

論文の内容の要旨

論文題目 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

氏 名 堀 琢磨

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り、電子やフォノン(量子化格子振動)等により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電子は金属に比べ流れにくいいためフォノンの寄与が大きい。近年のナノスケール化が進む半導体デバイスにおいては、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ることからフォノンが自由に移流できる距離である平均自由行程が短くなり、その結果としてバルクに比べ熱伝導率が低下することが知られている。こうしたナノ構造化による熱伝導率の低下は、例えば集積回路などでは排熱が重要となるためデバイスの性能に悪影響を及ぼすが、一方で熱電変換材料においては積極的に利用されている。これは、その変換効率の高さを表す指標である性能指数 ZT が熱伝導率の低下に伴い上昇する性質を持つからである。そのためこれまで超格子やナノワイヤを始めとし様々な形態のナノ構造が熱電変換材料として作られ、バルクに比べて高い変換効率を持つことが報告されている。ただし、性能の限界の予測および構造の最適化によるさらなる性能の向上のためには、ナノ構造における熱伝導率の予測が必要となる。そこで最適な構造の模索を目的とし、本論文ではナノ構造内のフォノン輸送シミュレーションを行った。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、多結晶構造においてフォノン輸送のシミュレーションを行った。技術的には第一原理計

算により求めたフォノン輸送パラメータを用いることでより厳密な計算、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した。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した。

フォノンの輸送はボルツマン輸送方程式によって表現できるため、ナノ構造における熱伝導率を得るためにはこの方程式を解く必要がある。ただし、バルクにおけるボルツマン輸送方程式の理論解は存在する一方で、複雑な境界条件を持つナノ構造の場合は数値的な解法が必要となる。その1つとして、モンテカルロ法を用いたものが知られている。この方法では境界条件として熱浴が存在する非平衡な系において、分布したフォノンの移流および散乱現象の時間発展を計算する。なおこの時、それらの現象は材料に依存するパラメータである群速度および緩和時間に依存する。定常状態となった後の熱流束(フォノンの正味の輸送エネルギー)と設定した境界の温度から実効的な熱伝導率が得られる。一方で、ナノ構造における熱伝導率を得るためには上記のモンテカルロ法のようにボルツマン輸送方程式を境界条件の元解く他、実効的な平均自由行程を求め、それをバルクにおけるボルツマン輸送方程式の理論解に代入する方法が知られる。ナノ構造中のフォノンの実効的な平均自由行程 Λ_{eff} は、散乱頻度の足し合わせ則である Matthiessen's rule を用いることで、バルクの物質の平均自由行程を Λ_{bulk} 、構造に由来する平均自由行程を Λ_{bdy} としたとき、 $\Lambda_{\text{eff}}^{-1} = \Lambda_{\text{bulk}}^{-1} + \Lambda_{\text{bdy}}^{-1}$ となる。ここで Λ_{bdy} はフォノン-界面散乱によって行程が制限されることに由来する。 Λ_{bdy} はナノワイヤ等の簡単な構造において既にその値は報告されているが、複雑な構造に関しては限定的である。そこで Λ_{bdy} を数値的に得る手法を構築した。この方法では、 Λ_{bdy} を求めるためにその構造に対するフォノンの透過確率を得る必要がある。そのため、有限の長さを持った構造(例えばナノワイヤなど)に対しフォノンを打ち込むシミュレーションを行い、透過確率を得る。この手法はレイトレーシング法と呼ばれ、これまでナノ構造における熱整流の解析に用いられた例がある。

上述のモンテカルロ法には、入力としてフォノン輸送特性が必要である。ここで、フォノン輸送特性とは群速度および緩和時間などといった、材料に固有なパラメータの総称である。また、この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からナノ構造の熱伝導率を得るためにも同様に必要となる。本論文中で用いるフォノン輸送特性は、第一原理計算を利用して得られた原子間力定数を基にし、モード解析をすることで得られたものを用いた。これらのフォノン輸送特性を用いてモンテカルロ法により薄膜やナノワイヤ等の理論解が知られる系において熱伝導率を計算

