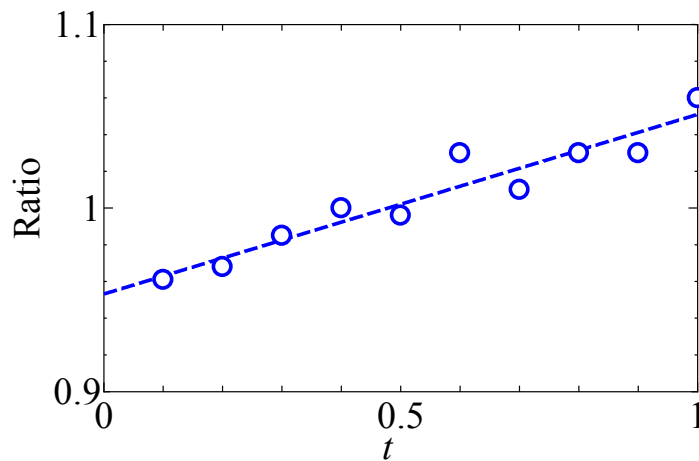


Fig. 6.9 The ratio of the mean free path in simple cubic structures with the length  $N_{\text{grain}}=200$  ( $\Lambda_{\text{cnv}}$ ) and converged  $N_{\text{grain}}=20$  ( $\Lambda_{20}$ ). The ratio is also fitted by linear function and it results in Eq. (6.4).

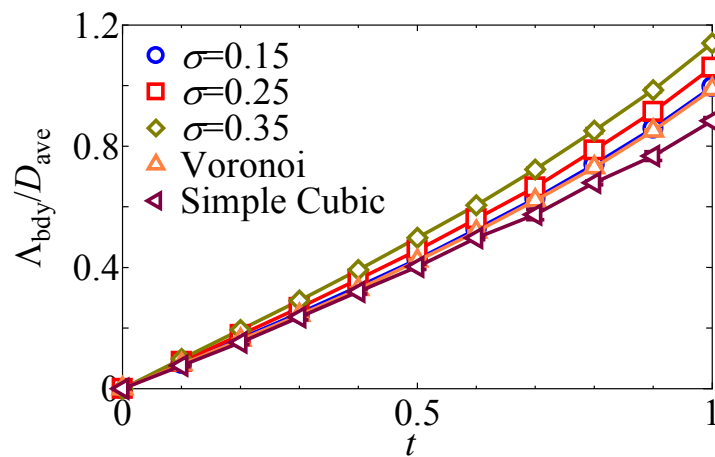


Fig. 6.10 Boundary-transmission probability dependence on mean free path with various grain-size distribution structures.

$\Lambda_{\text{bdy}}$  は大きくなっていき,  $\Lambda_{\text{bdy}}$  は 1.2~1.3 倍程度になった. この理由は以下のように説明が可能である. まず, 粒径分布が広がることにより, より大きな結晶が現れるようになる. そうした大きな結晶は占有体積が大きくフォノンが確率的により長く滞在する. その結果, 大きな結晶においてはフォノンが散乱する界面の数が少ないため, 平均自由行程が長くなる.

## 6.4. 実効的な平均自由行程の計算

上述のように多結晶構造における  $\Lambda_{\text{bdy}}$  の計算が可能となったが, 一方で熱伝導率の評価のためには  $\Lambda_{\text{eff}}$  を得なければならない.  $\Lambda_{\text{eff}}$  は Matthiessen's rule によって  $\Lambda_{\text{eff}}^{-1} = \Lambda_{\text{bulk}}^{-1} + \Lambda_{\text{bdy}}^{-1}$  と求められるが, 一方で式(2.40)のようにレイトレーシング法により有限の  $\Lambda_{\text{bulk}}$  を入力することで直接  $\Lambda_{\text{eff}}$  を得ることが可能である. 前者は経験的に異なる散乱頻度を組み合わせている一方で, 後者はナノ構造内でより厳密に両散乱現象を取り入れている. ただし, 後者は入力として  $\Lambda_{\text{bulk}}$  を必要とするため  $\Lambda_{\text{eff}}$  を得るために  $\Lambda_{\text{bulk}}$  の値を逐次変えて計算しなければならない, 前者と後者が一致するのであれば前者による方法が簡易的であるため有力である.

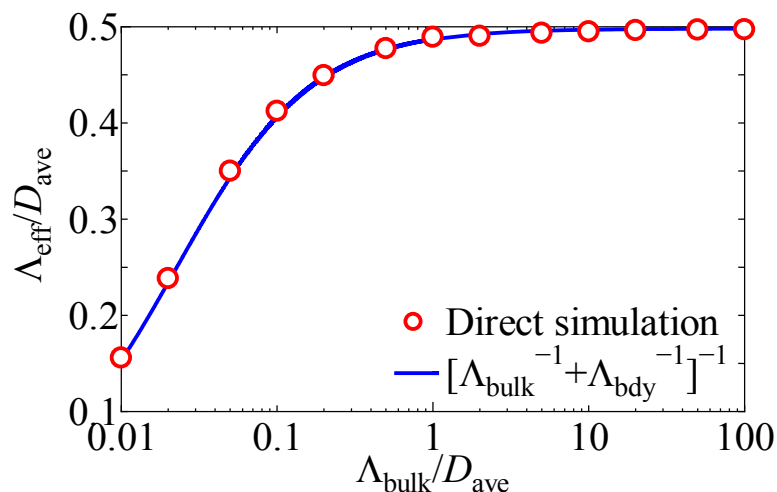


Fig. 6.11  $\Lambda_{\text{eff}}$  in a polycrystalline structure with  $\sigma=0.35$  and  $t=0.5$  calculated by ray tracing simulations and Matthiessen's rule,  $\Lambda_{\text{eff}}^{-1} = \Lambda_{\text{bulk}}^{-1} + \Lambda_{\text{bdy}}^{-1}$ .

そこで両者の一致を確認するため、レイトレーシング法によって  $\Lambda_{\text{bdy}}$  を有限の値として  $\Lambda_{\text{eff}}$  を求め、Matthiessen's rule と比較した。なお、構造として  $\sigma=0.35$ ,  $t=0.5$  とし、 $\Lambda_{\text{bulk}}/D_{\text{ave}}$  を 0.01 から 100 にしてシミュレーションを行った。その結果、図 6.11 に示すように  $\Lambda_{\text{bdy}}/D_{\text{ave}}$  の値に関わらず、両者は一致した。したがって、Matthiessen's rule は単純である一方でより厳密なレイトレーシング法の結果を再現することがわかった。この両者の一致の原因は、フォノン-フォノン散乱は空間中に一様に発生するが、フォノン-界面散乱も多結晶構造の場合はほぼ空間に一様に発生するため 2 種類の散乱の結果に相関がなくなり、Matthiessen's rule がよく機能した結果であると考えられる。

