

令和元年6月14日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04274

研究課題名(和文)フォノンスペクトル・エンジニアリングによる高度な熱輸送制御

研究課題名(英文)Control of thermal transport by advanced spectral phonon engineering

研究代表者

塩見 淳一郎 (SHIOMI, Junichiro)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：40451786

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：まず，原子レベルからフォノンの波動性を評価する理論・数値解析手法を開発し，ナノワイヤージャクションや重いナノ粒子の析出によって，フォノン波の共鳴を誘起し，フォノン輸送を遮断することができることを示した．次に，フォノンスペクトル制御によって，熱伝導率の温度依存性の符号を反転させることを示した．また，粒径が数nmのナノ多結晶体の熱伝導率の計測と解析を行い，フォノンの平均自由行程が究極的に低減されることを示した．さらに，これらの知見をもとに，熱伝導スペクトル全体を階層的に制御する熱電材料を開発した．加えて，多結晶系においてフォノンドラッグによるゼーベック係数と熱伝導率サイズ依存性を明らかにした．

研究成果の学術的意義や社会的意義

フォノンの波動的特性の理解とそれを利用した熱輸送制御，高付加価値の熱伝導物性の実現のためのフォノンスペクトル制御，フォノンドラッグに着目した電子物性との独立制御の3項目について得られた成果は，従来よりも高度な制御原理を利用した，より付加価値の高い熱輸送制御性を示すものである．加えて，いずれも基礎原理まで深めた解析を伴っていることから，基礎に根付いたフォノンエンジニアリングの学術的な進展に寄与した．フォノン伝導性能は最も重要な熱機能の1つであり，熱エネルギー輸送はもとより，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)を決定するため，様々な応用への発展も見込まれる．

研究成果の概要(英文)：First, we developed theoretical and numerical methods to evaluate the wave property of phonons from the atomic level, and showed that the resonance of phonon waves can be induced and phonon transport can be interrupted by installing nanowire junctions and imbedding heavy nanoparticles in a matrix. Next, it was shown that the sign of temperature dependence of thermal conductivity can be reversed by phonon spectrum control. We also measured and analyzed the thermal conductivity of nanocrystals with a particle size of several nanometers, and showed that the phonon mean free paths were ultimately reduced. Furthermore, based on these findings, we developed a thermoelectric material that hierarchically controls the entire heat conduction spectrum. In addition, we clarified the using polycrystalline materials the size dependence of phonon-drag-induced Seebeck coefficient and thermal conductivity.

研究分野：分子熱工学

キーワード：熱工学 フォノンエンジニアリング 熱輸送制御 熱伝導スペクトル

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

熱エネルギーを適切な時間と空間に移す技術は、排熱利用、環境発電、電子や光デバイスの熱マネジメントなどにおいて重要である。システムと材料の開発が一体となったアプローチが必要となる中で、優れた熱エネルギー輸送、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1つであり、熱エネルギー輸送はもとより、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。熱伝導はその拡散性の強さから、制御が困難であるとされてきたが、近年の熱工学分野では、ナノスケール構造の合成、観察、物性評価技術の発展を受けて、その設計性および制御性が向上している。特筆すべきは、これらが単に経験的に作製されたのではなく、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（格子動力学法、分子動力学法、モンテカルロ法を連成）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（フォノン群速度、緩和時間、平均自由行程など）にもとづいた設計指針によって作製されている点にある。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係に関する技術開発で進展があり、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への機運が高まってきている。一方で、フォノンエンジニアリングをより社会的にインパクトのある工学に発展させるためには、フォノンの波動性の発現などの、より高度な制御原理を利用したスペクトル制御をもとに、より付加価値の高い効果を実現する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、以下の3つの課題に取り組む。

