ナノスケールにおける 熱フォノン輸送とその制御

塩見淳一郎

1. はじめに

近年の熱マネジメント技術では、機械や電子デバイスなどの性能や信頼性を担保することに留まらず、熱も含めたトータルのエネルギー効率を向上させることが求められている。これは、対象となるユニット（スマートフォン、計算機、自動車、プラント、コミュニティーなどの、様々な大きさの「熱ユニット」）の内部で、熱の収支をバランスすることに対応する。その核となるのは、熱エネルギーを適切な時間と空間に移すことで熱を再分配する「熱アロケーション技術」であり、そのためには熱ユニットの大きさなどの特徴に合わせた熱システムの設計と、それを実現する材料の開発が一体となったアプローチが必要となる。特に、材料レベルの熱機能の向上が大きな課題であり、優れた伝熱・断熱、蓄熱、変換性能を有する材料の開発が急務である。固体中の格子熱（フォノン）伝導性能は最も重要な熱機能の一つであり、伝熱や断熱の効率はもとより、蓄熱における放熱・再生速度や、熱電変換における温度勾配（キャリアの駆動力）を決定する。

熱工学分野では、固体の格子熱伝導の制御性の向上を目的として、新しい材料や機構の研究が盛んに行われており、特に、ナノスケール構造の合成、観察、物性評価技術を駆使して、熱伝導の制御性が向上している。例えば、ナノチューブやグラフェンなどの低次元材料によっ

て高熱伝導材料の幅が広がり、放熱フィン、ヒートスプレッダー、界面熱材料（TIM材）などの様々な用途に合わせた複合材の開発が進んでいる。また、ナノ粒子、ナノワイヤー、超格子構造などの構造微細化によって熱伝導率を大幅に低減できることが、熱電変換材料や断熱材の開発に活かされている。

さらなる制御性や汎用性の向上が求められる中で、近年、微視的なフォノン輸送物性の解析および計測技術が急速に進歩しており、それらを用いて導いた設計指針にもとづいて材料を開発する試みが広がっている。特に、モード（周波数、波数、偏向）に依存したフォノン輸送を評価できるようになり、固体の熱輸送を熱伝導率という単一の値ではなく、フォノンのモードに依存した「熱伝導スペクトル」で考えられるようになってきたことが大きい。モードに依存した熱輸送特性（スペクトル）の制御は熱（光）輻射などでは当たり前のように行われているが、熱伝導は、拡散性が強いためにフォノンが概ね平衡分布に従い、スペクトル物性としてはあまり取り扱われてこなかった。それが、フォノンの平均自由行程より小さいスケールでの構造制御や物性評価ができるようになったことで、弾道的に輸送され分布が非平衡であるフォノンをナノ界面構造などで選択的に制御できるようになり、スペクトル制御性を考えられるようになってきている。ここで、熱伝導をスペクトルで考えた際に、熱伝導率への寄与はフォノンの

周波数、波数、偏向などに依存する。周波数空間で見ると室温の熱伝導に寄与するのは大よそテラヘルツ以上のフォノンであり（厳密には材料に依る）、これらの所謂「熱フォノン」が重要な制御対象となる。

2. 熱フォノン輸送制御の概念

図1に、熱フォノン輸送の制御にまつわる様々な構造と概念、およびそれらに期待される機能を示す。これらにもとづく工学は、近年「フォノンエンジニアリング」として注目を集めている。例えば、熱伝導の低減を狙ったものでは、材料内部の界面構造（結合、局所ひずみ、ナノ構造析出など）や元素置換・充填によってフォノン散乱を促したり、フォノンの波動性を

利用した干渉や局在効果の発現によってフォノンの伝播を抑制することが考えられる。一方、熱伝導の促進を狙ったものでは、低次元効果によるフォノン散乱の抑制や、それによって得られる高熱伝導率材料を複合化する際に熱的パーコレーションを誘起することなどが考えられる。または、構造相転移を用いて熱伝導率を不連続的に変化させること（熱伝導率のスイッチング）もできる。

