

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820284

研究課題名(和文) 格子熱伝導過程におけるフォノンの集団的振る舞いの解明

研究課題名(英文) Investigations of collective phonon behaviours in lattice thermal conductivity

研究代表者

東後 篤史(Atsushi, Togo)

京都大学・構造材料元素戦略研究拠点ユニット・准教授

研究者番号：10610529

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：第一原理非調和格子力学計算を用いて多様な結晶系のフォノン間相互作用強度、フォノン緩和時間、格子熱伝導率を計算した。閃亜鉛鉱型、ウルツ鉱型、岩塩型構造の101種類の結晶に対して系統的に格子熱伝導計算を行った。多数の結晶のフォノン状態を調べることで、フォノン間の非常に繊細で複雑な相互作用によってフォノンの生存時間が決まっていることがわかったが、同時に格子熱伝導率の予測の難しさも示された。一方、計算から得られた熱伝導率の値と元素などからなる情報を元に機械学習を用いて低格子熱伝導率材料うまく予測することができた。これは化学結合の観点から格子熱伝導率を理解するための研究が今後必要であること示唆している。

研究成果の概要(英文)：Phonon-phonon interactions, phonon lifetimes, and lattice thermal conductivities of a variety of crystals were investigated using first-principles anharmonic lattice dynamics calculations. The lattice thermal conductivities of 101 different crystals of zincblende-, wurtzite-, and rocksalt-types were systematically calculated. It was found that scatterings among phonons are governed by the detailed combinations of phonon energies, momentums, and phonon-phonon interaction strengths. This showed difficulty of prediction of lattice thermal conductivity by simple phonon models. We made an investigation of prediction of lattice thermal conductivities using a machine learning approach and this successfully predicted unknown low lattice thermal conductivity materials, which indicates further studies are necessary to understand lattice thermal conductivity mechanism from the viewpoint of chemical bondings.

研究分野：第一原理格子動力学計算

キーワード：フォノン フォノン間相互作用 格子熱伝導 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

材料開発において、格子熱伝導率の設計は不可避であり、そのためには物理に基づいた格子熱伝導機構の理解が必要である。しかし、原子レベルの微視的な格子熱伝導機構は非常に複雑であり、これまでの近似的手法では格子熱伝導率の予測を十分に行うことができなかった。近年フォノン間相互作用強度を第一原理計算から得ることが可能となった結果、ボルツマン輸送方程式と緩和時間近似のもとで結晶の格子熱伝導率を格段に高い精度で予測できるようになった。しかし、第一原理計算を応用した格子熱伝導率計算は膨大な計算機能力を必要とするため、計算可能な材料系は単位胞内の原子数が少なく対称性の高い結晶に限られている。フォノン間相互作用強度は結晶の格子熱伝導機構を支配する根本的な物理量であるが、実験から系統的に得ることは難しい。また、フォノン間相互作用強度を解析的に表現するための現象論的な式も知られておらず、第一原理計算から直接フォノン間相互作用強度を計算する以外の有効な方法は見つかっていない。申請者は第一原理計算を用いたフォノン物性やフォノン散乱過程に関する研究を継続的に行っており、また、フォノン物性や格子熱伝導率を計算するソフトウェアの開発も継続的に行っており、特にフォノン物性を計算するためのソフトウェアは事実上の世界標準のソフトウェアとなっている。申請者は予備研究として、開発した格子熱伝導率計算ソフトウェアを用いて系統的に格子熱伝導率の計算を行っており、このような計算は、現在においても世界でも比類のないものである。

2. 研究の目的

第一原理計算による格子熱伝導率計算はパラメータフリーであるので、原理的には結晶構造の情報のみから計算可能である。格子熱伝導率計算に必要なフォノン間相互作用強度は非調和の力の定数から得られる物理量で、ブリルアンゾーン内の多体のフォノン間に対して定義され、フォノン間の干渉の度合いを表す。計算的手法でフォノン間相互作用強度を計算するときには、等間隔メッシュを用いてブリルアンゾーン内を離散的にサンプリングする。格子熱伝導率を得るのに必要な多体のフォノンの組み合わせの数はブリルアンゾーン内サンプリングポイント数の3乗と非常に多く、対称性を考慮しない場合、少なくとも数百億通りほどのフォノン間相互作用を考慮する必要がある。

フォノン生存時間はフォノンがどのくらいの頻度でフォノンが散乱されるかで決まる。そのフォノン散乱過程は、フォノン間相互作用強度とフォノンバンド構造を詳細に観察することで原理的には理解可能であるが、この膨大な量のフォノン散乱過程から特徴的なフォノンの集団的振る舞いを見出し、格子熱伝導機構の法則を明らかにすることは容易ではない。膨大な量のフォノン散乱過程から特徴的なフォノンの集団的振る舞いを見出し、格子熱伝導機構の法則を明らかにすることが本研究の目的である。

