解 説

フォノン輸送の視点からのナノ焼結体の熱伝導解析

堀 琢磨, 塩見 淳一郎

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻, 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1.

Thermal Conductance Analysis of Sintered Nanostructures from the Viewpoint of Phonon Transport

Takuma HORI and Junichiro SHIOMI

Dept. Mechanical Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku 113-8656, Japan.

Received December 15, 2014

ABSTRACT

Over the last decade, there has been a great enhancement in efficiency of bulk thermoelectric materials by reducing lattice thermal conductivity with internal nanostructures. This includes sintered nanostructures, which has merit in applicability and scalability. While the material development so far has been rather empirical, for further improvement of the bulk nanostructured materials, the need for material design based on prediction of lattice thermal conductivity is growing. This paper reviews recently developed multiscale method to calculate lattice thermal conductivity of bulk crystalline nanostructures. The method seamlessly combines first-principles calculations of interatomic force constants, lattice dynamics calculations of intrinsic phonon transport properties, and Monte Carlo simulation of phonon Boltzmann transport through nanostructures. The method can handle phonon transport through a large system with randomly placed and shaped nanostructures, and thus it is sufficient to quantify how reduction of thermal conductivity of polycrystalline nanostructures depends on mean size and distribution of nano-grains. The results for sintered polycrystalline silicon nanostructure are presented.

KEY WORDS

Thermoelectrics, Sintered Nanomaterial, Phonon Transport, Thermal Conductivity, Monte Carlo Simulation

1 はじめに

ナノテクノロジーの発展に伴い多様なナノ材料の合成や分析が可能となっている。そうしたナノ材料はこれまで様々な分野で応用されているが、その1つに熱電変換材料がある。熱電変換の効率は ZT と呼ばれる物性値によって決定され、その値が大きい程カルノー効率に近づく。ここで具体的には $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ であり、 S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 T は絶対温度、 κ は熱伝導率である。したがって高い ZT を得るために、これまでパワーファクター $S^2 \sigma$ の向上と平行して熱伝導率の低下を目的とする研究が行われている。

ここで熱伝導は一般に電子とフォノン（量子化格子振動）をキャリアとしており、特に半導体においてはフォノンによる寄与が優位である。したがって半導体熱電変換材料の性能向上のためにはいかにフォノンの輸送を阻害するかが課題となる。古くからシリコンにゲルマニウムを固溶させる等の合金化によってフォノンの散乱を促進する方法が用いられてきたが、近年はFig. 1に示すようにナノ構造化によって作られる界面によってフォノンの輸送を阻害し、熱伝導率の低減を

実現する手法が提案されている¹⁾。特にナノ構造の代表長さをフォノンの平均自由行程（進行方向を変えずに移流する距離）よりも短くする一方で電子の平均自由行程よりも長くすることで、前者の輸送を阻害する一方で後者を犠牲にしないことを狙う。熱電変換材料としてこれまで報告されているナノ構造は超格子²⁾やナノワイヤ^{3,4)}等があるが、特にバルクの結晶を粉砕した後に焼結して生成されるナノ焼結体はスケールアップに有利なため、これまで様々な材料に応用されている⁵⁻¹⁰⁾。

ナノ焼結体を始めとするナノ構造化熱電材料の構造最適化のためには、構造と熱伝導率の関係の予測が欠かせない。例えば、それぞれの基盤材料に対して熱伝導率の粒径依存性が予測できれば、基盤材料の種類や粒径を選定する上で重要な指針となる。これらの知見を得るために計算科学は有用な手段であるが、そのためにはフォノンの輸送を微視的な視点から解析する必要がある。本稿では近年発展した基盤材料固有のフォノンの振舞の計算手法およびそれを入力とするナノ構造の熱伝導シミュレーション手法について解説する。また具

Fig. 1 Schematic illustration of the phonon-boundary scattering in a nanostructured material.