以上のフォノン輸送の制御は単に熱伝導率を

上げたり下げたりするだけでなく、より高い付加価値の創成にも繋がる。例えば、異なる内部構造（ナノドット、界面、合金など）は異なる周波数帯のフォノン輸送を低減することがわかっており^[1]、スペクトル領域ごとに制御することで低減効果の相補性を利用できる。さらに、熱伝導を担うフォノンモードと、電子・フォノン相互作用に優位に

図1 様々なフォノン輸送の現象や制御原理、およびそれらから得られる熱輸送機能

PROFILE

塩見淳一郎
(しおみ じゅんいちろう)
東京大学大学院工学系研究科准教授
専門：分子熱工学

寄与するフォノンモードをスペクトル上で切り分けて考えることにより、それぞれを独立に制御できるようになるなど、光、電子、スピン、マグノンなどの他の準粒子への変換や相関を制御することが可能となる。また、特定の周波数領域のスペクトルを抑制することができれば、熱伝導率の温度依存性の符号反転なども可能である。一般に結晶材料の熱伝導率は室温以上において負の温度依存性を示すが、応用によっては正の温度依存性が望ましい場合が多く（例えば、動作開始時は暖機のために熱伝導率が低く、定常動作時は排熱のために熱伝導率が高い方がよいなど）、今後の発展と応用が期待される。

3. 熱フォノン輸送制御への多角的・階層的なアプローチ

著者らは、フォノン輸送の科学から得られた材料の設計指針をもとに材料開発を行うフォノンエンジニアリングを実践するべく、図2に示すような、理論・数値解析、物性計測、構造作製の三つを一体としたアプローチによる研究を進めてきた^[2]。材料の熱伝導率を計算・測定し、構造との関連から得られる設計指針をもとに材料を作製する「巨視的な連成」は従来から行われてきたが、ここではそれに加えて、

三つのアプローチをフォノン輸送物性のレベルで連成する「微視的な連成」を行う点が特徴的である。例えば、計測においては単に熱伝導率を計測するのではなく、フォノンのモードに依存した熱伝導能（熱伝導スペクトル）を計測し、理論・数値解析との微視的な整合性を確認しながら研究を進める。また、構造作製においては、界面と内部の効果を分離できるモデル試料を作製し、界面原子構造による熱伝導の制御性を明らかにしながら研究を進める。これらによって、より原理原則にもとづく形でフォノンエンジニアリングが行えるようになってきている。最近ではさらに、四つ目のアプローチである情報科学的な技術と組み合わせることにより、構造や組成の探索や設計の効率化を図っている。この所謂「マテリアルズ・インフォマティクス」技術はまだ発展途上ではあるが、連成が比較的しやすい数値解析においては、フォノン輸送計算と機械学習やベイズ最適化を連成した手法に

図2 熱フォノン輸送の制御を行うための多角的・階層的な基礎技術とそれらの連成

よって、非直感的なナノスケール断熱構造が特定できるなど^[3]、興味深い結果が得られはじめている。

4. フォノン輸送物性の解析技術

本稿では、以上の四つのアプローチのうち、本特集の趣旨に最も沿うと思われるフォノン輸送の解析技術について紹介する。図3に解析技術の近年の発展の様子を図示する。図の二つ軸である「複雑さ」と「精度」のトレードオフはどの技術にも付きまとうが、熱輸送計測においては、「複雑さ」の軸に沿って、経験ポテンシャルを用いた分子動力学法やメゾスコピック法などが早くから発展してきた。一方、精度を追求した解析手法の開発の歴史は浅く、2007年に

なつてはじめて単結晶材料の熱伝導率の第一原理計算ができるようになった^[4]。その後、合金、ナノワイヤーや薄膜、ナノ構造体など、より複雑な現実系の可能な限り正確な解析を実現するべく、第一原理計算を出発点とした様々な解析手法が開発されている。

後者の「精度」の軸を重視した解析法の一つとして著者らが開発してきた、マルチスケールフォノンシミュレータのフローチャートを図4に示す。図のように、第一原理にもとづいた原子間力定数の計算に立脚して、格子動力学、分子動力学、グリーン関数法などを用いて、単結晶のフォノン輸送物性や界面のフォノン透過関数を計算する。次に、得られた情報を入力して、フォノン輸送のモンテカルロ計算を行うことで、ナノスケールの間隔で界面が存在するナノ

