

博士学位論文

「ナノ多孔構造半導体のフォノン特性」

平成 22 年 12 月

九州工業大学大学院生命体工学研究科

永井 大資

目次

第一章 序論

1.1.	微細構造の熱伝導	1
1.2.	ナノ多孔体の熱伝導と熱電半導体への応用	3
1.3.	半導体の熱電変換効率	4
1.4.	ナノ構造による熱電半導体の効率改善	6
1.5.	ナノ構造における熱整流効果	7
1.6.	本研究の目的と論文の概要	8
	参考文献	11

第二章 数値計算によるナノ多孔構造の熱輸送解析方法

2.1.	はじめに	20
2.2.	フーリエの法則とボルツマン輸送方程式	21
2.3.	ボルツマン輸送方程式を用いたフォノン輸送計算	25
2.4.	分子動力学法シミュレーション	
2.4.1.	計算アルゴリズム	27
2.4.2.	帳簿法	27
2.4.3.	Stillinger-Weber ポテンシャル	27
2.4.4.	Verlet-Velocity アルゴリズム	30
2.4.5.	周期境界条件	32
2.4.6.	温度制御	32
2.5.	分子動力学計算の高速化	34
2.6.	まとめ	35

参考文献	36
第三章 ナノ多孔構造におけるフォノン特性の解析	
3.1. はじめに	44
3.2. 算出方法	
3.2.1. フォノンの分散関係	45
3.2.2. フォノンの状態密度関数	47
3.3. 薄膜 Si におけるフォノン計算結果	49
3.4. 分子動力学計算結果	
3.4.1. 温度分布	50
3.4.2. 平均自由行程の見積もり	50
3.4.3. 単結晶 Si のフォノン分散関係	50
3.4.4. ランダム孔を配置した場合のフォノンの分散関係	51
3.4.5. 周期孔構造	51
3.4.6. 2 倍格子定数間隔で孔配置	51
3.4.7. 密度一定で孔配置間隔が変化	52
3.4.8. 孔の大きさ一定で孔配置間隔が変化	53
3.4.9. 単結晶 Si と 2 倍格子定数間隔で孔配置構造 Si	53
3.4.10. 孔表面のフォノン状態密度関数	54
3.4.11. 熱伝導率の温度依存性	55
3.5. まとめ	56
参考文献	57
第四章 ナノ多孔構造における熱整流効果	
4.1. はじめに	80

4.2.	熱伝導率の計算	
4.2.1.	基本セル	82
4.2.2.	熱流束の算出	82
4.2.3.	温度制御層	83
4.3.	ナノ構造による熱整流効果	
4.3.1.	計算モデル	84
4.3.2.	計算結果	84
4.4.	まとめ	85
	参考文献	86
	第五章 総括	94
	記号表	98
	謝辞	101
	著者の発表論文，学会講演等	102

第一章

序論

第一章 序論

1.1. 微細構造の熱伝導

熱の移動には熱伝導と熱放射の二つの基本形態があり [1], 本研究では物体を通しての熱の移動である熱伝導を扱う. この熱伝導現象は, 微視的には物体内部の分子や電子がエネルギーを伝えており, 巨視的には熱がひとりでに流れているように見えるのが特徴である. 巨視的な熱の流れは高い温度から低い温度に流れるため, これを現象論的に示したのがフーリエの法則であり, 以下の式で表わされる.

$$q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \quad 1.1$$

熱流束 $q[\text{W}/\text{m}^2]$ は温度勾配に比例して流れ, 銅やシリコンといった物質ごとに熱伝導に良否があることを比例係数として熱伝導率 $\kappa[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ として表現している. フーリエの法則からエネルギー保存を満たして導かれる熱伝導方程式は,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad 1.2$$

であり ($a[\text{m}^2/\text{s}]$: 温度伝導率), 物質拡散の式と同じ形となる. 水に落としたインクが拡がるように高い温度から低い温度へ熱が拡散していくのが通常の熱伝導現象である. 研究の対象である半導体に話を絞ると, 非線形バネによって結ばれた原子が作る格子振動によって熱の大半が運ばれる. この格子振動の輸送を一つ一つ扱えば熱伝導現象を微視的に捉えたことになるが, その扱いは非常に煩雑なため, 波の性質を粒子に置き換えたフォノン (音子) の概念が導入されている [2].

非線形バネで作られた波と波の衝突は複雑であるが, 熱エネルギーを持った粒子であるフォノンを格子振動の代わりにして熱伝導現象を扱えば, 粒子と粒子がエネルギー保存と運動量保存を満たしながら衝突して輸送されていく様子を解けばよく, 扱いやすい. このフォノンとフォノンの衝突が非常に激しく, 考えている系に対してフォノンの平均自由行程が非常に短ければ, フォノンはランダムウォークしており, 拡散型の熱伝導方程式が成り立つことになる.