## 6.5. 熱伝導率への影響

### 6.5.1. 周波数に依存した界面透過確率の導出

前節では、構造および粒径分布の違いにより  $\Lambda_{\text{bdy}}$  に差があることを示した。本節ではこれらの  $\Lambda_{\text{bdy}}$  の差が熱伝導率にどの程度影響するのかシリコンを例に考察する。熱伝導率は式(2.41)から求められる。さらに、式(2.41)中の実効的な平均自由行程  $\Lambda_{\text{eff}}$  は式(2.36)よりバルクの物質の平均自由行程を  $\Lambda_{\text{bulk}}$ 、構造に由来する平均自由行程を  $\Lambda_{\text{bdy}}$  によって表される。ここで、式(2.41)中の比熱  $C$ 、群速度  $v$  および式(2.36)中のバルクの平均自由行程  $\Lambda_{\text{bulk}}$  は 3 章と同様に第一原理計算による原子間力定数に基づく格子動力学法および非調和格子動力学法<sup>55,57</sup>によって求めた。なお、 $\Lambda_{\text{bulk}}=v\tau$  であり、 $\tau$  は緩和時間を表す。一方で  $\Lambda_{\text{bdy}}$  については前節で求めた界面透過確率に依存するものを用いるが、式(2.41)よりモード依存の形が必要となる。

そこでモードに依存した界面透過確率を得ることで、両者をつなぎ合わせる。フォノンの界面透過確率に関しては古くは Acoustic Mismatch model<sup>31</sup> や Diffusive Mismatch Model<sup>127</sup> が提案されているが、それらのモデルはそれぞれ低温における滑らかな界面と高温における粗い界面を基にしており、不完全である。また、一方で数値計算では分子動力学法<sup>33</sup>や格子動力学法<sup>34</sup>、グリーン関数法<sup>28</sup>を応用して求める方法が知られている。しかし、それらは特定の構造の界面に対する各論に限定され、また限られたモードについての情報しか得られない。一方で、近年では周波数に依存する透過確率を低温における多結晶構造の熱伝導率の温度依存性から導かれた<sup>123, 128</sup>。この理論は簡易的なもので

あり、必ずしも現実を完全に再現するものではないが概ね再現すると考えられ、それによると、透過確率は以下の式(6.5)のように表される。

$$t(\omega) = \frac{1}{\gamma\omega/\omega_{\max} + 1} \quad (6.5)$$

ここで、 $\gamma$ はフィッティングパラメータで、 $\omega$ は周波数、 $\omega_{\max}$ は最大周波数である。以下の図 6.12 に式(6.5)の例を示す。このように、式(6.5)は周波数が0のとき完全にフォノン透過し、周波数の増加につれ単調減少する関数であり、過去の分子動力学法等の計算とその傾向は一致する<sup>129</sup>。なお、フィッティングパラメータに関しては多結晶構造の熱伝導率やあるいはその界面熱コンダクタンスに合うように決定される。なお、界面熱コンダクタンス  $K$  は以下の式(6.6), (6.7), (6.8)のように表せる<sup>35, 43, 130</sup>。

$$K = \frac{\sigma}{1 - \sigma/\sigma_a} \quad (6.6)$$

ただし、

$$\sigma = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}, s} \hbar\omega \frac{\partial f^0}{\partial T} v_x t, \quad (6.7)$$

$$\sigma_a = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}, s} \hbar\omega \frac{\partial f^0}{\partial T} v_x, \quad (6.8)$$

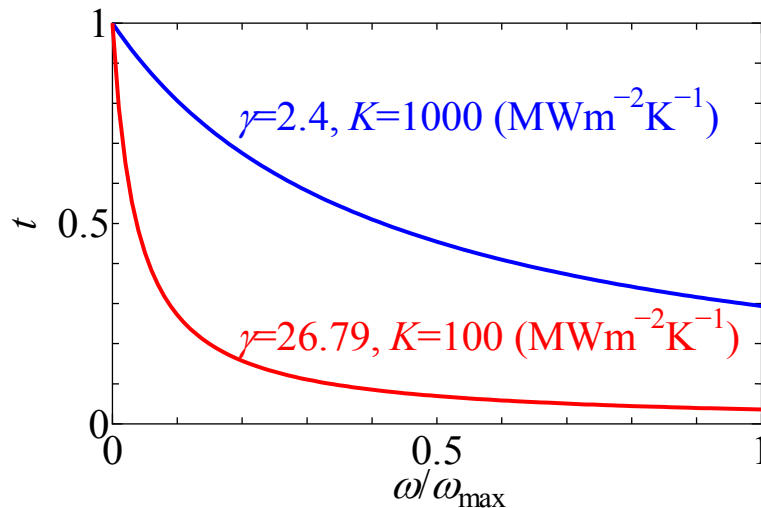


Fig. 6.12 The proposed frequency-dependence boundary transmission probability for phonons, expressed in Eq. (6.5). For thermal boundary conductance  $K=1000$  and  $100 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ,  $\gamma$  is 2.4 and 26.8, respectively.

である. 一方でサーモリフレクタンス法の測定によるとシリコン同士の界面熱コンダクタンスは  $100\sim 1000\text{MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$  と見積もられることから<sup>131</sup>, これらの式に  $512\times 512\times 512$  の波数メッシュで求めたフォノン輸送特性を代入し, 界面熱コンダクタンスが 100, および  $1000\text{MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$  となる場合の  $\gamma$  を求めた. その結果,  $K=100\text{MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$  のとき  $\gamma=26.8$ ,  $K=1000\text{MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$  のとき  $\gamma=2.4$  となった.

