

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17982

研究課題名(和文) 第一原理に基づいたナノ構造化バルク熱電変換材料の熱伝導解析

研究課題名(英文) Heat conduction analysis on nanostructured bulk thermoelectric materials from first principles

研究代表者

志賀 拓磨 (Shiga, Takuma)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：10730088

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高性能ナノ構造化バルク熱電材料の創製に向けて、本研究では材料内部と界面におけるフォノン輸送スペクトルを計算する手法を開発し、熱伝導に寄与するフォノンを効果的に抑制する構造制御の指針を得た。また、フォノンの粒子性に加えて波動性を利用した熱伝導抑制では、ナノ構造界面によるフォノンの干渉と共鳴が界面熱抵抗に与える影響を分子シミュレーションによって評価し、さらなる熱伝導抑制に向けたストラテジを得た。さらに、フォノン波動性で重要となるフォノンの可干渉(コヒーレンス)性を分子動力学法によって計算し、平均自由行程と同様にコヒーレンス長は周波数に強く依存し、1-100nmの幅広い値を有することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to realize high-performance thermoelectric materials, we have developed the method calculating phonon transport spectra inside a material and at an interface, and obtained a guidance of structuring for effectively reducing phonon transports contributing to overall heat conduction. As for the manipulation of heat conduction utilizing wave nature of phonons, we have evaluated impacts of interference and resonance by nanostructured interface on the reduction of thermal conductivity by means of phonon-wave packet and atomistic Green's function methods. Besides this, we performed molecular dynamics simulations to estimate phonon coherence length, which is important length scale in structural control utilizing wave nature of phonons. As results, we identified that, similar with phonon mean free path, coherence length is strongly dependent on frequency and widely distributed from 1 to 100 nm.

研究分野：熱工学

キーワード：フォノン 界面熱輸送 数 第一原理計算 フォノンコヒーレンス 熱電変換 分子動力学法 格子動力学法 グリーン関数

### 1. 研究開始当初の背景

温度差から電圧が得られる熱電変換は、排熱利用において高い有為性をもつ環境発電である。これまで合金など様々な構造制御が実施されてきたが、その中でも特に成功を収めているのがナノ構造化である(図 1)。

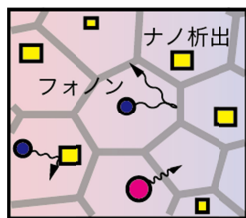


図 1 ナノ構造化バルク熱電材料中の熱(フォノン)輸送の模式図。

ナノ構造化では母材中に導入されたナノ構造体や、ナノ粒子の一体焼結によって導入された界面によって熱(フォノン)輸送が効率的に阻害され、その結果、大幅な熱伝導率の低減に成功している。例えば、有力な熱電材料である鉛テルルや、これまで有力視されてこなかったシリコンにおいてそれぞれ従来の二倍、三倍を超える熱電変換効率の改善が報告されている。このようにナノ構造化は熱電変換性能において有力なアプローチであることが示されたが、ナノ構造体のサイズや形状などの長さスケールは経験的に決定されているのが現状である、熱電性能をさらに向上させるためには、フォノン輸送原理に基づいたナノ構造体設計が必要不可欠である。

ナノ構造化材料に対する熱伝導解析では、母材中にはもちろんのこと、ナノ構造体-母材(ナノ構造体)間界面など異なる長さスケールにおける熱輸送解析を基礎としたマルチスケール・フォノン解析が求められる。近年確立しつつある第一原理熱伝導解析法によって得られた群速度や緩和時間などのフォノンの輸送情報を入力としたフォノンモンテカルロ・シミュレーションによって、ナノ構造化バルク材料中の熱伝導解析が行われ構造体の種類や長さスケールが熱伝導に及ぼす影響が調べられてきたが、現状のフォノンモンテカルロ・シミュレーションではナノ構造界面におけるフォノン輸送は現象論的に取り扱われているため、界面構造や結合状態などを反映した界面フォノン輸送スペクトルを考慮した熱伝導解析はまだない。

また、フォノンモンテカルロ・シミュレーションにおいて、母材中のフォノン輸送は第一原理熱伝導解析結果を用いるため、シリコンや鉛テルルなど比較的単純な結晶構造を有する材料を母材とすることが多く、第一原理熱伝導解析の計算コストが高い、複雑な結晶構造を有する結晶への適用も極めて限定的である。