3. 研究の方法

結晶構造が同じであれば、結晶に備わる対称性も同じとなるので、フォノンのバンド構造などの対称性に由来する幾何学的特徴は同等となる。一方、同じ結晶構造を持った結晶であっても、その格子熱伝導率は小さいものと大きいもの間で3桁もの違いがある。格子熱伝導率のこの特徴から、本研究では岩塩型構造や閃亜鉛鉱型など同

じ型の結晶構造を選び、元素組成に対して系統的に計算を行い、幾何学的構造以外の部分における違いを抽出することをこころみた。

次に、さまざまな結晶系に対する膨大な数のフォノン間相互作用を観察するために、計算結果のフォノン生存時間、もしくはその逆数であるフォノン線幅やフォノン間相互作用強度をブリルアンゾーン上にマッピングし、自動的に表示するソフトウェアの開発を行った。可視化によって多様な結晶系を視覚的に比較することができるようになり、その類似点や相違点を観察し、格子熱伝導機構を表現できるフォノン間相互作用について考察を行った。

4. 研究成果

論文 では、閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型の3種類の種類元素の組み合わせの結晶に対して第一原理格子熱伝導率計算を行った。図1に示すように計算結果は実験値をよく再現している。線形化ボルツマン方程式を緩和時間近似のもとで解いたものと、計算コストは高いがより精度の高い直接解によるもので格子熱伝導率の計算結果を比べたところ、両手法間で定量的にわずかな違いしかないことがわかった。これは、3種類の種類結晶の格子熱伝導機構の違いをフォノン間散乱の観点から議論するにあたって、フォノン生存時間が十分な情報を持っていることを示している。図2には格子熱伝導率の計算結果の単位格子体積依存性を示した。まず、図1と図2からわかることは、同じ元素の組み合わせの場合、閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型の結晶では、ほとんど熱伝導率、単位格子体積に違いがないことである。これは当然のことのように思われるが、閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型の単位格子は格子周期が違うので、その格子境界によるフォノンの散乱によりフォノン生存時間

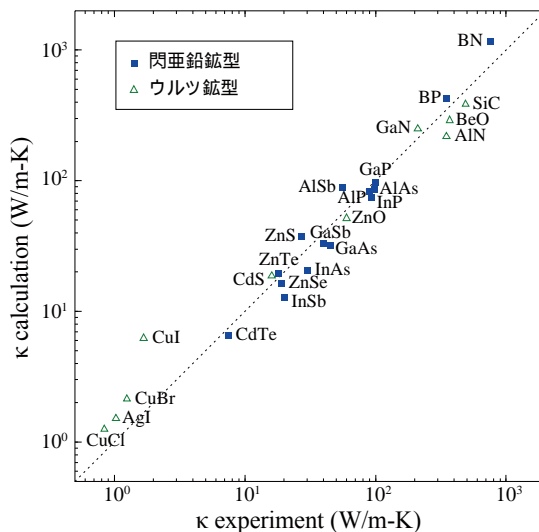


図1 格子熱伝導率(300K)の緩和時間近似における計算結果と実験値の比較

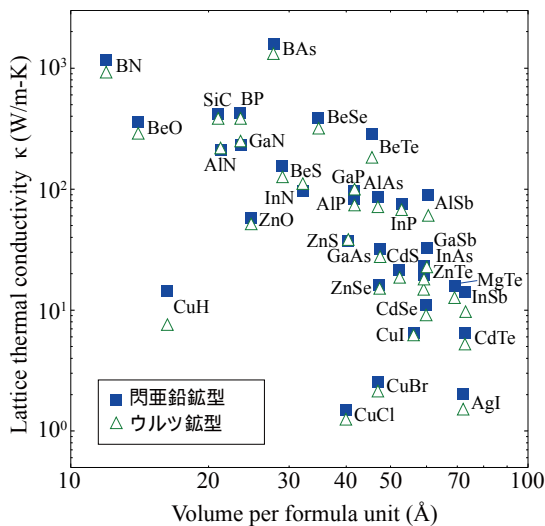


図2 各結晶における格子熱伝導率(300K)の計算結果の単位格子体積依存性。

が変化すると考えることもできる。しかし、図3に示すように、ブリルアンゾーン内において、フォノンの生存時間分布(もしくはフォノン線幅分布)が両結晶構造間でほぼ同じになることが分かった。本研究における計算結果から3次の力の定数における原子間距離に対する収束半径が、再隣接原子間距離程度であることがわかっており、また閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型では結晶の局所的な原子