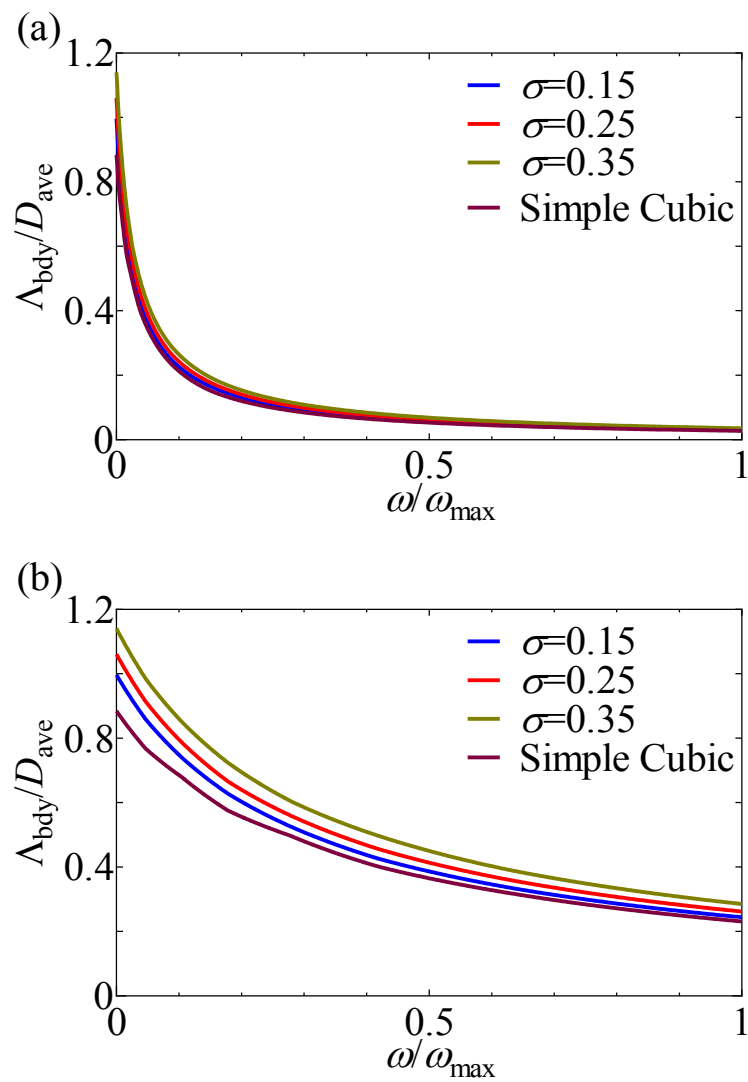


Fig. 6.13 Frequency dependence of mean free path  $\Lambda_{\text{bdy}}$  with the simple and complex structures with various grain-size distributions. Thermal boundary conductance  $K$  is set to be (a)  $100\text{MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$  and (b)  $1000\text{MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ .

### 6.5.2. 熱伝導率への影響

以上の周波数に依存する界面透過確率およびレイトレーシング法で求めた界面透過確率に依存する  $\Lambda_{\text{bdy}}$  から、各々の周波数に対する  $\Lambda_{\text{bdy}}$  を求めた。図 6.13 にその結果を示す。なお、図 6.10 に示すレイトレーシング法によって求めた  $\Lambda_{\text{bdy}}$  は界面透過確率  $t$  に対して離散的であることから、中間の  $t$  における  $\Lambda_{\text{bdy}}$  については線形補間によって求めた。さらに、このようにして得た平均自由行程およびフォノン輸送特性を用いて式

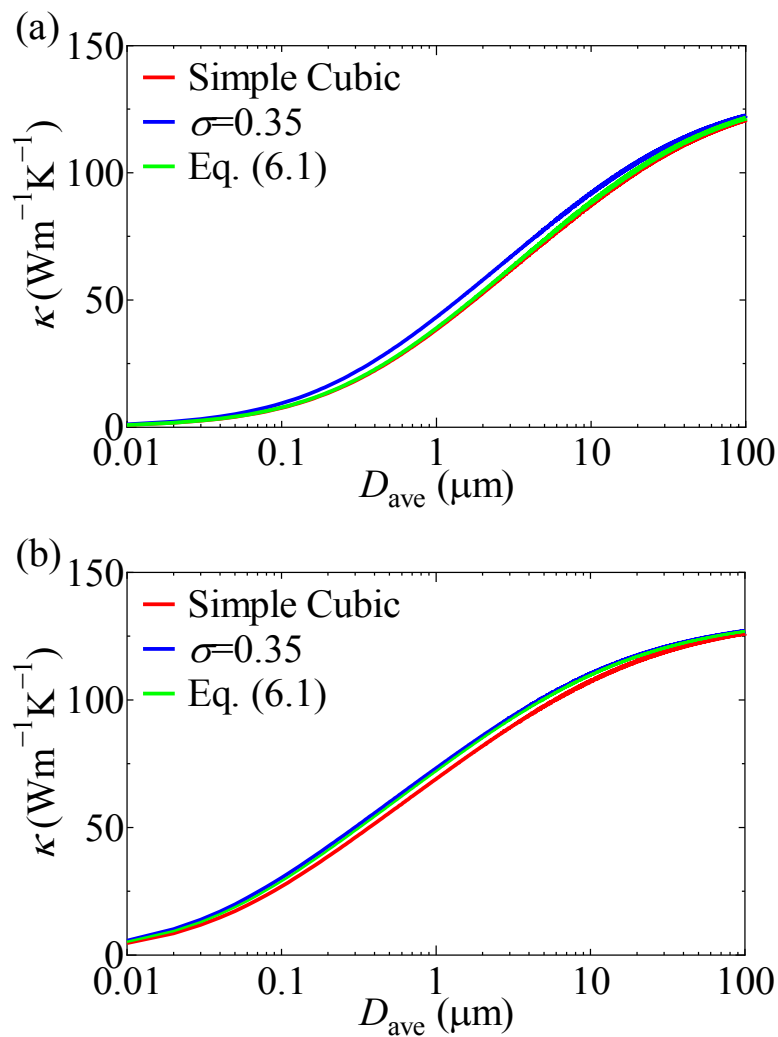


Fig. 6.14 Average Grainsize-dependence on mean free path with various grain-size distribution structures with thermal boundary conductance (a)  $100 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$  and (b)  $1000 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ .

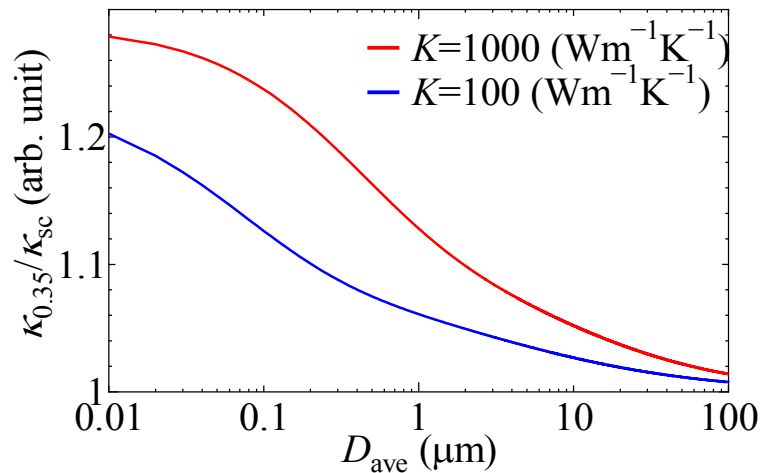


Fig. 6.15 The ratio of the thermal conductivity between in case of simple cubic and  $\sigma=0.35$ , calculated with the data shown in Fig. 6.14.