(1) フォノンの波動的特性の理解とそれを利用した熱輸送制御

これまでの成果の多くはフォノンを粒子として捉え、フォノン気体の「弾道輸送性」に着目したものであるが、格子振動であるフォノンは本来波であるため、干渉などの波動的な性質を有する。フォノンを波として捉えた熱輸送の制御は、フォトニック結晶とのアナロジーで議論されて来たが、フォノンの波動性の物理に関する知見が不足しているのが現状である。そこで、本研究では、原子レベルからフォノンの波動性を評価する理論・数値解析手法を開発して基礎的な波動物性を明らかにするとともに、それにもとづいて設計したいくつかのナノ構造に対してフォノンエンジニアリング効果を評価する。

(2) 高付加価値の熱伝導物性の実現のためのフォノンスペクトル制御

近年の研究によって、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。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、より付加価値の高い熱機能を生み出すことができる。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い（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）。本研究では、熱伝導スペクトルの低周波領域を選択的に抑制することで、室温付近での温度依存性の符号を反転できることを実証する。また、究極的な熱伝導率の低減を念頭に、粒径が一桁ナノメートルのナノ多結晶体の熱伝導率の評価と解析を行う。さらに、これらで得られた知見をもとに、熱伝導スペクトル全体を階層的に制御する熱電材料を開発し、その性能を評価する。

(3) フォノンドラッグに着目した電子物性との独立制御

エネルギー変換で重要となる電子輸送とのカップリングおよびディカップリングに取り込む。熱電変換においては、電気伝導を阻害せずに熱伝導率を低減することが重要であり、申請者らはこれまで、フォノンの粒子的描像から、ナノ構造の代表長さをフォノン平均自由行程よりも小さく、電子のそれよりも大きくすることで、フォノン熱伝導を有意に低減することに成功してきた。本研究では、さらに、フォノンドラッグに寄与してゼーベック効果を増大させるフォノンのスペクトルを明らかにすることで、それらを生かしながら熱伝導に寄与するフォノンを抑制するスペクトル・エンジニアリングの方向性を示す。

3. 研究の方法

研究目的を達成するために、以下の方法で研究を行った。中心的な材料として、最も安価な材料の1つであるシリコン（Si）および関連の化合物を取り扱った。Siは安全な上に埋蔵量が豊富であり、現在のSiテクノロジーとコンパティブルなため加工や実装する際のプロセッシングコストが低く抑えられる。

(1) フォノンの波動的特性の理解とそれを利用した熱輸送制御

局所的なナノ構造によって、局所的なフォノンの共鳴を促すことができれば、周期構造は必要なく、材料の実現性やバルク材への展開が容易となる。そこで、フォノンの局所的な共鳴効果を検証するために（A）Si ナノワイヤーのジャンクションを有する系、および（B）Si 母材中にゲルマニウムナノ粒子を埋め込んだ系（図1）の2つの系について、分子動力学法、波束法、原子グリーン関数法を適宜使用して、共鳴の状態やそのフォノン透過関数や熱伝導への影響を評価した。

(2) 高付加価値の熱伝導物性の実現のためのフォノンスペクトル制御

まずは、熱伝導率の温度依存性の符号を負から正に反転させることをターゲットとして、Si,

シリコンカーバイド、ダイヤモンドを例にとり、ナノ多結晶化によって熱伝導率の温度依存性が変調される効果を、第一原理にもとづく非調和格子動力学とボルツマン輸送モデルを用いて定量的に評価した。

次に、粒径が3nm~40nmのSiナノ多結晶薄膜について、時間領域サーモリフレクタンス法を用いて、熱伝導率の温度依存性を測定した。また、界面構造を再現した原子グリーン関数法によって界面でのフォノン透過関数を計算し、それをボルツマン輸送モデルに入力することによって、熱伝導率の温度依存性を求めた。

最後に、Siナノ粒子、ナノ細孔、および析出金属ナノ粒子が異なるサイズ分布で存在する複合材を作製し、階層的なフォノンスペクトルの制御により熱伝導率が低減された熱電材料を作製し性能評価した。