ところが電子機器に見られるように近年のデバイスは益々微細化されており，デバイス構造の最小サイズがフォノンの平均自由行程程度となっている．もはやフォノンのランダムウォークが前提となっている熱伝導方程式が成り立たず，フォノンの輸送が微細構造によって決まる弾道輸送となっている．例えば図 1.1 に示すような電子機器内での熱ダメージは，弾道的なフォノンの輸送による熱伝導をボルツマン輸送方程式で扱うことでよく説明されている[3]．このように 1980 年代から微細構造の熱伝導現象に対してフォノン輸送による理解が一般的となり，もはや微細構造を持つ材料の熱伝導は従来の物性値とは異なることが広く知られている[4]．

1.2. ナノ多孔体の熱伝導と熱電半導体への応用

微細構造をもつ材料の熱伝導率はもはや物性値ではなく、その構造に強く依存しており、例えばカーボンナノチューブの熱伝導率は、その長さに依存していることが明らかにされているほか[5]、層状構造材料の極めて低い熱伝導率とその特殊な結晶構造と関連付けて調べられている[6]。近年では、グラフェンの特殊な構造に起因する高い熱伝導率に関する研究が盛んである[7]。一方で低い熱伝導率を持つナノ構造材料として古くから多孔体が知られている[8]。例えば、液相法により生成された多孔質 Bi 薄膜 (図 1.2) の熱伝導率は、わずか $0.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と極めて小さい[9]。後で詳しく述べる熱電半導体は、熱伝導率が低いほどその熱電変換効率が高くなるため、熱伝導率が低い多孔体の利用が考えられるが、従来、熱と電気の流れは同様な応答を示すと信じられてきたため、熱電素子を生成するには材料の充填率を高めるのが常識とされてきた[10]。充填率の低い多孔構造は機械的強度が弱いいため、熱電材料を多孔構造にするメリットはないとされてきた。しかし、熱が格子振動、電気が電子によって異なるメカニズムで運ばれるのであれば、多孔構造によって熱の移動のみを低減させられる可能性が残っており、機械的強度を犠牲にしても十分なメリットが考えられる。実際に多孔体 Si (図 1.3) によって熱伝導率を電気伝導度よりも大幅に低減させた研究が発表され[11]、近年では Si ナノワイヤ (図 1.4) によって室温で高い熱電特性を得た研究も報告されている[12]。Si ナノワイヤで熱電特性を改善できた理由として、電子の平均自由行程が 110nm 、フォノンの平均自由行程が 300nm であり、平均自由行程の長いフォノンの輸送を電子輸送よりも大きく妨げられたことが挙げられている。このような応用のためには、構造によって輸送が妨げられるフォノンの挙動を詳しく調べ、ナノ微細構造に起因するバルクと異なるフォノンの特性を明確にする研究が必要であるが、ナノ多孔体のもつフォノンの特性までさかのぼって低い熱伝導率を説明した研究は見られない。

1.3. 半導体の熱電変換効率

本研究の応用例である熱電変換は、熱から直接発電するため排熱回収技術として注目を集めている[13, 14]. 熱電発電の概略図を図1.5に示す. 高温部で濃度の高くなった電子（ホール）が低温部へ向かって拡散するため、電流が流れ、外部で電力として取り出せる（ゼーベック効果）. 可動部がないため信頼性が高く、低温でも作動する利点がある. 熱電変換には、電子濃度とゼーベック係数、電気伝導度の関係から、半導体が一番適した材料であることが知られている（図1.6） [10, 13-14]. 熱電半導体（電気伝導度 σ [S/m], 熱伝導率 κ [W/(m·K)], ゼーベック係数 α [V/K]）の一端を Q_{total} [W]で加熱し、発電される電力 P との比を熱電発電の効率 η として求める（図1.7）.

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{P}{Q_{total}} = \frac{\alpha^2 (T_{hot} - T_{cold})^2 \frac{1}{r(m+1)^2}}{\alpha^2 T_{hot} (T_{hot} - T_{cold}) \frac{1}{r(m+1)} + \kappa \frac{T_{hot} - T_{cold}}{L} S - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 (T_{hot} - T_{cold})^2}{r(m+1)^2}} \\ &= \frac{T_{hot} - T_{cold}}{T_{hot}} \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{\kappa(m+1)}{\alpha^2 \sigma T_{hot}} - \frac{T_{hot} - T_{cold}}{2T_{hot}(m+1)}} \end{aligned} \quad 1.3$$

半導体の断面積を S [m²], 長さを L [m], 高温部を T_{hot} [K], 低温部を T_{cold} [K], 外部抵抗を R [Ω], 半導体自身の内部抵抗を r [Ω]とし, m は外部抵抗と内部抵抗の比で $m=R/r$ である. 効率 η を最大とする最適値 m_{opt} は, $\partial\eta/\partial m=0$ を計算することで求まり,

$$m_{opt} = \sqrt{1 + \frac{1}{2} Z (T_{hot} + T_{cold})}, \quad Z = \frac{\alpha \alpha^2}{\kappa} \quad 1.4$$

このときの η_{max} は, 式1.3の m に m_{opt} を代入して,

$$\eta_{max} = \frac{T_{hot} - T_{cold}}{T_{hot}} \frac{m_{opt} - 1}{m_{opt} + \frac{T_{cold}}{T_{hot}}} \quad 1.5$$

となる. η_{max} を図1.8にプロットする. 熱電半導体の平均温度 $T = (T_{hot} + T_{cold})/2$ と性能指数 $Z = (\sigma \cdot \alpha^2)/\kappa$ の積 ZT は無次元性能指数と呼ばれ, 高い ZT を持つ材料が高い熱電発電効率を示す.