(2.36)および式(2.41)から多結晶構造における熱伝導率を求めた結果を図 6.14 に示す。また、そのうち単純立方構造と  $\sigma=0.35$  の場合のポロノイ図の熱伝導率の比を図 6.15 に示す。図 6.10 のように各構造において平均自由行程の違いは大きかったが、これらの図からこれらの平均自由行程が熱伝導率へ与える影響は大きくなかった。このことから、少なくとも本論文で行った範囲の粒径分布の広がり  $\sigma=0.35$  程度まで多結晶構造のもととなる粒を粉砕あるいは成長させれば、分布の広がりについてはさらなる最適化を必要としないことを示した。同時に、この結果から、熱伝導率を見積もるうえでは複雑な形状および粒径分布の広がりやを考慮することなく、単純立方構造の値によって議論が可能であることを示した。また、図 6.15 により、粒径が小さい場合には熱伝導率の比は大きい一方で、粒径が大きくなるにつれフォノン同士の散乱が支配的になり界面散乱が露わでなくなり、熱伝導率の比は 1 に収束していくことが確認できる。

## 6.6. 本章のまとめ

レイトレーシング法によるシミュレーションを用い、多結晶構造におけるフォノンの実効的な平均自由行程の計算を行った。単純立方構造をした多結晶体においては、界面

散乱に由来するフォノンの平均自由行程は理論解に比べより厳密なレイトレーシング法によって求めたものと平均自由行程に差があることが分かった。また、Voronoi 図を用いてより複雑な形状を構築し、複雑な多結晶体でのシミュレーションを行った。これにより、粒径分布の広がりに伴い、平均自由行程は長くなっていくことを定量的に示した。これは分布が広がることにより生じる大きな結晶は占有体積が大きいいため確率的にフォノンがより長く滞在し、そうした結晶はフォノンが散乱する界面の数が少ないからと考える。一方でシリコン結晶の熱伝導率を求めた平均自由行程を基にして計算したところ、これらの平均自由行程が熱伝導率へ与える影響は大きくなかった。このことから、構造を実際に作る際に粒径分布を究極的に制御する必要がないこと、また熱伝導率を見積もる際に複雑な形状および粒径分布の広がりを考慮することなく、単純立方構造によって近似できることを示した。



## 7. まとめ

### 7.1. 各章の結論

第 4 章では Fishbone 型のシリコンナノワイヤにおいて報告された熱伝導率の理論的な裏付けと、その最適な構造を提言することでさらなる熱伝導率化への貢献を目的とし、モンテカルロ法を用いることでボルツマン輸送方程式を解き、熱伝導率を得た。サーモリフレクタンス法により測定された値との比較により、Fishbone 型のシリコンナノワイヤにおける熱伝導率の低下はボルツマン輸送の描像により再現できることを確認した。また、熱伝導率の低下は構造に側面のフィン構造によってフォノンの後方散乱が起きた結果であることを明らかにした。さらに、熱伝導率の低下にはフォノンの通るパスの大きさとフィン構造によるフォノン散乱効果の促進の 2 つの要因が作用するため、Fishbone 型のシリコンナノワイヤの熱伝導率は構造の長さによって極値を持つことを明らかにした。

第 5 章ではモンテカルロ法によって、ナノ結晶が埋め込まれた鉛テルルの熱伝導率を計算した。シミュレーションによりナノ結晶のランダム分布性は影響がないことを明らかにした。また、フォノンを通さない最大熱抵抗をもたらす界面の仮定の下、300 K では実験とシミュレーションの両者は一致を示し、このことから実験の界面はフォノンを効率よく阻害していることがわかった。さらに格子熱伝導率の周波数依存性を計算した結果、ナノ結晶によって高周波は比較的減衰されていないことが分かった。さらなる低減のためのナノ結晶系と合金系の組み合わせの効果の有効性を定量的に示し、 $0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ほどのさらなる低減が可能であることを示した。

第 6 章ではレイトレーシング法を用いて多結晶構造内におけるフォノンの実効的な平均自由行程を求めた。単純立方構造をした多結晶体においては、界面散乱に由来するフォノンの平均自由行程は理論解に比べより厳密なレイトレーシング法によって求めたものと平均自由行程に差があることが分かり、したがって厳密な値のためには数値計算が必要であることを示した。また、Voronoi 図を用いて単純立方構造に比べ複雑な形状を構築した。この時、遺伝的アルゴリズムを利用することにより、粒径分布を現実

観察されているである対数正規分布へ補正した。以上のようにして構築した複雑な多結晶でのフォノン輸送シミュレーションを行うことで、粒径分布の広がりに伴い平均自由行程は長くなっていくことを定量的に示した。この理由として、粒径分布が広がることにより比較的大きな結晶が存在するようになり、そうした結晶は占有体積が大きいいため確率的にフォノンがより多く滞在し、一方でフォノンが散乱する体積当たりの界面の数が少ないからであると考えた。一方でシリコン結晶の熱伝導率をレイトレーシング法により求めた平均自由行程を基にして計算したところ、これらの平均自由行程の差が熱伝導率へ与える影響は大きくなかった。このため、多結晶構造における熱伝導率の見積もりの際には、より簡易的な構造である単結晶構造が近似として有効であるということを示した。

## 7.2. 全体の結論

既存のモンテカルロ法によるボルツマン輸送方程式の解法に、第一原理計算に基づいたフォノン輸送特性をインプットとして用いた。これによって、従来の経験的なフォノン輸送特性を用いたものに比べより厳密なシミュレーションを実現した。またこれまで行われなかったナノ構造化熱電材料内のフォノン輸送を解析し、構造の最適化や熱伝導率の理論的な限界を提案した。また、レイトレーシング法を用いてナノ構造内の実効的な平均自由行程を計算する方法を確立した。この手法は本論文では多結晶体にのみ適用したが、任意の構造に対して適用可能である。

上述の技術的な発展を実現したことにより材料の設計指針となる研究成果を得た。具体的には、ナノ構造化された熱電変換材料における熱伝導率の予測と最適化に貢献した。また今後、ナノテクノロジーを始めとした技術の発展により、熱電変換の分野であるかを問わず、様々な材料、およびナノ構造がデバイスに応用されていき、フォノンの輸送問題の解決のためが必要となる場面が現れると考えられる。そのため、第一原理計算に基づくフォノン輸送特性を入力とした輸送シミュレーションを実現したこと、および、より簡易なナノ構造中でのフォノン輸送すなわち熱輸送のシミュレーション方法を構築したことは、今後のデバイスの設計に向けて有用である。

上述のように、フォノンの輸送問題を解くことでナノ構造における熱伝導現象を解析する手法は今後も多様な材料および構造に対して適用されることが期待されるが、より厳密かつ応用性の高い熱伝導率計算を実現するためには様々な課題が残っている。例えば対称性の低い材料については膨大な数の原子を扱わなければならないため、計算負荷が大きくなる。その場合、現在の第一原理計算を基にした方法でフォノン輸送物性を求めることは困難であるため、より簡易的な計算方法の開発が必要とされる。また、フォノンの界面透過確率は有効な測定方法がこれまで提案されていないため、数値計算による正確な界面透過確率の導出方法が望まれる。特に、界面構造は製作条件などにより個々に異なるため、統合的な知見が必要となる。また、例えばシリコンにおけるホウ素やリン等といったドーパントによってフォノンの輸送特性がどのように変化するかはこれまで厳密には求められていないため、より厳密な熱伝導率計算の実現のためにはこれらの知見も期待される。