(3)フォノンドラッグに着目した電子物性との独立制御

フォノンドラッグ効果を利用してゼーベック係数を向上すること検討した。そのために、「熱伝導スペクトル」と「フォノンドラッグスペクトル」の違い明らかにするべく、粒径の異なる高密度のSi多結晶を作製し、幅広い温度域(50 K-300 K)での熱伝導率とゼーベック係数を測定した。さらに、ボルツマン輸送にもとづくモデルを用いながら、ゼーベック係数へのフォノンドラッグの寄与を定量化した。

4. 研究成果

(1)フォノンの波動的特性の理解とそれを利用した熱輸送制御

フォノンの粒子的振る舞いの科学に加えて、フォノンの波動性に着目し、干渉や回折によって熱伝導率を低減する構造を検討した。波動的特性を発現するには、干渉する波がコヒーレントである(位相に一定の関係がある)必要がある。そこで、原子レベルからフォノンの波動性を評価する理論・数値解析手法を開発して、周期構造などのフォノン波の基礎物性を明らかにした。具体的には、分子動力学法を用いてナノスケール構造の片側で励起したフォノンが伝播される際の相互相関を計算することによってフォノンのコヒーレント長(位相緩和長)を計算した。計算はフォノン・フォノン散乱や界面フォノン散乱などの基礎的な散乱過程も含めて行い、フォノンの波動的特性を発現し得る構造の長さスケールを同定した。

また、上記の(A)と(B)の系について、フォノンの干渉・共鳴効果について解析した。(A)のSiナノワイヤージャンクション系においては、ジャンクションにおける2つのナノワイヤのモードの混成によって、強いフォノン共鳴が生じ、室温における熱伝導率が0.2W/mKを下回ることが分かった。さらに、モンテカルロ法によりフォノン粒子のボルツマン輸送も併せて行うことで、波動的な効果と粒子的な効果の相対的なインパクトの評価も行った。その結果、波動的効果な共鳴の効果と粒子的な散乱の効果が熱伝導率低減に同等に寄与していることがわかった。

一方、(B)のSiに直径が数nmのゲルマニウムナノ粒子を埋め込んだ構造に対してフォノン透過計算を行った結果、これまでのナノ構造では制御が困難であった1テラヘルツ近傍の周波数を有する音響フォノンの伝播を効率的に阻害することができることがわかった。図1に示すように、母材よりも粒子が重い場合において、特定の周波数で共鳴が起り、フォノン輸送をほぼ完全に遮断できる。なお、局所的な現象であることから、周期的な構造を必要としないことが大きな利点である。さらに、粒子が集合した際の効果についても詳細に明らかにした。

加えて、同様の波動性を活かしたコンセプトで超格子構造の最適設計なども行った。その際、機械学習的な手法を取り入れ、非周期的な自由度も含めて効率的に最適化を行った。

(2)高付加価値の熱伝導物性の実現のためのフォノンスペクトル制御

まず、Siとダイヤモンドをナノ多結晶化した際の熱伝導率の温度依存性を図2に示す。粒界によって、平均自由行程が長く低周波数のフォノンが散乱され、高周波数のフォノンが支配的になることで、量子効果の影響が大きくなる。このように、熱伝導スペクトルの低周波領域を選択的に抑制することで、室温付近で熱伝導率の温度依存性の符号を反転できることを示した。

次に、粒径が極端に小さい場合の界面フォノン散乱の理解を目的に、粒径が3nmのSi多結晶の熱伝導およびその温度依存性の計測を行った結果、50-300Kの広い範囲でアモルファスSiの熱伝導率よりも優位に小さいことがわかった(図3)。そこで、原子グリーン関数法によって界面のフォノン透過スペクトルを計算し、それを入力としたナノ多結晶の熱伝導率を計算した結果、周波数の低い(熱伝導率への寄与が大きい)音響フォノンの平均自由行程が波長の