しかし、 Z を決める電気伝導度，ゼーベック係数，熱伝導率のどれもが物性値であるため， ZT 向上のため新材料開発が行われてきた。しかし，近年は希少金属を使わない機能性材料の開発が急務となっており，埋蔵量の多い元素からなるシリサイドや酸化物といった熱電特性の低い材料の熱電特性をナノ構造で向上する研究の重要性が増している。

1.4. ナノ構造による熱電半導体の効率改善

先に述べたように物質固有とされてきた熱伝導率は、電子機器冷却の研究で明確にされてきたようにもはや構造に依存することが明らかにされている。このナノ構造と物性の関係を利用して1993年に M.S. Dresselhaus の研究グループによって熱電変換効率が微細ナノ構造で改善できることが示された[15-16]。その後、1990年代からナノテクノロジーによって熱電発電の効率を改善しようとする研究が盛んになり (図 1.9), 熱電変換効率が飛躍的に改善されている[17]。効率改善には、電気特性の改善[15-16, 24-25]と熱伝導率の低減[18-23]に分けられるが、実験で示された多くは熱伝導率低減によって ZT 改善が達成されており、未だ熱伝導率低減が熱電変換効率改善の鍵となっている。例えば超格子構造を用いた例[18-19][20-21] (図 1.10) では、格子振動 (フォノン) が超格子構造の界面に生じるインピーダンスミスマッチで反射され熱伝導率が低減している。このフォノン反射による熱伝導率低下は、フォノンの弾道輸送と反射率によってよく説明されており[26]、さらに周期構造の生み出す新たなフォノンの分散関係による熱伝導率低減の効果は格子動力学によって説明されている[27]。このようにナノ構造によって熱伝導率を低減して熱電変換効率を高める研究においては、フォノン輸送とフォノン特性の両方を理解することが重要となっている。

1.5. ナノ構造における熱整流効果

ナノ構造を利用して熱伝導率を低減できるだけなく、さらに積極的に利用することで熱整流効果を生み出せる。2006年にC.W.Changらが非対称な形状を持つカーボンナノチューブ(図 1.11)の熱整流効果を測定し[28]、その後Bowen Liのグループを始めとして多くの物理モデルが提唱されている[29]。熱ダイオードが実現されれば、電子機器や熱交換器などの熱デバイスにおいても大いにその応用が期待される。応用先の一つとして熱電半導体にも熱ダイオードが適用でき、さらなる高効率化が可能となる。熱整流効果が起こる原因として非対称構造によるフォノンの周波数ミスマッチであることが示されている[29]が、そのような議論なしでも材料の熱伝導率温度依存性の違いを使って熱整流効果を生み出せる(図 1.12) [30]。本研究が扱うナノ多孔体は、微細孔構造によってフォノンの平均自由行程が短く制限されることから、バルクとは異なる熱伝導率温度依存性を示すため、簡便な熱整流効果を期待できる。ナノ多孔体の熱制御技術への応用を拡げることが目的として、分子動力学計算により、単結晶 Si とナノ多孔体 Si を接合した時の熱伝導を詳しく調べ、熱整流効果の有無やメカニズムを明らかにする。

1.6. 本研究の目的と論文の概要

本論文では、ナノ多孔構造半導体の熱伝導率がバルクの熱伝導率より極めて低くなるメカニズムを解明するため、分子動力学法により半導体の代表として Si の熱伝導を計算し、周波数解析を行うことでフォノンの特性とナノ多孔構造の関係に焦点を絞って研究した。前節までに概説したように、ナノ構造内の熱伝導計算には熱伝導方程式が適用できないことが知られており、フォノン輸送をボルツマン輸送方程式で解析する手法が採られている。しかし、ボルツマン輸送方程式のようなメゾスコピックな計算手法では、材料自身のもつ特性を計算することが原理上不可能であり、原子レベルから格子振動を扱う他手段により、フォノンの特性を得る必要がある。すなわち微細構造物の熱伝導を理解するためには、熱伝導方程式に代入する見かけの熱伝導率、見かけの熱伝導率を得るためのフォノン輸送計算、フォノン輸送計算に必要なフォノン特性を得る原子レベルでの解析（例えば分子動力学計算）のマルチスケール解析が必要となる。特にナノ多孔体の持つフォノン特性については解析が遅れているため新規性があり解析対象とした。得られた結果を既に確立されているボルツマン輸送方程式の解析に組み込めば、ナノ多孔体の見かけの熱伝導率を定量的に予測でき、熱伝導率低減を通じた熱電半導体の効率改善に寄与できる。

第1章では、ナノ構造体の持つ特殊な熱伝導率とその解析手法について説明し、応用先である熱電半導体の高効率化における熱伝導率低減技術の位置づけについて触れた。熱伝導率低減技術の中でも薄膜技術に頼らないナノ多孔体にはスケールアップしやすい大きなメリットがある上、新規性があることも説明した。さらにナノ多孔体を利用して、積極的な熱制御を目指す熱ダイオードに関する研究を概説し、ナノ多孔体の熱伝導を分子動力学計算で詳しく解析する必要があることを説明した。

第2章では、微細構造の熱伝導現象に対して、従来法であるボルツマン輸送方程式によるフォノン輸送解析手法を説明した後、それでは原理的にも表現しきれないフォノン特性を分子動力学計算で得る手法について説明する。さらに多々ある分子動力学計算手法において、本研究が選択

した計算手法やアルゴリズム, 計算の高速化について説明する. 特に具体的な計算手法においては, Si 原子の動きを表現するポテンシャル Stillinger-Weber ポテンシャルの選択と温度制御法について議論する. 分子動力学計算において, 計算対象のサイズは現象を説明するうえで本質的な側面を持っており, 計算の高速化は必須である. その高速化についても本章で技術的な詳細を述べる.