## 付録 A 格子動力学法と非調和格子動力学法

以下にフォノン輸送特性を導出する際に用いる手法である格子動力学(Lattice Dynamic, LD)法と非調和格子動力学(Anharmonic Lattice Dynamic, ALD)法について解説する<sup>2</sup>。両方法とも結晶中の原子間ポテンシャルによって生まれる振動モードを解析する手法で、前者は存在する振動モードを、後者は振動モード間の遷移確率を導くことができる。これらの手法で以下の式(A.1)のような原子間ポテンシャルをテイラー展開したものが必要となる。

$$V = \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \Psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_i^\alpha u_j^\beta u_k^\gamma + \dots \quad (\text{A.1})$$

ここで、 $i, j$  は原子を指定し、 $\alpha, \beta, \gamma$  は  $x, y, z$  の方向を表す。また、 $u$  は原子の変位で、 $\Phi$  と  $\Psi$  はそれぞれ調和原子間力定数と、3次の非調和原子間力定数である。

上記の式(A.1)のうち、LD法では2次の効果のみを考慮することにより、バネマス系として扱い運動方程式を構築する。結晶の並進対称性を考慮すると1つの基本単位胞内の原子のみを対象として運動方程式を構築すれば十分である。これにより、結晶の運動方程式は以下の式(A.2)のように固有値問題に帰結する。

$$\omega^2 \mathbf{e} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{e}. \quad (\text{A.2})$$

式(A.2)中の  $\mathbf{D}$  はダイナミカルマトリックス、 $\mathbf{e}$  は偏向ベクトルである。ダイナミカルマトリックスは運動方程式により決定するため、原子の質量、原子間力定数、また結晶の座標に依存する。式(A.2)の固有値問題を解くことで、固有値である角周波数  $\omega$  と固有ベクトルである偏向ベクトル  $\mathbf{e}$  を求められる。これにより、波数と周波数の関係であるフォノン分散関係が得られる。

一方、ALD法ではフェルミの黄金律を用いてモード間の遷移確率を求めることで、緩和時間の計算が可能である。計算のためにはLD法によって求めた周波数や偏向ベクトル、および3次の非調和原子間力定数を必要とする。これによると、緩和時間  $\tau$  はモード  $\mathbf{k}S\omega$  が他のモード  $\mathbf{k}_1S_1\omega_1$  と  $\mathbf{k}_2S_2\omega_2$  に遷移する確率の総和によって求められ、式(A.3)のようになる。

$$\begin{aligned} \tau^{-1}(\mathbf{k}s, \omega) = & \frac{\pi\hbar}{16N_k} \sum_{\mathbf{k}_1s_1, \mathbf{k}_2s_2} \frac{|V_3(\mathbf{k}s, \mathbf{k}_1s_1, \mathbf{k}_2s_2)|^2}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}s} \omega_{\mathbf{k}_1s_1} \omega_{\mathbf{k}_2s_2}}} \left[ \{1 + f_0(\mathbf{k}_1s_1) + f_0(\mathbf{k}_2s_2)\} \delta(\omega_{\mathbf{k}s} - \omega_{\mathbf{k}_1s_1} - \omega_{\mathbf{k}_2s_2}) \right. \\ & \left. + \{f_0(\mathbf{k}_1s_1) - f_0(\mathbf{k}_2s_2)\} \{ \delta(\omega_{\mathbf{k}s} + \omega_{\mathbf{k}_1s_1} - \omega_{\mathbf{k}_2s_2}) - \delta(\omega_{\mathbf{k}s} - \omega_{\mathbf{k}_1s_1} + \omega_{\mathbf{k}_2s_2}) \} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

ここで,

$$V_3 = \sum_{\eta, \eta_1, \eta_2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \Psi_{\eta, \eta_1, \eta_2}^{\alpha\beta\gamma} \cdot \frac{\exp(i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_{l_1} + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_{l_2})) e_{\mathbf{k}s}^\alpha e_{\mathbf{k}_1s_1}^\beta e_{\mathbf{k}_2s_2}^\gamma}{\sqrt{M_\eta M_{\eta_1} M_{\eta_2}}} \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{G}), \quad (\text{A.4})$$

である. 式(A.2)および(A.3)中の  $N_k$  は第一ブリルアンゾーン内の全ての逆格子点の数,  $f_0$  はボースアインシュタイン分布,  $M$  は原子の質量,  $\mathbf{r}$  は座標,  $\mathbf{G}$  は逆格子ベクトルである.

## 付録 B フォノンの進行方向の決定方法

フォノン-フォノン散乱およびフォノン-界面散乱の後，フォノンの進行方向は新たなものになる．前者の場合，進行方向は必ず等方的にランダムに決定する．また後者も界面での反射が鏡面的な場合は入射角を記憶して新たな進行方向が決定するが，拡散的な場合はランダムとなる．また，新たにフォノンが壁面からふく射される場合も，フォノン-界面散乱の際と同様にその進行方向はランダムに決定する．これらのフォノンの進行方向の  $x$ ,  $y$ ,  $z$  成分  $P^x$ ,  $P^y$ ,  $P^z$  は図 B.1 に示す球座標系における 2 つの偏角  $\theta$  と  $\varphi$  を用いて表せられる．すなわち，新たな進行方向は

$$P^x = \sin\theta\cos\varphi, \quad (\text{B.1})$$

$$P^y = \sin\theta\sin\varphi, \quad (\text{B.2})$$

$$P^z = \cos\theta, \quad (\text{B.3})$$

となる．上記の 2 種類の散乱の際に  $\theta$  と  $\varphi$  の 2 つの角度はランダムに選択されるべきであるが，それぞれ単位面積を考慮すると選択の確率に重みが生じる．一般に変数  $x$  が  $a$  から  $b$  の間の値  $x'$  を重み  $f(x')$  の確率でとる場合について，0 から 1 の間を均等な確率でとる乱数  $R$  を用いて  $x'$  が選択可能である．このとき，積分範囲を考慮した規格化により，次の式(B.4)によって  $x'$  は表される．

$$\int_a^{x'} f(x) dx = R \int_a^b f(x) dx, \quad (\text{B.4})$$

式(B.4)を用いることで，2 つの角度の決定が可能となる．フォノン-フォノン散乱の際の新たな進行方向  $P^x_{\text{free}}$ ,  $P^y_{\text{free}}$ ,  $P^z_{\text{free}}$  は全方向に完全にランダムに決定される．図 B.1 より単位面積は  $\sin\theta d\theta d\varphi$  となるため， $\varphi$  には重みがない一方で  $\theta$  は  $\sin\theta$  の重みで決定する． $\theta$  と  $\varphi$  のとる範囲はそれぞれ 0 から  $\pi$  と 0 から  $2\pi$  であるため，0 から 1 の間を均等な確率でとる乱数  $R_\theta$ ,  $R_\varphi$  を用いると， $\theta = \arccos(1-2R_\theta)$ ,  $\varphi = 2\pi R_\varphi$  となる．以上の  $\theta$  と  $\varphi$  をそれぞれ式(B.1)から(B.3)に代入すると， $P^x_{\text{free}}$ ,  $P^y_{\text{free}}$ ,  $P^z_{\text{free}}$  は