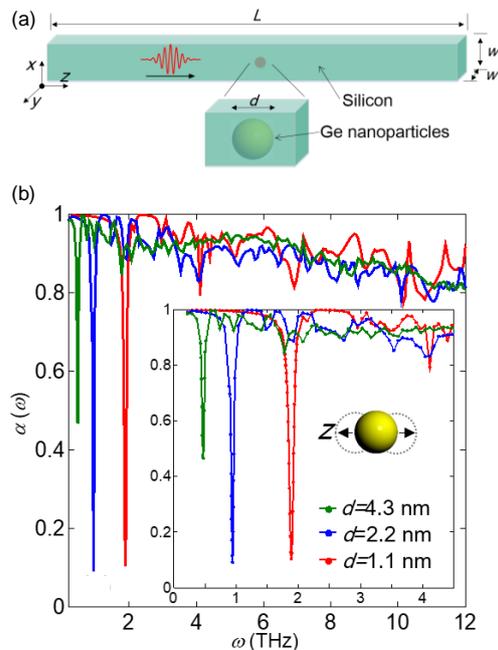


図1 (a)Si母材の中に埋め込まれたゲルマニウムナノ粒子の系の模式図(b)縦波音響フォノンの透過関数

モデルを用いながら、ゼーベック係数へのフォ

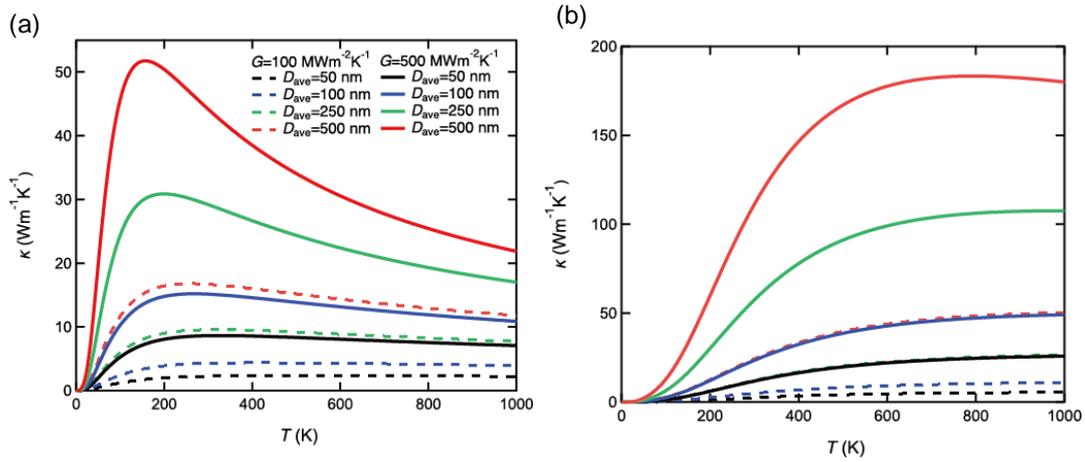


図 2 ナノ多結晶化した際の熱伝導率の温度依存性. (a)シリコン, および(b)ダイヤモンドの場合

半分よりも短くなり、究極的なフォノン輸送の抑制が実現できていることが明らかになった。それまでの研究で明らかにした各種の効果を合わせて、Siを基盤とした環境親和型および低コスト材料の無次元性能指数 (ZT) を向上するべく、ナノ粒界、ナノドット、ナノ空孔、金属ナノ粒子などのナノ構造を有するナノ Si 複合材を開発した。メタルアシストエッチングにより作製したポーラス Si ナノワイヤーをプラズマ焼結によって高密度化しながら複雑ナノ構造化することで、様々なナノ構造を階層的な長さスケールで作り込んだ。得られた材料は非常に低い熱伝導率を示しながらも、高いパワーファクターを維持し、ほぼ Si のみを用いた材料としては非常に高い値である $ZT=0.3@$ 室温を実現することに成功した。