第3章では, ナノ多孔構造における熱伝導現象の分子動力学計算結果からフォノンの特性を得る計算手法, ならびに得られるフォノン特性の熱伝導現象における意味について説明し, 数値計算結果について議論する. はじめに分子動力学計算により薄膜の熱伝導を計算し, 得られた温度分布より, フォノンの平均自由行程を見積もる. 得られた値は, フォノンのスペクトル解析で得られる結果と同等であり, 従来計算されてきたフォノンの平均自由行程が長いことを示す. さらにナノ多孔体熱伝導の温度分布を計算し, フォノン輸送計算同様にフォノンの弾道的輸送によって生じる孔背後の熱輸送の影が計算されるなど, 他計算手法と定性的に一致することに触れる. さらに定量的評価として, 構造のない単結晶 Si のフォノンの分散関係を計算, 報告されている分散関係と定量的にも一致していることを確認し, 計算手法や選択した原子間ポテンシャルの選択が妥当であることを改めて示す. さらに計算対象となるナノ多孔体の孔サイズや孔配置, 周期の有無がフォノン特性に与える影響に着目して計算する. 得られるフォノンの波数-周波数分散関係には, 孔の配置周期と対応する周波数ギャップが表れ, 結果としてフォノンの群速度がナノ多孔周期構造によって低く抑えられていることを示す. さらに他手法では計算しえない非周期ナノ多孔構造のフォノンの分散関係についても計算する. 周期構造ほどはっきりした周波数ギャップは計算されないが, 低い群速度をもつ新しいフォノンモードが計算され, 平均の群速度が低下することを述べる. これはフォノンの平均自由行程がナノ構造によって妨げられ, 熱伝導率が低下するだけでは説明しきれない熱伝導率低減メカニズムを示すものである. フォノンの状態密度関数についても計算し, ナノ多孔構造によって小さくなることを示す. これは熱容量がわずかながらも多孔構造によって小さくなることを示しており, 熱伝導率低減に熱容量と群速度の低減も寄与

していることを示すものである。みかけの熱伝導率についても計算し、ナノ孔がある場合は熱伝導率の温度依存性が小さくなる結果を得て、報告されている実験結果と定性的に一致する傾向について述べる。

第 4 章では、先の章で得られたナノ多孔体の熱伝導率温度依存性に着目し、熱整流効果の可能性を検討するため、分子動力学計算を行う。その結果、ナノ構造を利用した強い非平衡状態を利用して、ごく僅かではあるものの熱整流効果を生み出せることについて説明する。

第 5 章で本論文を総括する。

参考文献

- [1] 甲藤好郎,伝熱概論, 養賢堂 (1994).
- [2] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (1986).
- [3] D. Cahill et al., ASME J. Heat Trans., Vol.124, pp.223-241(2002).
- [4] G. Chen and A. Shakouri, ASME J. of Heat Transfer, Vol. 124, pp. 242-252 (2002).
- [5] S. Maruyama, Physica B, Vol. 323, pp. 193-195 (2002).
- [6] C. Chiritesc, Science, Vol. 315, pp. 351-353 (2007).
- [7] J.H. Seol et al, Science, Vol.328, pp. 213-216 (2010).
- [8] 日本熱物性学会編,新編熱物性ハンドブック,養賢堂 (2008).
- [9] D.W. Song et al., Applied Physics Letter, Vol.84, pp.1883-1885, (2004).
- [10] D.M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, (1995).
- [11] A. Yamamoto et al., Proc. 17th Int. Conference on Thermoelectrics, pp. 198-201 (1998).
- [12] A. I. Hochbaum et al., Nature, Vol.451, pp.163-168 (2008).
- [13]日本セラミックス協会,日本熱電学会,「熱電変換材料」,日刊工業新聞社(2005)
- [14] 梶川 武信ら,「熱電変換技術ハンドブック」,エヌ・ディー・エス(2008)
- [15] L.D.Hicks and M.S.Dresselhaus, Physical Review B, Vol. 47, pp.12727-12731 (1993).
- [16] L. D. Hicks et al., Physical Review B, Vol. 53, pp. R10493-R10496 (1996).
- [17] A. Majumdar, Science, Vol. 303, pp. 777-778 (2004).
- [18] R.Venkatasubramanian, E.Siivola, T.Colpitts, and B.O'Quinn, Nature, Vol. 413, pp.597-602 (2001).
- [19] R.Venkatasubramanian et al., Applied Physics Letters, Vol. 75, pp.1104-1106 (1999).
- [20] T. C. Harman et al., Science, Vol. 297, pp.2229-2232 (2002).
- [21] T.C. Harman, et al., Journal of Electronic Materials, Vol. 29, pp. L1-L4 (2000).
- [22] K. F. Hsu et al., Science, Vol. 303, pp.818-821 (2004).
- [23] B. Poudel et al., Science, Vol. 320, pp. 634-638 (2008).