$$P^x_{\text{free}} = \sqrt{1-(2R_\theta-1)^2} \cos(2\pi R_\varphi), \quad (\text{B.5})$$

$$P^y_{\text{free}} = \sqrt{1-(2R_\theta-1)^2} \sin(2\pi R_\varphi), \quad (\text{B.6})$$

$$P_{\text{free}}^z = 2R_\theta - 1, \quad (\text{B.7})$$

また、フォノン-界面散乱および面からのフォノンの輻射の場合の進行方向  $P_{\text{radiation}}^x$ ,  $P_{\text{radiation}}^y$ ,  $P_{\text{radiation}}^z$  はフォノン-フォノン散乱とは決定方法が異なる。このとき単位面積は Lambert のコサイン則により  $\sin\theta\cos\theta d\theta d\varphi$  となるため、 $\theta$  は  $\sin\theta\cos\theta$  の重みで決定する。 $\theta$  と  $\varphi$  のとる範囲はそれぞれ 0 から  $\pi/2$  と 0 から  $2\pi$  であることと併せ、式(B.4)より  $\theta = \arcsin(R_\theta^{1/2})$ ,  $\varphi = 2\pi R_\varphi$  となる。以上の  $\theta$  と  $\varphi$  をそれぞれ式(B.1)から(B.3)に代入すると、 $P_{\text{radiation}}^x$ ,  $P_{\text{radiation}}^y$ ,  $P_{\text{radiation}}^z$  は

$$P_{\text{radiation}}^x = \sqrt{R_\theta} \cos(2\pi R_\varphi), \quad (\text{B.8})$$

$$P_{\text{radiation}}^y = \sqrt{R_\theta} \sin(2\pi R_\varphi), \quad (\text{B.9})$$

$$P_{\text{radiation}}^z = \cos(\sqrt{1 - R_\theta}), \quad (\text{B.10})$$

となる。

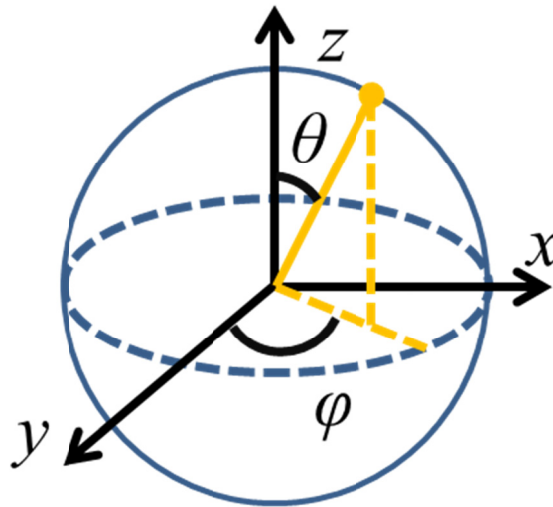


Fig. B.1 Spherical Polar Coordinates system. In rectangular coordinate system,  $x = \sin\theta\cos\varphi$ ,  $y = \sin\theta\sin\varphi$ ,  $z = \cos\theta$ .

## 参考文献

1. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*. (Holt, New York,, 1976).
2. G. P. Srivastava, *The physics of phonons*. (A. Hilger, Bristol ; Philadelphia, 1990).
3. L. M. Jiji, *Heat conduction*. (Begell House, New York, 2000).
4. A. Majumdar, *J Heat Trans-T Asme* **115**, 7-16 (1993).
5. L. E. Bell, *Science* **321**, 1457-1461 (2008).
6. 日本セラミックス協会 and 日本熱電学会, *熱電変換材料*. (日刊工業新聞社, 2005).
7. J. M. O. Zide, D. Vashaee, Z. X. Bian, G. Zeng, J. E. Bowers, A. Shakouri and A. C. Gossard, *Phys. Rev. B* **74** (2006).
8. M. Zebarjadi, G. Joshi, G. Zhu, B. Yu, A. Minnich, Y. Lan, X. Wang, M. Dresselhaus, Z. Ren and G. Chen, *Nano Lett.* **11**, 2225-2230 (2011).
9. J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka and G. J. Snyder, *Science* **321**, 554-557 (2008).
10. A. Majumdar, *Science* **303**, 777-778 (2004).
11. L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 12727-12731 (1993).
12. L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 16631-16634 (1993).
13. B. Qiu, Z. Tian, B. Liao, J. Mendoza, O. Restrepo, X. L. Ruan and G. Chen, *arXiv:1409.4862* (2015).
14. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B. O'Quinn, *Nature* **413**, 597-602 (2001).
15. T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh and B. E. LaForge, *Science* **297**, 2229-2232 (2002).
16. A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar and P. Yang, *Nature* **451**, 163-167 (2008).
17. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen and Z. Ren, *Science* **320**, 634-638 (2008).



18. J. Tang, H. T. Wang, D. H. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T. P. Russell and P. Yang, *Nano Lett.* **10**, 4279-4283 (2010).
19. K. Biswas, J. Q. He, Q. C. Zhang, G. Y. Wang, C. Uher, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis, *Nat Chem* **3**, 160-166 (2011).
20. A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren and G. Chen, *Energy & Environmental Science* **2**, 466 (2009).
21. L.-D. Zhao, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis, *Energy & Environmental Science* (2014).
22. M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **22**, 648-659 (2010).
23. W. Liu, X. Yan, G. Chen and Z. Ren, *Nano Energy* **1**, 42-56 (2012).
24. J. Shiomi and S. Maruyama, *Phys. Rev. B* **74**, 155401 (2006).
25. E. S. Landry and A. J. H. McGaughey, *Phys. Rev. B* **79**, 075316 (2009).
26. Y. P. He, D. Donadio, J. H. Lee, J. C. Grossman and G. Galli, *Acs Nano* **5**, 1839-1844 (2011).
27. T. Yamamoto and K. Watanabe, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 255503 (2006).
28. N. Mingo and L. Yang, *Phys. Rev. B* **68**, 245406 (2003).
29. J. M. Ziman, *Electrons and phonons : the theory of transport phenomena in solids*. (Clarendon Press ; Oxford University Press, Oxford New York, 2001).
30. Z. Y. Wei, Y. F. Chen and C. Dames, *J. Appl. Phys.* **112** (2012).
31. W. A. Little, *Can. J. Phys.* **37**, 334-349 (1959).
32. E. T. Swartz and R. O. Pohl, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 2200-2202 (1987).
33. P. K. Schelling, S. R. Phillpot and P. Keblinski, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2484-2486 (2002).
34. H. Zhao and J. B. Freund, *J. Appl. Phys.* **97**, 024903 (2005).
35. Z. Tian, K. Esfarjani and G. Chen, *Phys. Rev. B* **86**, 235304 (2012).
36. A. Ward, D. A. Broido, D. A. Stewart and G. Deinzer, *Phys. Rev. B* **80**, 125203 (2009).
37. W. Li, N. Mingo, L. Lindsay, D. A. Broido, D. A. Stewart and N. A. Katcho, *Phys. Rev. B* **85**, 195436 (2012).
38. L. Lindsay, D. A. Broido and N. Mingo, *Phys. Rev. B* **80**, 125407 (2009).