したところ、両者は一致した。また、レイトレーシング法によるシミュレーションでも同様に得られた平均自由行程は理論解と一致した。以上より、それぞれの手法の妥当性を確認した。

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という長所を持つ。一方で高い熱伝導率を持つため室温において性能指数 ZT が 0.01 程度と変換効率は低い。そのため様々な形態のナノ構造化による性能の改善が報告されている。ナノワイヤ構造はナノ構造化シリコンの1つであり、これにより 300 K において $ZT=0.63$ となるなどの性能の上昇が報告されている。こうした中、ワイヤの太さが交互に代わる構造を持つ Fishbone 型シリコンナノワイヤが通常の形状に比べ熱伝導率をさらに下げることが報告されている。そこで低熱伝導化のための最適な構造を提言することを目的としモンテカルロ法により解析した。具体的には、構造の最適化のため、Fishbone 型ナノワイヤを特徴づける長さである X_{sq} (ワイヤが太い部分の軸方向の長さ)および Y_{sq} (ワイヤが太い部分の太さ方向の長さ)に対し熱伝導率がどのように追従するかを検証した。シミュレーションの結果、 Y_{sq} の増加に伴い熱伝導率は単調に低下するがある程度の長さで収束した。これは 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寄与しないという解釈により説明できる。一方で 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じ、極値を持った。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後方に散乱され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た。

鉛テルル(PbTe)は熱電変換材料として高い性能を持つ。さらなる高性能化のため PbTe 結晶の内部にストロンチウムテルル(SrTe)を始めとする様々な異原子からなるナノ結晶を析出させ低熱伝導化する方法が提案されている。この低熱伝導率の原因はナノ結晶によるフォノンの散乱の効果と考えられている。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を模索した。ナノ結晶が分散した系を想定し、最大熱抵抗をもたらす界面を仮定するため、フォノンはナノ結晶界面において拡散的に 100% 反射すると設定した。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。この結果、シミュレーションと実験の値は一致した。シミュレーションでは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た。また、各周波数によって熱伝導率にどの程度寄与があるかを求めたところ、理想的にフォノンの透過をしない界面を仮定しても高周波のフォノンの輸送を阻害できないことがわかった。このため、一般に高周波のフォノンの散乱に効果がある不純物の混入の促進がさらなる熱伝導率の低下につながるという示唆が得られた。

熱伝導率低減のための代表的なナノ構造化の 1 つに結晶をナノ粒子にまで粉碎した後、一体焼結してナノ多結晶にする方法が知られ、シリコンを始めとする多くの材料に用いられている。この手法は大規模化が容易である一方で、大幅な微細化のためにはコストがかかるという短所を持つ。したがって結晶を小さくすることでフォノンの平均自由行程にどの程度影響を及ぼすかを知ることがコストと性能のバランスのため重要となる。そこで本研究では数値シミュレーションを用いてナノ多結晶構造内における界面由来のフォノンの平均自由行程を求めた。電子顕微鏡の観察によると、ナノ多結晶体の粒径分布は対数正規分布をしていることが知られる。こうした構造を再現するため、本研究ではボロノイ図および、その分布を再現するために遺伝的アルゴリズムを用いた。このようにして作った複雑な多結晶構造、および同等の平均粒径を持つ単純立方構造においてレイトレーシング法を行い、実効的な平均自由行程を求めた。その結果、単純立方構造に比べ、ボロノイ図を用いて構築した複雑な構造の場合は平均自由行程は大きくなり、本論文で行った範囲では最大で 1.2 倍程度になった。一方でこれらをもとにシリコンの熱伝導率の計算を行った所、両者の差は十分に大きくはなく、単純立方構造は熱伝導率の見積もりにおいてよい近似であることを示した。

結言として、本論文では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。これにより、より厳密に、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利用した平均自由行程の計算方法を確立した。この手法は本論文では多結晶体にのみ適用したが、一般的な構造に適用可能である。以上によって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。