構造化材料の熱伝導率を計算する。図中では、粒界がランダムに存在するナノ多結晶体を例に示しているが、他にも多孔質やナノワイヤーなどの表面を有する構造や、超格子多層膜などの規則的な構造など、多種多様なナノ構造化材料の計算が考えられる。以下では、単結晶の原子間力定数からナノ構造化材料の熱伝導率までの計算手法を、順

図3 フォノン輸送またはナノスケール熱輸送の解析技術の発展

図4 マルチスケールフォノンシミュレータのフローチャート

を追って説明する。

まず、出発点である原子間力定数(Interatomic Force Constant, IFC)を計算する。基底状態の結晶において、 i 番目の原子に働く α 方向の力は、IFC及び平衡位置からの変位 u を用いて以下のように記述できる。

$$F_i^\alpha = -\sum_{j,\beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_j^\beta - \frac{1}{2!} \sum_{jk,\beta\gamma} \Psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_j^\beta u_k^\gamma + \dots \quad (1)$$

ここで、 Φ と Ψ はそれぞれ2次の調和IFCと3次の非調和IFCである。この非調和IFCの厳密な計算は長年困難であったが、密度汎関数摂動理論(Density Functional Perturbation Theory, DFPT)などの発展により、2007年頃からシリコンやゲルマニウムなどの軽量で対称性の良い結晶に関しては正確な解析が可能となった^[4]。その後、実空間原子変位法^[5]や調和IFCの差分から非調和IFCを求める方法^[6]によって計算の効率性が増し、複雑な結晶構造の計算が可

能となっている^[7]。なお、原理的にはさらに高次のIFCまで考慮することが可能であるが、3次または4次の項まで含めるのが一般的である。

次に、計算されたIFCをもとにフォノンの輸送物性を計算する。その方法はいくつかあるが、単結晶の場合は格子動力学法を用いて行われることが多い。一方、合金結晶などの空間周期性がない構造に対しては、式(1)のIFCをポテンシャル関数として用いた分子動力学シミュレーションが有用である^[8](ただし、ニュートン力学を解くことになるため古典計算となり、低温域には適用できない)。格子動力学法においては、まず、調和IFCから、ダイナミカル・マトリックスを通して、フォノンの分散関係を計算する。これをもとに、第一ブリルアンゾーン内の任意の波数ベクトル $\mathbf{k}$ および分岐 s におけるフォノン群速度 $v_{\mathbf{k}s}$ が求まる。次に、フェルミ黄金律にもとづきフォノンの生成及び消滅の確率を通じて3-フォノン散乱過程による緩和時間 $\tau_{\mathbf{k}s}$ を計算する。なお、フォノン・フォノン散乱過程としては、結晶の内部熱抵抗に第一義的に寄与する1次の3-フォノン散乱過程のみを取り扱えば十分であることが多い。

以上で得られるフォノン輸送物性(状態密度、群速度、緩和時間)を、ナノ構造化材料の計算に連成する。上述の分子動力学法によって直接的にナノ構造を計算することも原理的には可能であるが、特に3次元材料(例えば粒径が数十ナノメートルの多結晶体)については、計算負

荷が大き過ぎる。そこで、著者らは単結晶計算から得られたフォノン輸送物性をもとに、フォノン気体の運動論的な描像にもとづいたモンテカルロ計算に連成し、ナノ構造化材料の計算を行っている。いくつかのモンテカルロ計算の手法があるが、ここではまず、以下の線形化ボルツマン輸送方程式にもとづいた手法を説明する^[1, 9, 10]。

$$\frac{\partial f_s(\omega, \mathbf{r})}{\partial t} + v_s(\omega) \mathbf{e} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_s(\omega, \mathbf{r}) = \frac{f_s(\omega, \mathbf{r}) - f_0(\omega, T)}{\tau_s(\omega, T)} \quad (2)$$