39. G. Nilsson and G. Nelin, Phys. Rev. B **3**, 364-369 (1971).
40. G. Nelin and G. Nilsson, Phys. Rev. B **5**, 3151-3160 (1972).
41. A. J. Minnich, J. A. Johnson, A. J. Schmidt, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, K. A. Nelson and G. Chen, Phys. Rev. Lett. **107**, 095901 (2011).
42. K. T. Regner, D. P. Sellan, Z. Su, C. H. Amon, A. J. McGaughey and J. A. Malen, Nature communications **4**, 1640 (2013).
43. G. Chen, *Nanoscale energy transport and conversion : a parallel treatment of electrons, molecules, phonons, and photons*. (Oxford University Press, Oxford ; New York, 2005).
44. Y. He, D. Donadio and G. Galli, Appl. Phys. Lett. **98**, 144101 (2011).
45. T. Hori, T. Shiga and J. Shiomi, J. Appl. Phys. **113**, 203514 (2013).
46. J. M. Larkin and A. J. H. McGaughey, J. Appl. Phys. **114**, 023507 (2013).
47. J. M. Larkin and A. J. H. McGaughey, Phys. Rev. B **89**, 144303 (2014).
48. P. G. Klemens, Solid State Phys **7**, 1-98 (1958).
49. A. J. C. Ladd, B. Moran and W. G. Hoover, Phys. Rev. B **34**, 5058-5064 (1986).
50. A. J. H. McGaughey and M. Kaviani, Phys. Rev. B **69**, 094303 (2004).
51. J. A. Thomas, J. E. Turney, R. M. Iutzi, C. H. Amon and A. J. H. McGaughey, Phys. Rev. B **81**, 081411 (2010).
52. J. E. Turney, E. S. Landry, A. J. H. McGaughey and C. H. Amon, Phys. Rev. B **79**, 064301 (2009).
53. J. M. Larkin, J. E. Turney, A. D. Massicotte, C. H. Amon and A. J. H. McGaughey, Journal of Computational and Theoretical Nanoscience **11**, 249-256 (2014).
54. T. Sun and P. B. Allen, Phys. Rev. B **82**, 224305 (2010).
55. K. Esfarjani and H. T. Stokes, Phys. Rev. B **77**, 144112 (2008).
56. D. A. Broido, M. Malorny, G. Birner, N. Mingo and D. A. Stewart, Appl. Phys. Lett. **91**, 231922 (2007).
57. K. Esfarjani, G. Chen and H. T. Stokes, Phys. Rev. B **84**, 085204 (2011).
58. T. Shiga, J. Shiomi, J. Ma, O. Delaire, T. Radzynski, A. Lusakowski, K. Esfarjani and G. Chen, Phys. Rev. B **85**, 155203 (2012).

59. T. F. Luo, J. Garg, J. Shiomi, K. Esfarjani and G. Chen, *Epl-Europhys Lett* **101** (2013).
60. L. Lindsay, D. A. Broido and T. L. Reinecke, *Physical Review B* **87** (2013).
61. J. Shiomi, K. Esfarjani and G. Chen, *Phys. Rev. B* **84**, 104302 (2011).
62. W. Li, L. Lindsay, D. A. Broido, D. A. Stewart and N. Mingo, *Phys. Rev. B* **86**, 174307 (2012).
63. S. Lee, K. Esfarjani, J. Mendoza, M. S. Dresselhaus and G. Chen, *Phys. Rev. B* **89**, 085206 (2014).
64. J. Garg, N. Bonini, B. Kozinsky and N. Marzari, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 045901 (2011).
65. Z. Tian, J. Garg, K. Esfarjani, T. Shiga, J. Shiomi and G. Chen, *Phys. Rev. B* **85**, 184303 (2012).
66. K. Fuchs, *P Camb Philos Soc* **34**, 100-108 (1938).
67. E. H. Sondheimer, *Advances in Physics* **1**, 1-42 (1952).
68. R. B. Dingle, *Proc R Soc Lon Ser-A* **201**, 545-560 (1950).
69. G. A. Bird, *Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows*. (Clarendon Press ; Oxford University Press, Oxford New York, 1994).
70. R. B. Peterson, *J Heat Trans-T Asme* **116**, 815-822 (1994).
71. S. Mazumder and A. Majumdar, *J. Heat Transfer* **123**, 749-759 (2001).
72. D. Lacroix, K. Joulain and D. Lemonnier, *Phys. Rev. B* **72**, 064305 (2005).
73. Q. Hao, G. Chen and M.-S. Jeng, *J. Appl. Phys.* **106**, 114321 (2009).
74. J.-P. M. Péraud and N. G. Hadjiconstantinou, *Phys. Rev. B* **84**, 205331 (2011).
75. J.-P. M. Péraud and N. G. Hadjiconstantinou, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 153114 (2012).
76. M.-S. Jeng, R. Yang, D. Song and G. Chen, *J. Heat Transfer* **130**, 042410 (2008).
77. Q. Hao, *J. Appl. Phys.* **111**, 014309 (2012).
78. V. Jean, S. Fumeron, K. Termentzidis, S. Tutashkonko and D. Lacroix, *J. Appl. Phys.* **115** (2014).
79. M.-J. Huang and T.-Y. Kang, *International Journal of Thermal Sciences* **50**, 1156-1163 (2011).
80. J.-P. M. Péraud, C. D. Landon and N. G. Hadjiconstantinou, *Annual Review of Heat Transfer* **17**, 205-265 (2014).

81. J.-P. M. Péraud, C. D. Landon and N. G. Hadjiconstantinou, *Mechanical Engineering Reviews* **1**, FE0013-FE0013 (2014).
82. M. Q. Brewster, *Thermal radiative transfer and properties*. (Wiley, New York, 1992).
83. F. Yang and C. Dames, *Phys. Rev. B* **87**, 035437 (2013).
84. A. J. H. McGaughey and A. Jain, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 061911 (2012).
85. A. Jain, Y.-J. Yu and A. J. H. McGaughey, *Phys. Rev. B* **87**, 195301 (2013).
86. J. P. Miller, Master thesis, University of California Riverside, 2009.
87. R. K. Kremer, K. Graf, M. Cardona, G. G. Devyatikh, A. V. Gusev, A. M. Gibin, A. Inyushkin, A. Taldenkov and H. J. Pohl, *Solid State Commun.* **131**, 499-503 (2004).
88. J. R. Sootsman, R. J. Peioneck, H. J. Kong, C. Uher and M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **18**, 4993-4995 (2006).
89. C. Dames and G. Chen, *J. Appl. Phys.* **95**, 682-693 (2004).
90. A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. K. Yu, W. A. Goddard and J. R. Heath, *Nature* **451**, 168-171 (2008).
91. D. M. Rowe, *J. Power Sources* **19**, 247-259 (1987).
92. A. Skye and P. K. Schelling, *J. Appl. Phys.* **103**, 113524 (2008).
93. S. K. Bux, R. G. Blair, P. K. Gogna, H. Lee, G. Chen, M. S. Dresselhaus, R. B. Kaner and J.-P. Fleurial, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2445-2452 (2009).
94. X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen and Z. F. Ren, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 193121 (2008).
95. G. Joshi, H. Lee, Y. C. Lan, X. W. Wang, G. H. Zhu, D. Z. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen and Z. F. Ren, *Nano Lett.* **8**, 4670-4674 (2008).
96. G. H. Zhu, H. Lee, Y. C. Lan, X. W. Wang, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, D. Vashaee, H. Guilbert, A. Pillitteri, M. S. Dresselhaus, G. Chen and Z. F. Ren, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 196803 (2009).
97. P. R. Bandaru and P. Pichanusakorn, *Semicond. Sci. Technol.* **25** (2010).
98. P. Martin, Z. Aksamija, E. Pop and U. Ravaioli, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 125503 (2009).
99. J. Carrete, L. J. Gallego, L. M. Varela and N. Mingo, *Phys. Rev. B* **84**, 075403 (2011).