体的な例として、環境親和型の熱電変換材料の1つとして期待されているシリコンナノ焼結体のフォノン輸送のシミュレーションを紹介する。

2 熱伝導解析の方法論

2.1 マルチスケール手法による熱伝導率の計算

フォノンは格子振動であり、様々な波数 $\mathbf{k}$ 、分枝 s を持った振動モードが存在する。また材料固有のフォノン分散関係に従って、波数と分枝に対応する周波数 ω が定まる。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ボースアインシュタイン分布 f^0 に従うが、温度勾配の存在する非平衡系ではフォノンが輸送されるため自明ではない。式(1)に示すボルツマン輸送方程式はある空間 $\mathbf{r}$ 、時間 t における分布関数 f の増減を表す。

$$\frac{\partial f_{os}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{v}_{os} \cdot \frac{\partial f_{os}(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{f_{os}(\mathbf{r}, t) - f_{os}^0(\mathbf{r}, t)}{\tau_{os}} \quad (1)$$

ここで $\mathbf{v}$ は群速度、 τ は緩和時間である。式(1)の左辺第二項はフォノンが群速度 $\mathbf{v}$ で移流することを、右辺は緩和時間 τ に依存した頻度でフォノンの分布 f が平衡分布 f^0 へ緩和することをそれぞれ表す。ここで、式(1)はバルクの系においては解析的に解くことができ、熱伝導率は各々のモード (ω および s) の寄与を足し合わせて

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

となる¹¹⁾。ここで、 D はモードの数を表す状態密度であり、 C は比熱である。また $v = |\mathbf{v}|$ である。なお、平均自由行程 Λ は群速度と緩和時間の積により $\Lambda = v\tau$ と表される。

上記のようにボルツマン輸送方程式には、材料固有のモードに依存したフォノンの群速度と緩和時間が含まれている。また、それぞれのモードの多寡を表す状態密度と比熱も材料に依存する。従って、以上の群速度、緩和時間、状態密度、比熱を総称したフォノン輸送物性の正確な計算が求められる。また、そうしたフォノン輸送物性が得られても、ナノ焼結体を始めとするナノ構造の熱伝導率を求める場合は境界条件が複雑となるためボルツマン輸送方程式は解析的には解けず、数値的に解く必要がある。

Fig. 2 Flow chart of thermal conductivity calculation of nanostructures from first principles.

そうした中、著者らのグループでは、第一原理計算に基づく原子間力定数を用いて振動解析をすることでフォノン輸送物性を得る手法を開発してきた。また、ボルツマン輸送方程式の解法についても高速化方法などが近年になり発展してきた。そしてこれらを統合することにより Fig. 2 に示すような、電子計算、格子振動解析、フォノン輸送計算とマルチスケールに及ぶ数値計算によってナノ構造化熱電材料の熱伝導解析が可能になった。この枠組みはフィッティングパラメータ等の経験的な入力が必要としない点が長所である。以下ではフォノン輸送物性の導出方法およびボルツマン輸送方程式について述べる。

2.2 フォノン輸送物性

比熱、群速度、状態密度はフォノン分散関係を得ることで計算できる。フォノン分散関係を得るためには調和的な(2次の)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必要がある。この解析手法は一般に格子動力学(Lattice Dynamics, LD)法と呼ばれる¹¹⁾。比熱はフォノンの周波数 ω によって $\hbar\omega$ とボースアインシュタイン分布から得られ、群速度はフォノン分散関係を波数で微分することで計算される。また、状態密度は波数空間から周波数空間へと変換する際に波数空間上にあるモードの数によって決まる。

緩和時間の導出については近似した理論モデルが古くから報告されて来たが、熱伝導率の実験値にフィッティングする必要があり、正確な値を得ることは困難である¹²⁾。そこ

でフェルミの黄金律を利用し、フォノンのモード間の遷移確率を求める手法が近年報告されている。この手法では上記のLD法と異なり調和的なものだけでなく非調和な（3次の）原子間力定数を取扱うことから一般に非調和格子力学（Anharmonic Lattice Dynamics, ALD）法と呼ばれる¹¹⁾。