ここで、 $f(\omega)$ は分布関数、 f_0 はボーズ・アインシュタイン分布関数、 $\mathbf{e}$ はフォノンの伝播方向の単位ベクトルである。これに求めた群速度と緩和時間を入力することによって、第一原理に基づいた計算が可能となる。ここでは簡単のために、波数依存性を（分散関係より）周波数依存性に置き換えて記述している。この場合、フォノンはそれぞれの群速度に従って移流するとともに、ナノ結晶内部でのフォノン散乱によって散乱確率 $P=1-\exp[-\Delta t/\tau_s(\omega)]$ で散乱する。ここで Δt は時間ステップである。実際の計算においては、フォノンが散乱する度に、その全ての状態（周波数、偏向、群速度、方向）を局所温度に対応する平衡分布に従ってリセットする。なお、線形化を行わずに、格子動力学に従って右辺の衝突項を厳密に表して解く方法もあるが、フォノン輸送の計算の場合は、一部の高温伝導材料を除いて緩和時間近似が妥当であるとされる（そうでない材料は研究対象として

面白いことから、ボルツマン輸送方程式を直接的に解くような研究も行われている）。

また、分布関数を解くのではなく、系の片面からフォノンを一つずつ「打ち込んで」反対の面に透過する確率（透過確率 T_p ）を計算することで熱伝導率を求める「レイトレーシング」的なモンテカルロ計算法も開発している^[11]。この場合の熱伝導率はLandauerの公式

$$\kappa_{\text{ph}} = \frac{3}{2} \sum_{\mathbf{k}_s} C_{\mathbf{k}_s} v_{\mathbf{k}_s} \int_0^{\pi/2} T_{p, \mathbf{k}_s}(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 C は比熱、 θ は熱流方向に対するフォノンの入射角である。

フォノン・フォノン散乱（やその他の内部散乱）と界面散乱が独立な事象であると仮定すれば、計算はさらに簡便になる。まず、内部散乱を無視してレイトレーシング法を行い、得られる T_p をもとに界面散乱過程に対する平均自由行程を計算する。

$$\Lambda_{\text{bd}} = \frac{3}{2} L \int_0^{\pi/2} T_p(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (4)$$

ここで、 L は系の長さである。次に、Matthiessen則を用いて内部散乱による平均自由行程 $\Lambda_{\text{int}}(=v\tau)$ と組み合わせて、全体の平均自由行程を求める。

$$\Lambda_{\mathbf{k}_s}^{-1} = \Lambda_{\text{int}, \mathbf{k}_s}^{-1} + \Lambda_{\text{bd}, \mathbf{k}_s}^{-1} \quad (5)$$

そして、これを式(3)に代入すれば熱伝導率を計

算することができる。この手法には、先のボルツマン輸送方程式を解く手法と比較して計算負荷を大幅に軽減できるメリットがある。

いずれの手法においても、界面に到達したフォノンの界面透過確率や散乱形態（鏡面、拡散など）を入力として与える必要がある。フォノンの界面透過関数は分子動力学法^[12, 13]やグリーン関数法^[14, 15]などによって計算することが可能である。分子動力学法は、（例えば式(1)のような）非調和ポテンシャル関数にもとづくため、フォノンが界面で散乱（反射、透過）する際に周波数に変化する（非調和プロセス）を考慮できるメリットがある。一方のグリーン関数法は非調和効果の導入が困難な反面、周波数依存性の解析が容易で計算コストが小さいメリットがある。このように、原子スケールで界面構造が特定できれば界面透過関数が厳密に計算できる一方で、エピタキシャル成長などによって作製した一部の材料を除くと、実際の材料の界面は複雑である上、決定が困難であることが多いため、現時点では、厳密さよりも、実際の界面を可能な限り包括したような理論モデルが有用であるという考え方もある。これに沿ったアプローチの一つとして、一般的な界面透過確率の周波数依存性を踏まえた、以下のモデル式が使われている。

$$t(\omega) = (\gamma\omega/\omega_{\max} + 1)^{-1} \quad (6)$$

このモデルでは、定数 γ によって界面熱コンダ

クタンスが一意に決まる。また、その逆も真であることから、界面熱コンダクタンスをパラメータとすれば、それによって一意に決まる界面透過確率を入力としてモンテカルロ計算を行うことで、ナノ構造化材料の熱伝導率が求まる。界面熱コンダクタンスは実験で測定することができることから、これによって、実測値を取り組んだ計算が可能となる。