- [24] J.P. Heremans et al., *Science*, Vol. 321, pp.554-557 (2008).
- [25] M. Ohta et al., *Nature Materials*, Vol.7, pp.129-133 (2007).
- [26] G. Chen, *Physical Review B*, Vol. 57, pp.14958-14973 (1998).
- [27] S. Tamura et al., *Physical Review B*, Vol. 60, pp.2627-2630 (1999).
- [28] C. W. Chang et al., *Science*, Vol. 314, pp.1121-1124, (2006).
- [29] N. Yang, N. Li, L. Wang and B. Li, *Phys. Rev. B*, Vol.76, 020301(R) (2007).
- [30] C. Dames, *ASME J. Heat Transfer*, Vol. 131, pp.061301(2009).

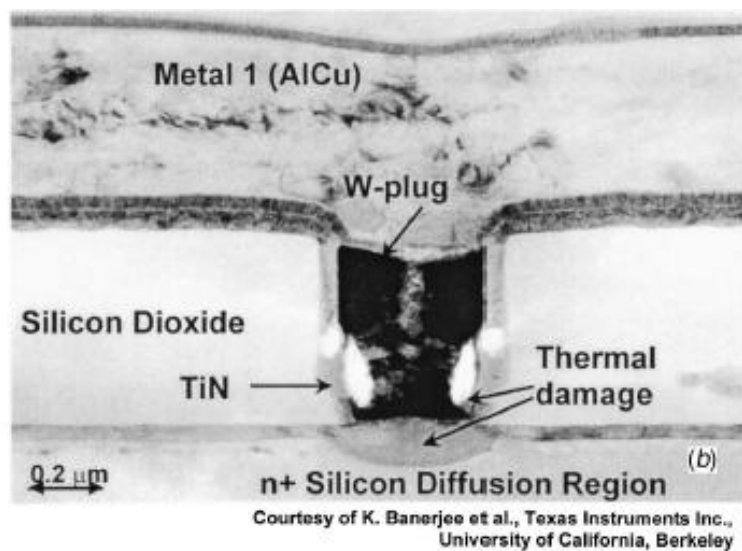


図 1.1. 電子機器内部での熱ダメージの様子[3].

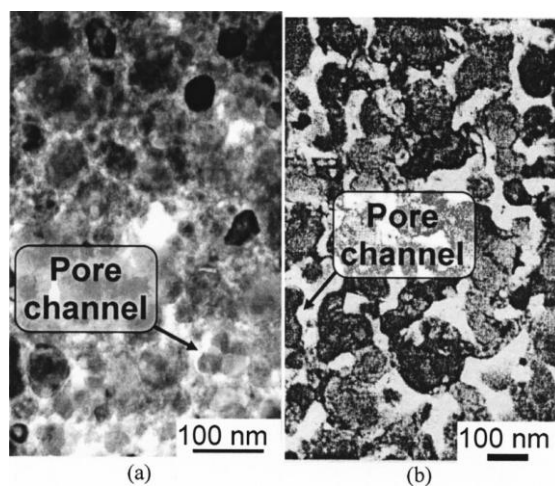


図 1.2. 極めて低い熱伝導率を持つナノ多孔 Bi [9].

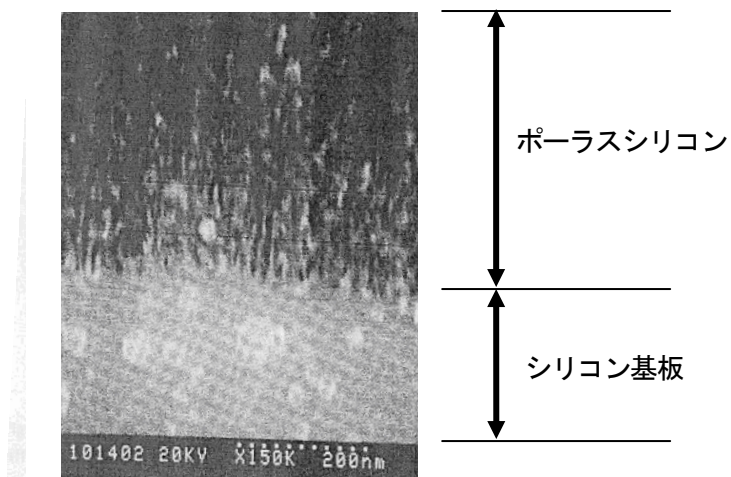


図 1.3. ポーラスシリコンの断面写真[11].

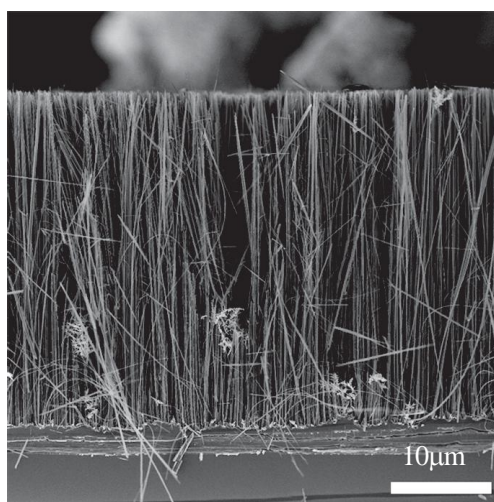


図 1.4. シリコンナノワイヤ[12]の SEM 画像.