### 2. 研究の目的

本研究では複雑な結晶構造を有する材料のフォノン輸送を効率的に計算する手法お

よび界面におけるフォノン輸送スペクトルを計算する手法を開発し、材料内部ならびに界面フォノン輸送スペクトルを明らかにすることを目的とする。また、ナノ構造化によって顕著になるフォノンの波動性を考慮した界面フォノン輸送制御によって材料全体の熱伝導を制御する方法を確立することを旨とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) フォノン熱伝導のモデリング

気体分子運動論に基づけば、熱伝導率は波数ベクトル  $\mathbf{q}$ 、偏向(分岐)  $j$  のフォノンの熱容量  $C(\mathbf{q}j)$ 、群速度  $v(\mathbf{q}j)$  の二乗および緩和時間  $\tau(\mathbf{q}j)$  の積で表すことができる。熱容量と群速度は調和原子間力定数を用いた動力学方程式によって求めることができるから、フォノン熱伝導のモデリングでは非調和性に由来した緩和時間の適切なモデリングが必要になる。

熱抵抗に最も支配的な 3 フォノン散乱において、フォノンの平衡分布に対して高温極限を取り、散乱強度(三次非調和力定数)の Fourier 変換に対して Klemens の近似を用いると、緩和時間はエネルギー・運動量保存のみで決まる散乱位相空間とフォノン周波数の二乗の積で表されるため、緩和時間はフォノンの調和物性によって求めることが可能である。

#### (2) 界面熱輸送スペクトル解析法

界面熱輸送スペクトルは Saaskilahti らの方法に従い、界面を構成する材料 A と材料 B 中の異なる二原子 ( $i, j$ ) 間に働く力  $\mathbf{F}_{ij}(t)$  と速度  $\mathbf{v}_i(t)$ 、 $\mathbf{v}_j(t)$  を用いて局所熱流  $Q_{ij}(t)$  を  $Q_{ij}(t) = \langle \mathbf{F}_{ij}(t) \cdot (\mathbf{v}_i(t) + \mathbf{v}_j(t)) / 2 \rangle$  で定義し、 $Q_{ij}$  の Fourier 変換を行うことで、熱流束スペクトルを求めた。ここで  $t$  は時刻、 $\langle \dots \rangle$  は統計平均を示す。

#### (3) フォノンコヒーレンス長の計算

二地点  $\mathbf{r}_1$  と  $\mathbf{r}_2$  における信号  $u(\mathbf{r}_1, t)$  と  $v(\mathbf{r}_2, t)$  の空間的な可干渉(コヒーレンス)性を評価する際には、相関を表す  $u$  と  $v$  のクロススペクトル  $S_{uv}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$  を導入すればよい。一様かつ等方的な系では  $S_{uv}$  は二地点の相対距離のみに依存することに注意すれば、コヒーレンスは  $C(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \omega) = |S_{uv}|^2 / S_{uu} S_{vv}$  で求まる。ここで  $S_{uu}$  と  $S_{vv}$  は  $u$  と  $v$  のパワースペクトルである。

本計算では固体アルゴンを対象とし、原子の位置・速度は分子動力学法を用いて計算した。アルゴン原子間の相互作用は 12-6 型の Lennard-Jones ポテンシャルを使用し、ポテンシャルにおけるエネルギーおよび長さスケールは 1.03 meV、3.4 Å に設定した。

S/N 比を高めるために、特定の領域のアルゴン原子を周波数  $\omega$  で強制振動させ、フォノンを励起し、強制振動領域から距離  $r$  におけるフォノンと強制振動領域で励起しているフォノンのコヒーレンスを計算した。距離を

変えながら計算を繰り返すことで、コヒーレンスの距離依存性を求め、その空間減衰からコヒーレンス長を抽出した。

#### 4. 研究成果

##### (1) フォノン熱伝導のモデリング

本手法を異なる結晶構造・熱伝導率(1-100 W/m-K)を有する材料(シリコン、鉛テルル、マグネシウムシリサイド、ハーフホイスター ZrCoSb、スクッテルダイト、チタン酸ストロンチウム)に適用し、室温における緩和時間の周波数依存性を計算した。第一原理に基づいて計算した緩和時間と比較すると、幅広い材料の緩和時間の複雑な周波数依存性を比較的良好に再現していることがわかった。

しかし、大きな格子非調和性やラットリング効果による特徴的な緩和時間の周波数依存性は再現できていないのに加え、シリコンや鉛テルルにおいては低周波数領域の緩和時間の周波数依存性の算を過小評価していることがわかった。ただし、算数を適切に調節すれば第一原理的に得られる緩和時間の周波数依存性をよく再現できることから、三次非調和性由来する散乱強度の適切なモデリングが必要になることが明らかになった。