配位環境がほとんど同じであることがその理由であると考えられる。

閃亜鉛鉱型の3種類（ZnO, ZnS, ZnSe）の結晶におけるフォノン線幅の大きさの傾向を見るために、ブリルアンゾーン全体のフォノン線幅の平均を定義し比較したものを図4に示す。平均フォノン線幅（図中赤丸）は 10^{-3} THz から 10^0 THz まで大きく変化している。格子熱伝導率を構成するほかの物理値の群速度や単モード熱容量は、結晶間で熱伝導率の桁を変化させるほどの違いはないことはわかっている。したがって、結晶間のフォノン線幅の違いの幅は図2における格子熱伝導率の幅と同じ3桁程度となっている。図4の結果から、周期律表上の元素の族や重さに対して平均フォノン線幅は系統的な傾向を示していないことがわかった。

フォノン間で散乱が起こるためには、3体のフォノンのエネルギーと運動量における保存則を同時に満たす必要がある。この保存則を満たしたうえで、フォノン間相互作用強度がフォノン間散乱の強弱を決める。フォノン間相互作用強度が大きくてもフォノン間の保存則を満たさなければ衝突は起こらず、熱抵抗は発生しない。そこで、仮にフォノン間相互作用強度が一定値であるとした場合に、実際の値に対してフォノン線幅がどのように変化するかを調べた。この一定値には、各波数座標点のフォノンとすべてのペア組み合わせのフォノン間の相互作用強度の二乗平均平方根を用いた。その結果、実際の値に対して平均化したフォノン間相互作用強度を用いた場合、フォノン線幅が一様に過大評価されることが分かったが、その大小は結晶ごとにばらつきがある。これらの結果から、3体のフォノンのエネルギーと運動量の保存則を満たすための条件と、ひとつひとつの3体のフォノン間相互作用強度が複雑に絡み合っており、このようすを簡単なモデルで評価することは容易でないことがわかった。

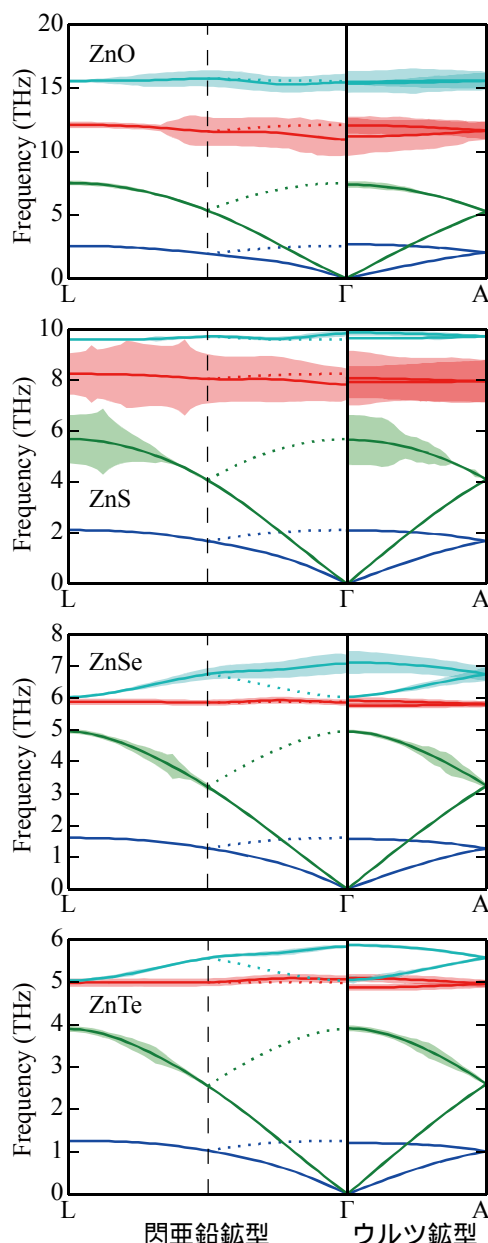


図3 ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe におけるフォノン線幅(300K)の分布をフォノンバンド構造上に描いた。線幅と振動数の単位はともに THz であるが、線幅は5倍拡大して描いた。各図の左側と右側はそれぞれ閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型の計算結果を示している。4種の結晶のバンド構造は似ているが、線幅分布をそれぞれ特徴的になっている。ブリルアンゾーンの形の違いによりウルツ鉱型のバンドは閃亜鉛鉱型のものを折り返す形となっている。しかし、同じ元素組成の場合、ほとんど同じバンド構造とフォノン線幅を示すことがわかる。