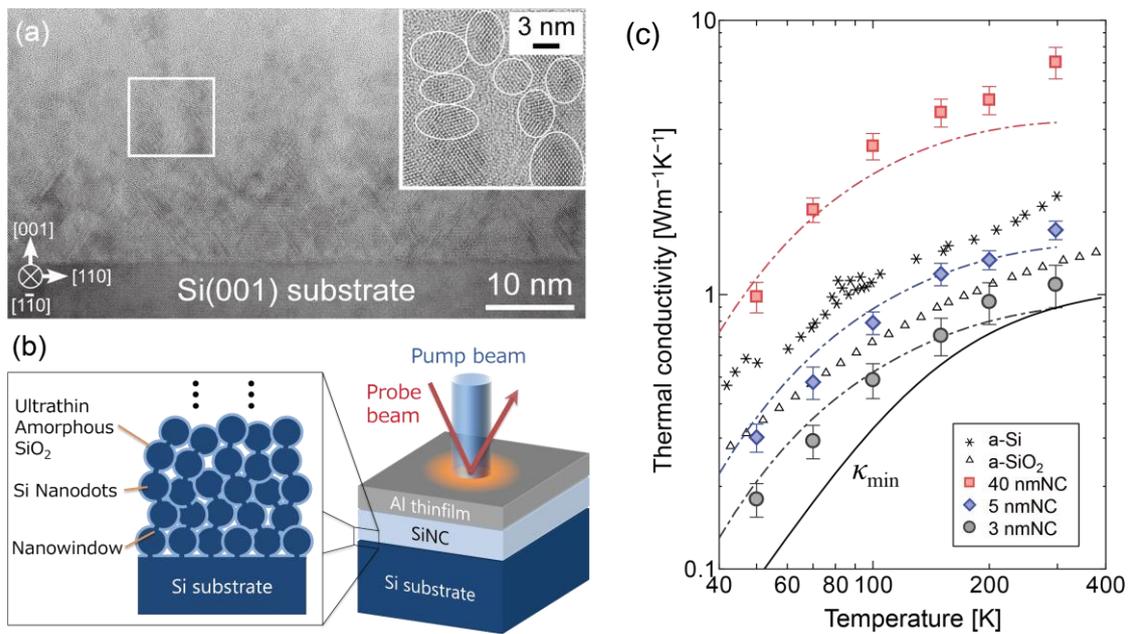


図 3 (a)シリコンナノ多結晶体. (b)時間領域サーモリフレクタンス法計測. (c)熱伝導率の温度依存性. マーカーが実験結果で線が計算結果.

(3) フォノンドラッグに着目した電子物性との独立制御

フォノンドラッグ効果については単結晶材料を中心に報告例は古くからあるが、一般に、キャリア・フォノン相互作用が大きい材料は熱伝導率も大きいため、結果的には ZT を増大させることにはならないというジレンマがあった。本研究では、フォノンスペクトル制御によって、このジレンマを解消することを考えた。つまり、フォノンスペクトルを考慮すると、フォノンドラッグに寄与するフォノンと、熱伝導率に寄与するフォノンでは、波数・周波数・分岐が異なると考えられる。平均粒径が $50 \mu\text{m}$ の Si ナノ粒子焼結体を作製して、熱伝導率およびゼーベック係数の温度依存性を測定した。作製した Si ナノ粒子焼結体の熱伝導率およびゼーベック係数は、単結晶 Si のそれと比べて大きく低下した (図 4)。ボルツマン輸送に基づく理論モデル計算を用いて解析した結果、ゼーベック係数の低減はフォノンドラッグ効果のサイズ依存性によるものであることがわかった。また、フォノンドラッグ効果に寄与するフォノンの平均自由