低周波数領域の緩和時間の周波数依存性の再現性などモデルには改善の余地があるものの、材料の緩和時間ならびに熱伝導率スペクトルを調和物性のみで求めることができることから、これまで第一原理熱伝導解析の適用が難しかった結晶格子に数十から数百の原子を含む複雑系のフォノン輸送特性を微視的に評価することが可能である。また、熱伝導率スペクトルによってフォノンの輸送を効果的に阻害する構造体の種類や長さスケールを同定できるため、本モデルを用いることで熱電材料の高性能化の構造設計指針を得ることができることを示した。

##### (2) 界面熱輸送スペクトル解析法

質量が異なるアルゴン結晶が接合した系に対して非平衡分子動力学シミュレーションを行い、界面熱輸送スペクトルを計算した。熱流に垂直な断面は  $5.3 \times 5.3 \text{ nm}^2$  を選び、熱流方向の長さは  $22.26 \text{ nm}$  とした。系の両端は固定されており、隣接している領域の温度を高温と低温にすることで、温度差を与えた。温度差は平均温度の 10% になるように設定し、平均温度は  $T_{\text{ave}}=1, 5, 10, 30, 40 \text{ K}$  を選んだ。

系が非平衡定常状態に達したのち、界面近傍の原子間の力と速度から局所熱流束スペクトルを計算した。得られた熱流束スペクトルの妥当性を検証するため、 $T_{\text{ave}}=1 \text{ K}$  における熱流束スペクトルと原子グリーン関数法から得られる透過関数を比較したところ、互いによく一致することを確認した。 $T_{\text{ave}}=1 \text{ K}$  では格子非調和性が小さく、界面を通過するフォノンは弾性散乱が支配的であるから、調和理論に基づいた原子グリーン関数計算結果と一致により、本計算手法が妥当であるこ

とを確認した。

次に平均温度を変えながらスペクトル計算を行った結果、カットオフ周波数以上の周波数領域でもスペクトルを有し、特に温度が高くなるほどこの傾向が顕著になった。これは温度上昇によって、界面近傍において非弾性的なフォノン輸送が促進されたためである。通常、界面熱輸送は弾性的な散乱チャンネルが支配的であるが、Lennard-Jones 固体など格子非調和性が大きい系では、非弾性的な散乱チャンネルも熱コンダクタンスに与える影響は大きいことがわかった。

一般的にフォノンは波束として材料内部を伝搬し、系における特徴的な長さスケールに対して波束の空間広がり十分に小さければフォノンは粒子として取り扱える。しかし、ナノ構造化によって生じた界面や構造の長さスケールがフォノン波束の空間広がりと同程度またはそれ以下になるとフォノンの波動的な性質が顕著になることから、フォノンの波動性を用いたフォノン輸送制御が可能である。そこで、界面フォノン輸送スペクトル解析と並行して、ナノ構造化によるフォノン波動性を利用した輸送制御を行った。

フォノンの干渉を利用した輸送制御では、シリコン母材の中に、シリコン・ゲルマニウム合金薄膜を入れることで、異なるインピーダンスを有する複数の伝搬経路を導入した。これにより、伝搬フォノンに位相差を生じさせ、弱め合う干渉によって界面透過率の制御を行った。最近接と次近接相互作用の大きさをコントロールすることで、完全反射となる周波数を制御することに成功した。干渉に対して共鳴では、シリコン母材の中に直径が数ナノメートルのゲルマニウムナノ粒子を埋め込まれた系を対象とし、ゲルマニウムナノ粒子との共鳴による透過率の周波数依存性を調べた。一般的に干渉・共鳴による完全反射の周波数帯は狭いため、ナノ粒子の直径やナノ粒子の空間配置を変えることで、単一ナノ粒子との共鳴だけではなく、ナノ粒子同士の協同的な振動状態との共鳴も利用し、比較的広い周波数帯のフォノンの透過率を制御することに成功した。

干渉と共鳴を利用したフォノン輸送のさらなる制御に向けて、マテリアルズ・インフォマティクスによるフォノン透過率制御を行った。本計算では様々な超格子膜厚の組み合わせに対して、原子グリーン関数法によって計算した界面熱コンダクタンスを入力としてベイズ最適化を行うことで、界面熱抵抗が最大となる構造を同定した。