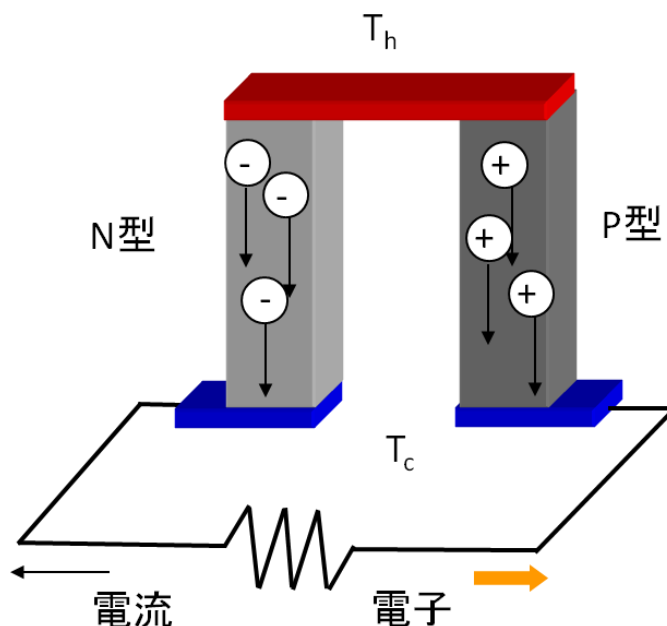


図 1.5. 熱電発電の概略. 高温 T_h で濃度が高くなった電子とホールが低温側 T_c へ拡散し, 電流が流れ, 外部抵抗へ電力を供給する.

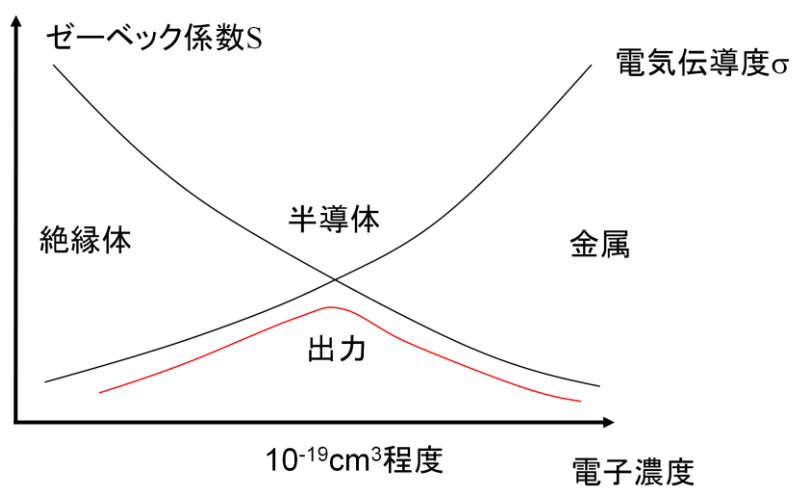


図 1.6. 電子濃度と熱電効果. 電子濃度の観点から半導体が熱電変換に最適な材料となる.

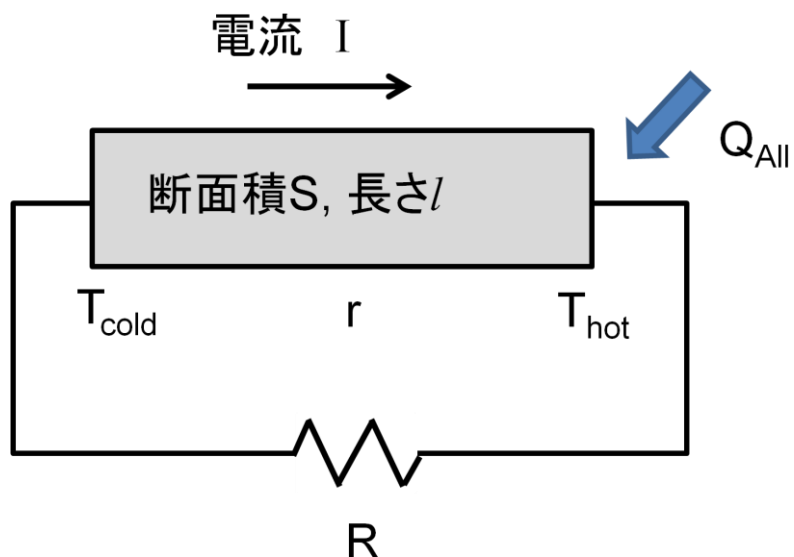


図 1.7. 熱電変換効率の解析モデル. 熱入力 Q_{all} により外部抵抗 R で取り出せる電力 W を計算し, 効率 η を最大にする外部抵抗 R と内部抵抗 r の比を求める.