上記のようにLD法およびALD法によるフォノン輸送物性の導出では、原子間力定数を求める必要があるが、最近では第一原理計算によって正確な値を求める方法が急速に発展している。具体的な手法としては主に実空間変位法¹³⁾と密度汎関数摂動理論を用いた方法¹⁴⁾などがある。これまでにこれらの手法によって求めた原子間力定数からLD法およびALD法を用いて、シリコン結晶^{13,15)}やハーフホイ슬ー合金¹⁶⁾、鉛テルル¹⁷⁾を始め、多くの材料¹⁸⁾のフォノン輸送物性が求められてきた。そうして得られたフォノン分散関係は非弾性中性子散乱による測定値と一致し、またフォノン輸送物性を式(2)に代入した結果得られる熱伝導率も測定値を再現することが報告されている。

2.3 モンテカルロ法によるボルツマン輸送方程式の解

バルクの熱伝導率は2.1節のようにフォノン輸送物性を式(2)に代入することで得られる。一方、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ボルツマン輸送方程式を解かなければならず、数値的な解法が必要となる。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利点を持つ。一般にナノ構造におけるフォノン輸送の問題を解く際には、この理由から後者の方法であるモンテカルロ法が適用されることが多い。

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などに対して応用されていた¹⁹⁾。一方で近年になりナノ構造中の熱伝導現象への関心が高まるにつれて、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Peterson²⁰⁾によるものが最初であるが、線形的なフォノン分散関係を用いた簡単なモデルであった。一方でMazumder²¹⁾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²²⁾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²³⁾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物性を用い、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させた。後に、Peraudら^{24,25)}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が画期的に向上した。

以下に一般的なモンテカルロ法によるフォノン輸送の解法について述べる。この方法ではFig. 3に示すように境界に熱浴が存在する非平衡状態の計算系において、空間に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。これ

Fig. 3 Schematic illustration of Monte Carlo simulation for phonon transport.

により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。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。生成するフォノンの周波数は状態密度とボースアインシュタイン分布によって決定する。次に、式(1)の左辺第二項の再現のため、 Δt の時間刻みごとにフォノンをそれぞれの群速度で移流させる。この時、フォノンが計算セルの境界や内部構造界面に接した場合、反射や透過が起きる。移流後に式(1)の右辺のフォノン同士の散乱の再現のため、確率 $P_i(\omega, s) = 1 - \exp(-\Delta t/\tau_{\text{osc}})$ 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、偏角、移流方向等の全ての状態を平衡分布に従って生成し直す。

上述のようにフォノンが移流した際に計算セルの境界および内部の構造に接した場合、反射や透過といった現象が起きる。例えばナノ焼結体の場合、粒界においてフォノンは透過または反射するが、透過する確率を界面透過確率と呼ぶ。界面透過確率はフォノンのモードに依存すると考えられており、これまで理論的な予測はあるが簡易的なものに留まっている^{26,27)}。数値シミュレーションによって求める方法に関しても例えば wave packet 法²⁸⁾、lattice dynamics 法²⁹⁾、非平衡グリーン関数法³⁰⁾等が報告されているが、界面が連続的に接続されるなどの単純な界面構造に限られている。これは現実の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。また、界面をフォノンが透過または反射した後、フォノンは界面から放射されるがその放射角度は界面の粗さによって決定されると考えられており³¹⁾、例えば粗い界面の場合は拡散的、すなわち入射角を記憶せずランダムな方向に放射される。一方で滑らかな界面の場合、フォノンは入射角を記憶し鏡面的に放射される。