##### (3) フォノンコヒーレンス長の計算

異なる超格子厚みを有する質量差 Lennard-Jones 超格子を対象にコヒーレンス長の計算を行った。強制振動方向を変えることで、励起するフォノンの偏向を制御し、20 K におけるコヒーレンス長の周波数依存性を計算した。その結果、コヒーレンス長は超格

子厚みに依らず 1-100 nm まで幅広く分布し、偏向に強く依存することが明らかになった。コヒーレント長と平均自由行程の大小関係を明らかにするため、厚み 1 nm の超格子の平均自由行程を計算し、コヒーレンス長と比較した結果、周波数依存性や長さスケールの分布は概ね一致することがわかった。これは本計算では不純物などによる外因的な散乱は含んでおらず、位相緩和はフォノン同士の散乱のみに起因するためである。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計 8 件)

- (1) Lei Feng, Takuma Shiga, and Junichiro Shiomi, Phonon transport in perovskite SrTiO<sub>3</sub> from first principles, *Applied Physics Express* **8**, 071501 (2015). 査読有 DOI:10.7567/APEX.8.071501
- (2) Takuma Shiga, Daisuke Aketo, Lei Feng, and Junichiro Shiomi, Harmonic phonon theory for calculating thermal conductivity spectrum from first-principles dispersion relations, *Applied Physics Letters* **108**, 201903 (2016). 査読有 DOI:10.1063/1.4950851
- (3) Haoxue Han, Lei Feng, Shiyun Xiong, Takuma Shiga, Junichiro Shiomi, Sevastian Volz, and Yuriy A. Kosevich, Effects of phonon interference through long range interatomic bonds on thermal interface conductance, *Low Temperature Physics* **42**, 902 (2016). 査読有 DOI:10.1063/1.4960498
- (4) Haoxue Han, Lei Feng, Shiyun Xiong, Takuma Shiga, Junichiro Shiomi, Sevastian Volz, and Yuriy A. Kosevich, Long range interatomic forces can minimize heat transfer: from slow-down of longitudinal optical phonons to thermal conductivity minimum, *Physical Review B* **94**, 054306 (2016). 査読有 DOI:10.1103/PhysRevB.94.054306
- (5) Masato Ohnishi, Takuma Shiga, and Junichiro Shiomi, Effects of Defects on Thermoelectric Properties of Carbon Nanotubes, *Physical Review B* **95**, 155405 (2017). 査読有 DOI:10.1103/PhysRevB.95.155405
- (6) Shenghong Ju, Takuma Shiga, Lei Feng, Zhufen Hou, Koji Tsuda, and Junichiro Shiomi, Designing nanostructures for interfacial phonon transport via Bayesian optimization, *Physical Review X* **7**, 021024 (2017) 査読有 DOI:10.1103/PhysRevX.7.021024
- (7) Anuj Arora, Takuma Hori, Takuma Shiga, and Junichiro Shiomi, Thermal rectification in restructured graphene with locally modulated temperature dependence of thermal conductivity, *Physical Review B* **96**, 165419 (2017). 査読有 DOI:10.1103/PhysRevB.96.165419

- (8) Lei Feng, Takuma Shiga, Haoxue Han, Shenghong Ju, Yuriy A. Kosevich, and Junichiro Shiomi, Phonon interference resonance effects by nanoparticle embedded in a matrix, *Physical Review B* **96**, 220301(R) (2017). 査読有 DOI:10.1103/PhysRevB.96.220301