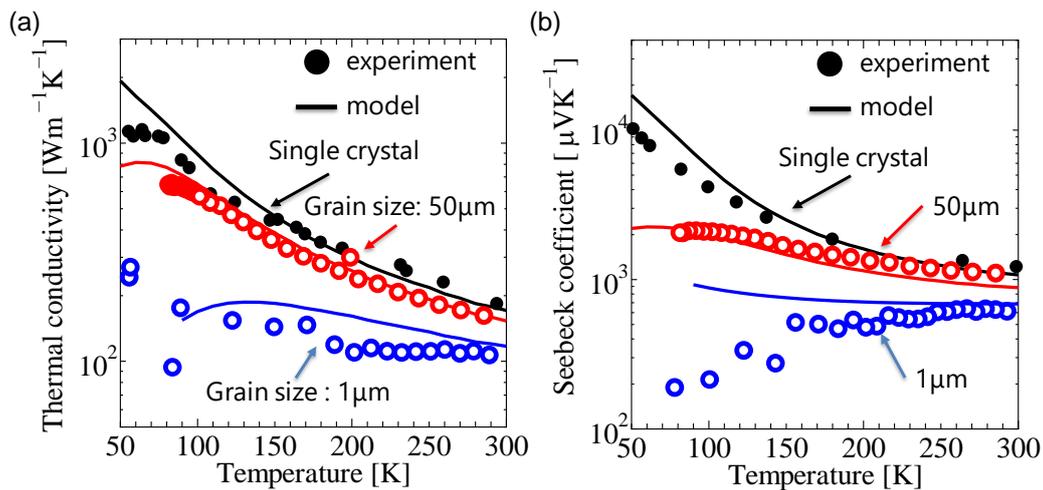


図4 シリコンナノ多結晶の熱伝導率の温度依存性. マーカーが実験結果で、線が計算結果.

行程は熱伝導に寄与するそれに比べて長いことがわかった。これらより、直径数 nm のナノ析出構造などの高周波数（短平均自由行程）のフォノンを選択的に散乱する適切なナノ構造の導入することで、フォノンドラッグ効果を活かしながら熱伝導率を低減することにより熱電性能が向上できる可能性を示した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 19 件)

1. Dengke Ma, Anuj Arora, Shichen Deng, Junichiro Shiomi, Nuo Yang, Quantifying phonon particle and wave transport in nanostructures--The unexpectedly strong particle effect in silicon nanophononic metamaterial with cross junction, *Materials Today Physics*, **8**, 56-61 (2019).
doi.org/10.1016/j.mtphys.2019.01.002
2. Takuma Hori, Junichiro Shiomi, Tuning phonon transport spectrum for better thermoelectric materials, *Science and Technology of Advanced Materials*, **20**, 10-25 (2018).
doi.org/10.1080/14686996.2018.1548884
3. Yuxuan Liao, Takuma Shiga, Makoto Kashiwagi, Junichiro Shiomi, Akhiezer mechanism limits coherent heat conduction in phononic crystals, *Physical Review B*, **98**, 134307 (2018).
doi.org/10.1103/PhysRevB.98.134307
4. Shenghong Ju, Takuma Shiga, Lei Feng, Junichiro Shiomi, "Revisiting PbTe to identify how thermal conductivity is really limited", *Physical Review B*, **97**, 184305 (2018).
doi.org/10.1103/PhysRevB.97.184305
5. Makoto Kashiwagi, Yuta Sudo, Takuma Shiga, Junichiro Shiomi, Modelling heat conduction in nanoporous silicon with geometry distributions, *Physical Review Applied*, **10**, 044018 (2018).
doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.044018
6. Masaki Yamawaki, Masato Ohnishi, Shenghong Ju, Junichiro Shiomi, Multifunctional structural design of graphene thermoelectrics by Bayesian optimization, *Science Advances*, **4**, eaar4192 (2018). (Open access)
doi.org/10.1126/sciadv.aar4192
7. Takafumi Oyake, Lei Feng, Takuma Shiga, Masayuki Isogawa, Yoshiaki Nakamura, Junichiro Shiomi, Ultimate confinement of phonon propagation in silicon nano-crystalline structure, *Physical Review Letters*, **120**, 045901 (2018).
doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.045901
8. Lei Feng, Takuma Shiga, Haoxue Han, Shenghong Ju, Yuriy A. Kosevich, Junichiro Shiomi, Phonon-interference resonance effects by nanoparticles embedded in a matrix, *Physical Review B*, **96**, 220301(R) (2017).
doi.org/10.1103/PhysRevB.96.220301
9. Anuj Arora, Takuma Hori, Takuma Shiga, Junichiro Shiomi, Thermal rectification in restructured graphene with locally modulated temperature dependence of thermal conductivity, *Physical Review B*, **96**, 165419 (2017).
doi.org/10.1103/PhysRevB.96.165419
10. Takashi Kodama, Masato Ohnishi, Woosung Park, Takuma Shiga, Joonsuk Park, Takashi Shimada, Hisanori Shinohara, Junichiro Shiomi, Kenneth E. Goodson, Modulation of thermal and thermoelectric transport in individual carbon nanotubes by fullerene encapsulation, *Nature Materials*, **16**, 892–897 (2017).