3 シリコンナノ多結晶体の熱伝導率

焼結体のモンテカルロ法による解析の一例として、シリコンナノ焼結体の室温での熱伝導率を求めた。なお、シリコンのフォノン輸送物性には上述の第一原理計算に基づいて得られた値^{13,15)}を用いた。この方法では波数に応じたフォノン輸送物性が得られるが、モンテカルロ法では一般に計算負荷の都合上、式(1)に示すように周波数に応じた値が必要と

なるため周波数への変換を行った。シリコンはダイヤモンド構造を有し、面心立方構造の単位胞の中に2つの原子を持つ。そのため、単位胞あたりの自由度は6となり、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¹⁵⁾ため考慮しない。このようにして得られたフォノン輸送物性を式(2)に代入することでバルクの熱伝導率は $133 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ となる。

計算系には Fig. 4 のようにナノ焼結体を想定し、単純立方構造の系とボロノイ図を用いた複雑な系をそれぞれ用意した。ここで、ボロノイ図とは空間に配置した母点の間に垂直二等分面を引くことによって作られる構造である。ただし、母点をランダムに決定した場合、その粒径分布は現実に観察される対数正規分布にならないことが知られる。そのため、遺伝的アルゴリズム³²⁾を用いて母点の位置を調節し、Fig. 5 に示すように対数正規分布の広がりを表す $\sigma_{\ln}$ を $\sigma_{\ln} = 0.35$ とした場合の粒径分布を再現した。ここで、粒径は各粒の体積の三乗根によって定義した。なお、単純立方構造ではその対称性を利用し実際にはより小さな系での計算を行った。

それぞれの界面でのフォノンの透過確率 t は上述のように明確でないため、以下の式(3)に表せる形に仮定した³³⁾。

$$t(\omega) = \frac{1}{\gamma\omega / \omega_{\max} + 1} \quad (3)$$

ここで、 γ はフィッティングパラメータで、 ω はフォノンの周波数、 $\omega_{\max} = 96 \text{ THz}$ は最大周波数である。サーモリフレクタンス法による測定によって得られた焼結界面熱コンダクタンス ($1 \text{ GWm}^{-2}\text{K}^{-1}$)³⁴⁾を再現するようにランダウアーの式³⁵⁾にもとづいて γ の値を求めたところ、 $\gamma = 2.4$ を得た。なお、計算セルの境界ではフォノンは一切透過せず反射するように設定した。また、フォノンは界面に接触した際、透過不透過に関わらず、これまでの方向を失いランダムな方向に放射されるように設定した。シミュレーション条件として、高温側と低温側の熱浴の温度 T_{Hot} 、 T_{Cold} をそれぞれ $T_{\text{Hot}} = 300.01 \text{ K}$ 、 $T_{\text{Cold}} = 299.99 \text{ K}$ とし、ふく射と同様にフォノンを放射させた。また、時間刻み幅 Δt を $\Delta t = 0.1 \text{ ps}$ 、シミュレーション全体のステップ数を 20,000 ステップとし、熱流束の値は十分に収束したステップ数から平均の値を求め、境界に課した温度と併せて実効的な熱伝導率を求めた。

計算結果を Fig. 6 に示す。この図から単純立方構造において粒径を小さくすることで熱伝導率の大幅な低減が可能であることを定量的に示した。また、単純立方構造に比べボロノイ図を用いた現実的な構造の方が熱伝導率は高くなった。これは粒径にばらつきのある場合、確率的に大きな粒の中をフォノンは通る傾向があり、そうした粒は界面が少ないため散乱の頻度がより少なくなり熱抵抗が小さくなるからである。このように、モンテカルロ法を用いてフォノンの輸送問題を解くことによりシリコンナノ焼結体を想定した系の構造に依存した熱伝導率を求められる。

Fig. 4 Model of a polycrystalline nanostructure: (a) simple cubic and (b) modified Voronoi diagram.

Fig. 5 Grain size distribution of modified Voronoi diagram.