##### [学会発表](計 22 件)

- (1) Tsubasa Otsubo, Hideaki Otake, Takuma Shiga, Junichiro Shiomi, Masaru Itakura, Haruhiko Udono, Effect of Bi and Sb Dopant on Lattice Thermal Conductivity in Melt Grown Mg<sub>2</sub>Si, Material Research Society (2015).
- (2) Takuma Shiga, Takuru Murakami, and Junichiro Shiomi, Spectral analysis of interfacial phonon transport across dissimilar crystalline solids, The 5th International Symposium on Micro and Nano Technology (2015).
- (3) 志賀拓磨, 塩見淳一郎, 熱伝導制御に向けたフォノンのコヒーレンス長の評価, 第 52 回日本伝熱シンポジウム (2015).
- (4) 馮磊, 志賀拓磨, 塩見淳一郎, 第一原理計算に基づいた SrTiO<sub>3</sub> のフォノン輸送解析, 第 52 回日本伝熱シンポジウム (2015).
- (5) アヌージ アローラ, 三橋史樹, 堀琢磨, 志賀拓磨, 塩見淳一郎, 再構造化グラフェンの熱伝導および整流性, 第 52 回日本伝熱シンポジウム (2015).
- (6) Lei Feng, Takuma Shiga, and Junichiro Shiomi, Phonon transport in perovskite SrTiO<sub>3</sub> from first-principles, The 34th International Conference on Thermoelectrics (ICT2015) (2015).
- (7) Takuma Shiga, Daisuke Aketo, Lei Feng, and Junichiro Shiomi, Empirical model of heat conduction for a screening of high-performance thermoelectric materials, The 34th International Conference on Thermoelectrics (ICT) (2015).
- (8) Anuj Arora, Fumiki Mitsushashi, Takuma Hori, Takuma Shiga, and Junichiro Shiomi, Thermal conductivity and rectification study of restructured Graphene, Phonons 2015 (2015).
- (9) 志賀拓磨, 明戸大介, 馮磊, 塩見淳一郎, 高性能熱電変換材料の探索に向けた格子熱伝導率のモデリング, 第 12 回日本熱電学会学術講演会 (2015).
- (10) フウライ, 志賀拓磨, 塩見淳一郎, 第一原理に基づいたチタン酸ストロンチウムのフォノン輸送解析, 第 12 回日本熱

- 電学会学術講演会 (2015).
- (11) [招待講演] Takuma Shiga and Junichiro Shiomi, Investigation on Phonon Coherence of Heat Conduction Control, Twelfth International Conference on Flow Dynamics (ICFD2015) (2015).
  - (12) [招待講演] Takuma Shiga, Heat conduction analysis from first principles, Magnetics and Optics Research International Symposium (2015).
  - (13) Makoto Kashiwagi, Yuta Sudo, Takuma Hori, Takuma Shiga, and Junichiro Shiomi, Thermal Conductivity of Porous Media from Phonon Transport Viewpoint, The First Pacific Rim Thermal Engineering Conference (PRTEC) (2016).
  - (14) Masato Ohnishi, Takuma Shiga, and Junichiro Shiomi, Effects of Defects and Strain on Thermoelectric Properties of Single-walled Carbon Nanotubes, APS March Meeting (2016).
  - (15) Yuxuan Liao, Takuma Shiga, Makoto Kashiwagi, and Junichiro Shiomi, Investigation of Heat Conduction on Phononic Crystal, 第64回応用物理学会春季学術講演会 (2017).
  - (16) Takuma Shiga and Junichiro Shiomi, Heat Conduction Analysis Involving in Effect Arising from Phonon Coherence, Material Reserch Society (MRS) Spring meeting (2017).
  - (17) 馮磊, 志賀拓磨, Han Haoxue, Shenghong Ju, Kosevich, Yuriy A., 塩見淳一郎, 母材に埋め込まれたナノ粒子のフォノン共鳴, 第54回日本伝熱シンポジウム (2017).
  - (18) [招待講演] Takuma Shiga, Yuxuan Liao, Makoto Kashiwagi, and Junichiro Shiomi, Contribution of coherent and incoherent phonons to heat conduction, 9th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena (2017)
  - (19) [招待講演] 志賀拓磨, 塩見淳一郎, 界面・ナノ構造を用いたフォノン輸送エンジニアリング, 応用物理学会フォノンエンジニアリング研究グループ JST「微小エネ」領域合同研究会
  - (20) [招待講演] Takuma Shiga, Manipulation of thermal conductivity of material by nanostructure, interface, and local&non-local wave nature of phonon, ICTP-Eurasian Centre for Advanced Research, Recent Progress in the Physics of Thermal Transport (2017).
  - (21) Lei Feng, Takuma Shiga, Haoxue Han, Shenghong Ju, Yuriy A. Kosevich, and

Junichiro Shiomi, Phonon-interference resonance effects of nanoparticle embedded in a matrix, APS March Meeting (2018).

- (22) Yuxuan Liao, Takuma Shiga, Makoto Kashiwagi, and Junichiro Shiomi, Mechanism of Coherence Heat Conduction in Phononic Crystal, APS March Meeting (2018).

〔図書〕(計1件)

- (1) 志賀拓磨, マイクロ・ナノスケールの次世代熱制御技術 フォノンエンジニアリング (分筆: 第2章ナノ熱計測・シミュレーション 第5節フォノン輸送のマルチスケール性) エヌ・ティー・エス (2017).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)  
取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.phonon.t.u-tokyo.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

志賀 拓磨 (SHIGA, Takuma)

東京大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 10730088