以上のような第一原理にもとづく単結晶のフォノン輸送物性計算は、最近では広く行われるようになっており、それらを実装したソフトも複数公開されている^[16-18]。正確な計算を行うにはある程度の知識と経験が必要ではあるが、専門家でなくても計算が行うことができるようになっている。また、それらを入力としたナノ構造化材料の熱伝導計算に関しても、著者らは汎用ソフトを開発しており^[19]、近く公開できる見込みである。

5. おわりに

第一原理にもとづくマルチスケールフォノン輸送解析法やナノスケール熱測定法によって得られたフォノン輸送物性にもとづいた設計指針によって材料が開発できるようになってきた。特に、フォノンモードに依存した熱輸送物性、複雑構造のフォノン輸送特性、界面原子構造と熱輸送の関連に関する技術開発で大きな進展があり、微視的な原理原則に立脚して格子熱伝導を制御する真フォノンエンジニアリングの実践

の機運が高まってきている。本稿で概説した解析手法からもわかるように、フォノン輸送計算は力学の固有値解析や非線形振動解析の延長で理解できるものであり、熱伝導の制御は非線形力学の制御に通じる。従って、非線形力学のさらなる深化が新しい熱機能材料の設計に寄与する可能性は大いにあり、今後の発展が期待される。一方で、実際の材料開発に貢献するには、見出された力学的効果の構造や組成の乱れに対するロバストネスの評価や制御など、作製プロセスを念頭に置いた多様な視点が必要であり、深化に加えて分野を融合した展開も求められている。

- [14] N. Mingo, L. Yang, *Phys. Rev. B* **68**, 245406 (2003).
- [15] H. Zhao, J. B. Freund, *J. Appl. Phys.* **97**, 024903 (2005).
- [16] ShengBTE (<http://www.shengbte.org/>)
- [17] ALAMODE (<http://alamode.readthedocs.org/en/latest/>)
- [18] Phonopy (<https://atzotogo.github.io/phonopy/>)
- [19] TherMAT (<http://www.thermat.jp/>)

.....

参考文献

- [1] T. Hori, G. Chen, J. Shiomi, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 021915 (2014).
- [2] 塩見淳一郎、伝熱、**55**, 9 (2016).
- [3] S. Ju, T. Shiga, L. Feng, Z. Hou, K. Tsuda, J. Shiomi, arXiv:1609.04972.
- [4] D. A. Broido M. Malorny and G. Birner Natalio Mingo D. A. Stewart, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 231922 (2007).
- [5] K. Esfarjani, H. T. Stokes, *Phys. Rev. B* **77**, 144112 (2008); K. Esfarjani, G. Chen, H. T. Stokes, *Phys. Rev. B* **84**, 085204 (2011).
- [6] Z. Tian, J. Garg, K. Esfarjani, T. Shiga, J. Shiomi, G. Chen, *Phys. Rev. B* **85**, 184303 (2012).
- [7] J. Shiomi, K. Esfarjani, G. Chen, *Phys. Rev. B* **84**, 104302 (2011).
- [8] T. Murakami, T. Shiga, T. Hori, K. Esfarjani, J. Shiomi, *Europhys. Lett.* **102**, 46002 (2013).
- [9] S. Mazumdar, A. Majumdar, *J. Heat Transfer* **123**, 749 (2001).
- [10] Q. Hao, G. Chen, M.-S. Jeng, *J. Appl. Phys.* **106**, 114321 (2009).
- [11] T. Hori, J. Shiomi, C. Dames, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 171901 (2015).
- [12] Y. Chalopin et al., *Appl. Phys. Lett.* **101**, 221903 (2012).
- [13] T. Murakami, T. Hori, T. Shiga, J. Shiomi, *Appl. Phys. Express* **7**, 121801 (2014).