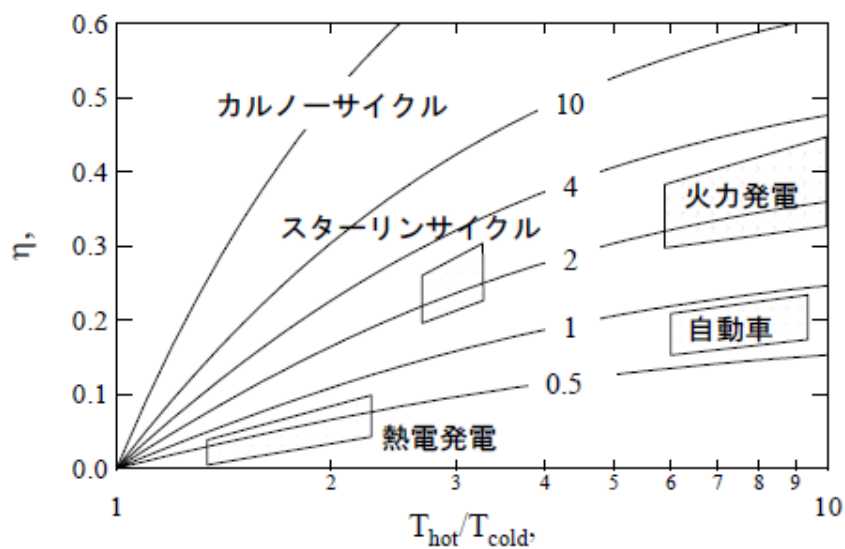


図 1.8. 熱電発電の効率. 曲線上の値は ZT を示す. 熱電発電は低い温度を熱源としても作動する数少ない技術である.

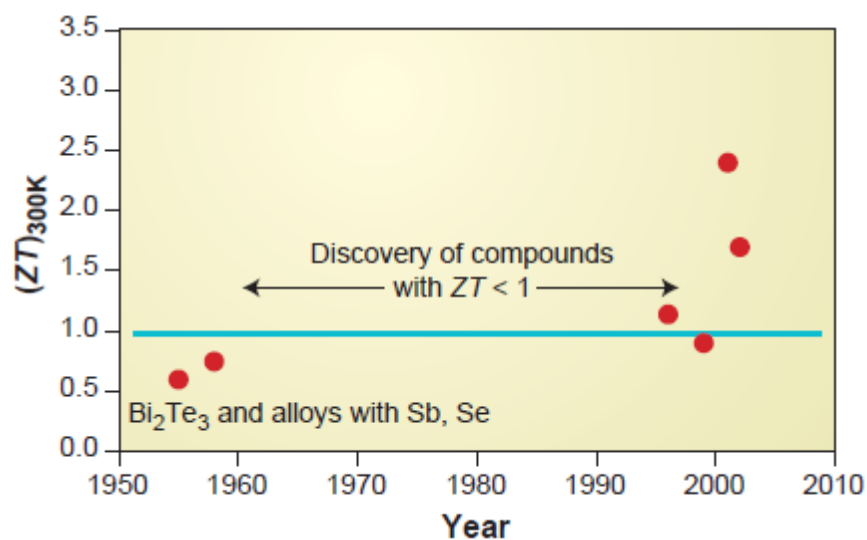


図 1.9. 室温における熱電発電の ZT 開発[15]. 1990 年代のナノテクによる ZT 改善の提唱で飛躍的に ZT が向上している.

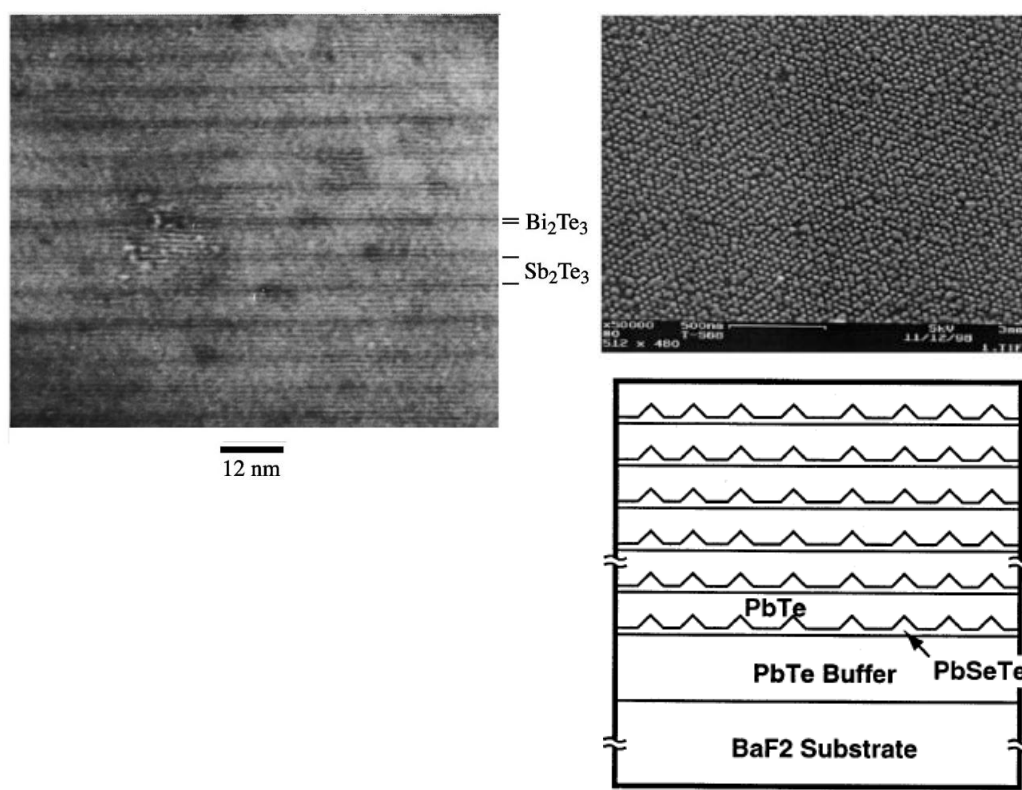


図 1.10. 左 : $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超格子構造[19]. 右 : $\text{PbTe}/\text{PbSeTe}$ 量子ドット超格子構造[21]. 異種材料界面でフォノンがインピーダンスミスマッチにより反射される.