Fig. 6 Grain size and distribution dependence on thermal conductivity of polycrystalline nanostructure.

4 今後の展望

本稿では熱電変換材料としてのナノ焼結体において、熱伝導率を予測するためのマルチスケールのシミュレーション手法を紹介した。こうした手法は今後も熱伝導率の予測を目的としてより多様な材料、構造に対して適用されることが期待される。一方で、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、マンガシリサイドなどの単位胞内に膨大な数の原子を持つ材料については計算負荷の都合上、そのフォノン輸送物性を求めることは困難であるため、今後の計算機性能の発展を待つ以外にも、より簡易的な計算方法の開発が必要とされる。また、本稿ではフォノンの界面透過確率を簡易的に取り扱ったが、数値計算による正確な界面透過確率の導出方法の他、今後の測定による構造と界面熱コンダクタンスの関係の知見も望まれる。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、そうした知見も期待される。

謝 辞

本稿の内容の一部は日本学術振興会特別研究員制度 (24-9161), 科学研究費補助金 (2679009), および科学技術振興機構さきがけの支援により得られた成果である。ここに記して感謝の意を表す。

文 献

- 1) A. Majumdar: "Thermoelectricity in semiconductor nanostructures", *Science*, **303** (2004) 777-778.
- 2) T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge: "Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices", *Science*, **297** (2002) 2229-2232.
- 3) A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang: "Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires", *Nature*, **451** (2008) 163-167.
- 4) A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. K. Yu, W. A. Goddard, J. R. Heath: "Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials", *Nature*, **451** (2008) 168-171.
- 5) 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, Z. Ren: "High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys", *Science*, **320** (2008) 634-638.
- 6) Y. C. Lan, B. Poudel, Y. Ma, D. Z. Wang, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. F. Ren: "Structure Study of Bulk Nanograined Thermoelectric Bismuth Antimony Telluride", *Nano Lett*, **9** (2009) 1419-1422.
- 7) S. K. Bux, R. G. Blair, P. K. Gogna, H. Lee, G. Chen, M. S. Dresselhaus, R. B. Kaner, J.-P. Fleurial: "Nanostructured Bulk Silicon as an Effective Thermoelectric Material", *Advanced Functional Materials*, **19** (2009) 2445-2452.
- 8) K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C. I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis: "High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures", *Nature*, **489** (2012) 414-418.
- 9) X. Yan, G. Joshi, W. Liu, Y. Lan, H. Wang, S. Lee, J. W. Simonson, S. J. Poon, T. M. Tritt, G. Chen, Z. F. Ren: "Enhanced thermoelectric figure of merit of p-type half-Heuslers", *Nano Lett*, **11** (2011) 556-560.
- 10) G. Joshi, T. Dahal, S. Chen, H. Wang, J. Shiomi, G. Chen, Z. Ren: "Enhancement of thermoelectric figure-of-merit at low temperatures by titanium substitution for hafnium in n-type half-Heuslers $\text{Hf}_{0.75-x}\text{Ti}_x\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ ", *Nano Energy*, **2** (2013) 82-87.
- 11) G. P. Srivastava: *The physics of phonons*, CRC Press, (1990) 29 and 185.
- 12) P. G. Klemens: "The Thermal Conductivity of Dielectric Solids at Low Temperatures—Theoretical", *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **208** (1951) 108-133.
- 13) K. Esfarjani, H. T. Stokes: "Method to extract anharmonic force constants from first principles calculations", *Physical Review B*, **77** (2008) 144112.
- 14) D. A. Broido, M. Malorny, G. Birner, N. Mingo, D. A. Stewart: "Intrinsic lattice thermal conductivity of semiconductors from first principles", *Applied Physics Letters*, **91** (2007) 231922.
- 15) K. Esfarjani, G. Chen, H. T. Stokes: "Heat transport in silicon from first-principles calculations", *Physical Review B*, **84** (2011) 085204.
- 16) J. Shiomi, K. Esfarjani, G. Chen: "Thermal conductivity of half-Heusler compounds from first-principles calculations", *Physical Review B*, **84** (2011) 104302.
- 17) T. Shiga, J. Shiomi, J. Ma, O. Delaire, T. Radzynski, A. Lusakowski, K. Esfarjani, G. Chen: "Microscopic mechanism of low thermal conductivity in lead telluride", *Physical Review B*, **85** (2012) 155203.
- 18) L. Lindsay, D. A. Broido, T. L. Reinecke: "Ab initio thermal transport in compound semiconductors", *Physical Review B*, **87** (2013) 165201.
- 19) G. A. Bird: *Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows*, Oxford University Press, (1904) 203.
- 20) R. B. Peterson: "Direct Simulation of Phonon-Mediated Heat-Transfer in a Debye Crystal", *Journal of Heat Transfer-Transactions of the Asme*, **116** (1994) 815-822.
- 21) S. Mazumder, A. Majumdar: "Monte Carlo Study of Phonon Transport in Solid Thin Films Including Dispersion and Polarization", *Journal of Heat Transfer*, **123** (2001) 749-759.
- 22) D. Lacroix, K. Joulain, D. Lemonnier: "Monte Carlo transient phonon transport in silicon and germanium at nanoscales", *Physical Review B*, **72** (2005) 064305.
- 23) Q. Hao, G. Chen, M.-S. Jeng: "Frequency-dependent Monte Carlo simulations of phonon transport in two-dimensional porous silicon with aligned pores", *Journal of Applied Physics*, **106** (2009) 114321.
- 24) J. -P. M. Péraud, N. G. Hadjiconstantinou: "Efficient simulation of multidimensional phonon transport using energy-based variance-reduced Monte Carlo formulations", *Physical Review B*, **84** (2011) 205331.
- 25) J. -P. M. Péraud, N. G. Hadjiconstantinou: "An alternative approach to efficient simulation of micro/nanoscale phonon transport", *Applied Physics Letters*, **101** (2012) 153114.
- 26) W. A. Little: "The Transport of Heat between Dissimilar Solids at Low Temperatures", *Canadian Journal of Physics*, **37** (1959) 334-349.
- 27) E. T. Swartz, R. O. Pohl: "Thermal-Resistance at Interfaces",