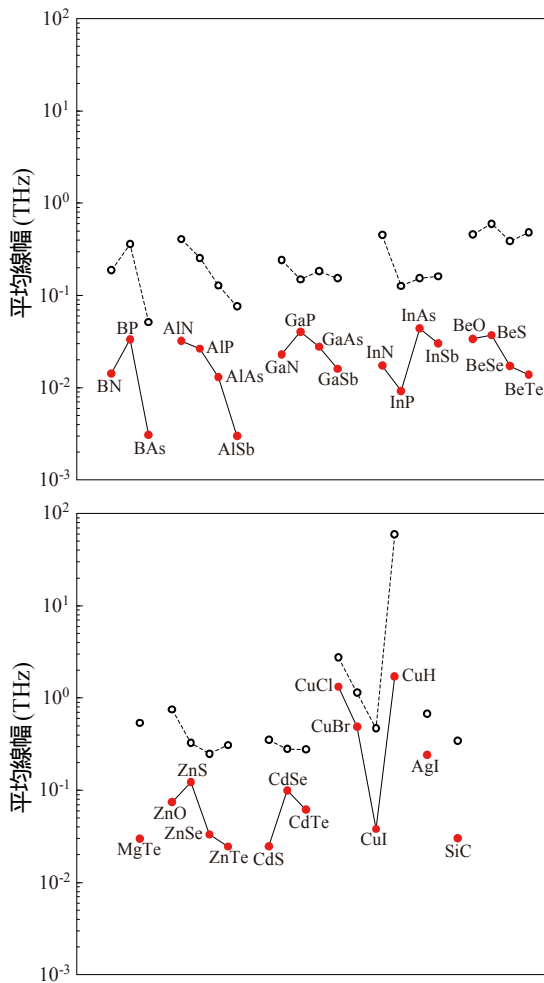


図4 閃亜鉛鉱型の3種類元素の組み合わせの結晶における、ブリルアンゾーン内の平均フォノン線幅(300K、赤丸)、白丸はフォノン間相互作用強度を一定値とした場合の平均フォノン線幅。

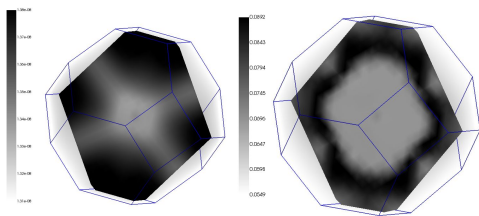


図5 波数座標点でそれぞれ平均をとったフォノン線幅(左)とフォノン間相互作用強度の二乗平均(右)の分布。色が濃いほど値が大きい。

図5には各波数座標点で平均化したフォノン線幅とフォノン間相互作用強度の二乗

平均をブリルアンゾーンの(110)方向に垂直な面上にプロットしたものを示す。フォノン線幅(図5左)の小さな領域が(111)方向に向かって筒状に広がっているのが特徴的である。一方、フォノン間相互作用強度の二乗平均(図5右)はほぼ等方的に広がっており、フォノン線幅の分布と対照的である。このようにフォノン線幅とフォノン間相互作用強度の分布は大きく異なっていることから、フォノン間のエネルギー及び運動量の保存則がどのような条件で満たされるかを詳細に調べることが、格子熱伝導率を予測するにあたって重要であることがわかる。さらに詳細な解析は論文 に述べられている。

一方、論文 では、第一原理格子熱伝導率計算から得られた熱伝導率の値と元素種などからなる情報を元に機械学習を行い、格子熱伝導率材料を探索した。その結果、5万件以上からなる結晶構造データベースの中から低格子熱伝導率材料としては未知の結晶を見つけることに成功した。このことは化学結合の観点から格子熱伝導率を理解することが、今後の格子熱伝導機構における研究の方向性であることを示唆している。

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3件)

Atsushi Togo, Laurent Chaput, and Isao Tanaka, "Distributions of phonon lifetimes in Brillouin zones", Phys. Rev. B, 査読有, vol. **91**, 2015, 094306-094336

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.094306>

Atsushi Togo and Isao Tanaka, "First principles phonon calculations in materials science", Scr. Mater., 査読有,

vol. **108**, 2015, 1-5

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>

Atsuto Seko, Atsushi Togo, Hiroyuki Hayashi, Koji Tsuda, Laurent Chaput, and Isao Tanaka, “Prediction of Low-Thermal-Conductivity Compounds with First-Principles Anharmonic Lattice Dynamics Calculations and Bayesian Optimization”, Phys. Rev. Lett., 査読有, vol. **115**, 2015, 205901-205905
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.205901>

[学会発表](計2件)

Atsushi Togo, Isao Tanaka, "Systematic first-principles lattice thermal conductivity calculations", Psi-k 2015 conference, San Sebastian, Spain, 2015年9月.

Atsushi Togo, and Isao Tanaka, “Semi-automatic first-principles lattice thermal conductivity calculations”, IUMRS-ICA 2014 招待講演, 福岡大学, 2014年8月.

[ホームページ](計1件)

<http://atztogo.github.io/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

東後 篤史 (Togo, Atsushi)

京都大学・構造材料元素戦略研究拠点ユニット・特定准教授

研究者番号 : 10610529