100. J. W. Lim, K. Hippalgaonkar, S. C. Andrews, A. Majumdar and P. D. Yang, *Nano Lett.* **12**, 2475-2482 (2012).
101. A. M. Marconnet, *J. Heat Transfer* **135**, 061601 (2013).
102. J. Maire and M. Nomura, *Japanese Journal of Applied Physics* **53**, 06JE09 (2014).
103. Z. Tian, K. Esfarjani, J. Shiomi, A. S. Henry and G. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 053122 (2011).
104. A. J. H. McGaughey, E. S. Landry, D. P. Sellan and C. H. Amon, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 131904 (2011).
105. J. Maire, T. Hori, J. Shiomi and M. Nomura, to be submitted (2015).
106. I. U. I. Ravich, B. A. Efimova and I. A. Smirnov, *Semiconducting lead chalcogenides*. (Plenum Press, New York,, 1970).
107. K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis and M. G. Kanatzidis, *Science* **303**, 818-821 (2004).
108. M. Ohta, K. Biswas, S. H. Lo, J. Q. He, D. Y. Chung, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis, *Adv Energy Mater* **2**, 1117-1123 (2012).
109. K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C. I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis, *Nature* **489**, 414-418 (2012).
110. J. Q. He, J. R. Sootsman, S. N. Girard, J. C. Zheng, J. G. Wen, Y. M. Zhu, M. G. Kanatzidis and V. P. Dravid, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8669-8675 (2010).
111. W. Kim and A. Majumdar, *J. Appl. Phys.* **99**, 084306 (2006).
112. N. Mingo, D. Hauser, N. P. Kobayashi, M. Plissonnier and A. Shakouri, *Nano Lett.* **9**, 711-715 (2009).
113. S. Wang and N. Mingo, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009).
114. P. G. Klemens, *P Phys Soc Lond A* **68**, 1113-1128 (1955).
115. S.-i. Tamura, *Phys. Rev. B* **27**, 858-866 (1983).
116. T. Shiga, T. Hori and J. Shiomi, *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014).
117. T. Murakami, T. Shiga, T. Hori, K. Esfarjani and J. Shiomi, *EPL (Europhysics Letters)* **102**, 46002 (2013).
118. H. Wang, A. D. LaLonde, Y. Z. Pei and G. J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.* **23**,

1586-1596 (2013).

119. Y. C. Lan, B. Poudel, Y. Ma, D. Z. Wang, M. S. Dresselhaus, G. Chen and Z. F. Ren, *Nano Lett.* **9**, 1419-1422 (2009).

120. X. Yan, G. Joshi, W. Liu, Y. Lan, H. Wang, S. Lee, J. W. Simonson, S. J. Poon, T. M. Tritt, G. Chen and Z. F. Ren, *Nano Lett.* **11**, 556-560 (2011).

121. G. Joshi, T. Dahal, S. Chen, H. Wang, J. Shiomi, G. Chen and Z. Ren, *Nano Energy* **2**, 82-87 (2013).

122. G. Schierning, R. Theissmann, N. Stein, N. Petermann, A. Becker, M. Engenhorst, V. Kessler, M. Geller, A. Beckel, H. Wiggers and R. Schmechel, *J. Appl. Phys.* **110** (2011).

123. Z. Wang, J. E. Alaniz, W. Jang, J. E. Garay and C. Dames, *Nano Lett.* **11**, 2206-2213 (2011).

124. C. Dames, *J Heat Trans-T Asme* **131** (2009).

125. T. Suzudo and H. Kaburaki, *Phys. Lett. A* **373**, 4484-4488 (2009).

126. D. Gross and M. Li, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 746 (2002).

127. E. T. Swartz and R. O. Pohl, *Reviews of Modern Physics* **61**, 605-668 (1989).

128. C. Hua and A. J. Minnich, *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 124004 (2014).

129. P. K. Schelling, *J. Appl. Phys.* **95**, 6082 (2004).

130. Z. Tian, K. Esfarjani and G. Chen, *Phys. Rev. B* **89**, 235307 (2014).

131. M. Sakata, T. Hori, T. Oyake, J. Maire, M. Nomura and J. Shiomi, submitted (2015).

# 謝辞

本論文の完成に当たり、多くの方々から様々な形でご支援を頂きましたこと、ここに謹んで感謝の意を表します。

塩見淳一郎准教授は学士に始まり修士、そして博士課程と長きにわたり研究の指導を頂きました。また研究のみならず、多くの事を学ばせていただきました。

博士論文審査員として丸山茂夫教授、杵淵郁也講師、木村薫教授、常行真司教授には貴重なご助言を頂きました。

共同研究者としてマサチューセッツ工科大学の Prof. Gang Chen, 東京大学の野村政弘准教授、カリフォルニア大学バークレー校の Prof. Chris Dames には多くの時間を割いて研究の議論をしていただきました。特に Prof. Chris Dames には Visiting Student Researcher として短期の滞在をお許しいただき、またその学生達にもお世話になりました。

塩見研究室の石田智子秘書、丸山研究室の渡辺誠技術専門職員、寺尾妹子秘書には研究室での活動を常日頃から支えていただきました。

塩見研究室の James Canon 特任助教、志賀拓磨助教、また丸山研究室に所属する、又は過去に所属した千足昇平講師、石川桂博士、相川慎也助教、井ノ上泰輝助教には研究活動および博士論文執筆にあたり多くのご支援を頂きました。

塩見研究室、丸山研究室の学生達には時に助けられることもありました。決して忘れません。

平成24年4月から日本学術振興会から特別研究員として研究奨励金を給付頂きました。

本当に多くの方々に支えられながらここまで来たのだと感じています。

最後に上記の方々だけでなくこれまで関わった全ての方々、そして両親に感謝いたします。