- Applied Physics Letters, **51** (1987) 2200-2202.
- 28) P. K. Schelling, S. R. Phillpot, P. Keblinski: "Phonon wave-packet dynamics at semiconductor interfaces by molecular-dynamics simulation", Applied Physics Letters, **80** (2002) 2484-2486.
- 29) H. Zhao, J. B. Freund: "Lattice-dynamical calculation of phonon scattering at ideal Si-Ge interfaces", Journal of Applied Physics, **97** (2005) 024903.
- 30) Z. Tian, K. Esfarjani, G. Chen: "Enhancing phonon transmission across a Si/Ge interface by atomic roughness: First-principles study with the Green's function method", Physical Review B, **86** (2012) 235304.
- 31) J. M. Ziman: Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids, Oxford University Press, (2001) 456.
- 32) T. Suzudo, H. Kaburaki: "An evolutionary approach to the numerical construction of polycrystalline structures using the Voronoi tessellation", Physics Letters A, **373** (2009) 4484-4488.
- 33) Z. Wang, J. E. Alaniz, W. Jang, J. E. Garay, C. Dames: "Thermal conductivity of nanocrystalline silicon: importance of grain size and frequency-dependent mean free paths", Nano Lett, **11** (2011) 2206-2213.
- 34) M. Sakata, T. Hori, T. Oyake, J. Maire, M. Nomura, J. Shiomi: submitted.
- 35) Z. Tian, K. Esfarjani, G. Chen: "Green's function studies of phonon transport across Si/Ge superlattices", Physical Review B, **89** (2014) 235307.