<https://www.nature.com/nmat/journal/vaop/ncurrent/full/nmat4946.html>

11. Asuka Miura, Takashi Kikkawa, Ryo Iguchi, Ken-ichi Uchida, Eiji Saitoh, Junichiro Shiomi, Probing length-scale separation of thermal and spin currents by nanostructuring YIG, *Physical Review Materials*, **1**, 014601 (2017).
doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.014601
12. Shenghong Ju, Takuma Shiga, Lei Feng, Zhufeng Hou, Koji Tsuda, Junichiro Shiomi, “Designing nanostructures for phonon transport via Bayesian optimization”, *Physical Review X*, **7**, 021024 (2017) [Open Access].
doi.org/10.1103/PhysRevX.7.021024
13. Dengke Ma, Hongru Ding, Han Meng, Lei Feng, Yue Wu, Junichiro Shiomi, and Nuo Yang, “Nano-cross-junction effect on phonon transport in silicon nanowire cages”, *Physical Review B*, **94**, 165434 (2016).
doi.org/10.1103/PhysRevB.94.165434
14. Takuma Shiga, Daisuke Aketo, Lei Feng, Junichiro Shiomi, “Harmonic phonon theory for calculating thermal conductivity spectrum from first-principles dispersion relations”, *Applied Physics Letters*, **108**, 201903 (2016).
doi.org/10.1063/1.4950851

[学会発表] (計 16 件)

1. Junichiro Shiomi, Designability of nanostructure interfaces of phonon and electron transport, Interfaces in Energy Materials, AIP Publishing Horizons Conference (招待講演) (国際学会), 2018.
2. Junichiro Shiomi, Controllability and designability in phonon engineering”, NANO KOREA (招待講演) (国際学会)
3. Junichiro Shiomi, Designability of nanostructures for thermal transport, 9th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena (招待講演) (国際学会), 2017 年
4. Junichiro Shiomi, Controllability and designability of nanoscale thermal transport, China-Japan Heat Transfer Symposium 2018 (招待講演) (国際学会) 2017 年

[図書] (計 1 件)

塩見淳一郎・他, 「フォノンエンジニアリング～マイクロ・ナノスケールの次世代熱制御技術～」エヌ・ティー・エス, 280 ページ(2018)

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：内田健一

ローマ字氏名：Kenichi UCHIDA

所属研究機関名：物質・材料研究機構

部局名：磁性・スピントロニクス材料研究拠点

職名：グループリーダー

研究者番号 (8 桁)：50633541

(2) 研究分担者

研究分担者氏名：志賀拓磨

ローマ字氏名：Takuma SHIGA

所属研究機関名：東京大学

部局名：大学院工学系研究科

職名：講師

研究者番号 (8 桁)：10730088

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。