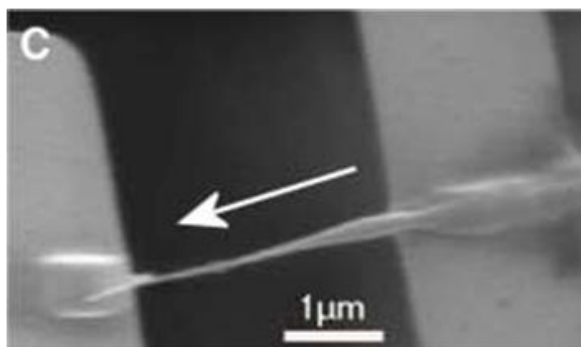


図 1.11. 非対称カーボンナノチューブ [29].

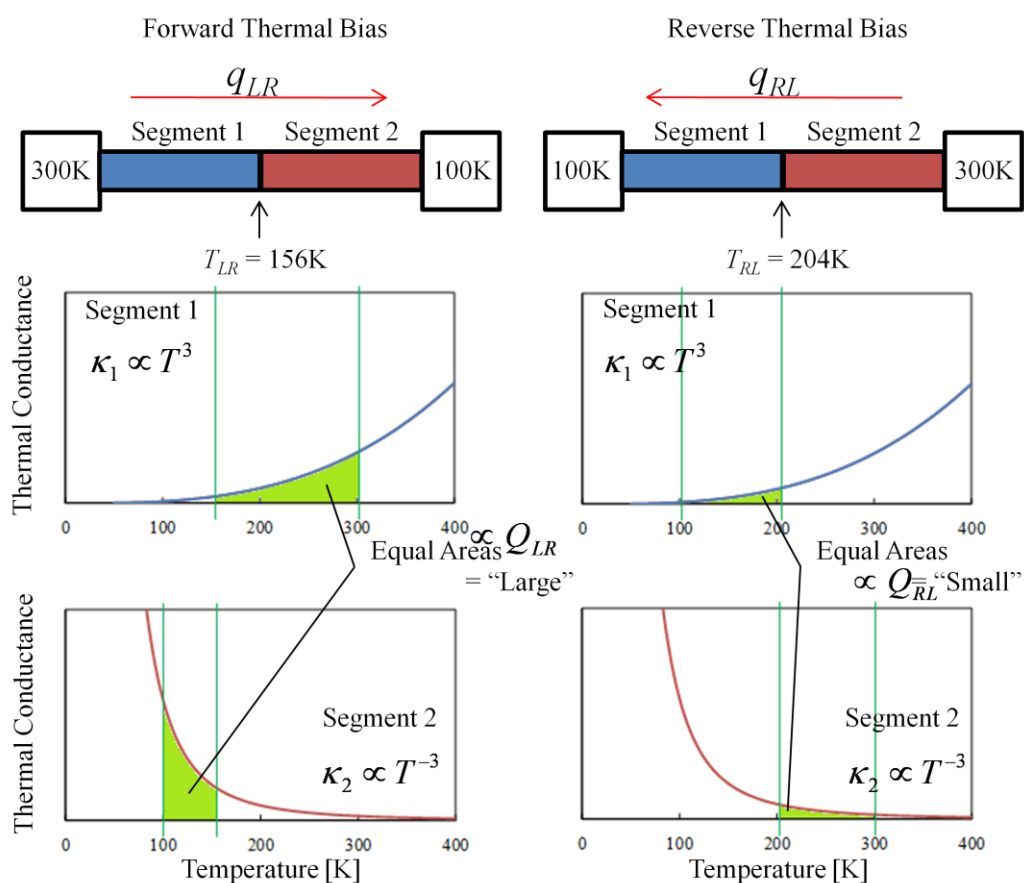


図 1.12. 異なる熱伝導率をもつ材料接合による熱整流効果概略図[30]. 曲線の積分値 (緑色部分)

が輸送される熱量となり, 異なる温度依存性を利用して熱整流効果を生み出せる.

第二章

数值計算によるナノ多孔 構造の熱輸送解析方法

第二章 数値計算によるナノ多孔構造の熱輸送解析方法

2.1. はじめに

本章ではフォノン輸送計算を説明した後、分子動力学計算について説明した。数ある分子動力学計算手法において、本研究が選択した計算手法やアルゴリズム、計算の高速化について説明した。特に具体的な計算手法においては、Si原子の動きを表現するポテンシャル **Stillinger-Weber** ポテンシャルの選択と温度制御法について議論した。分子動力学において、計算対象のサイズは現象を説明するうえで本質的な側面を持っており、計算の高速化は必須である。その高速化についても本章で技術的な詳細を述べた。

2.2. フーリエの法則とボルツマン輸送方程式

ナノ領域における熱輸送はフーリエの法則だけでは理解できないので、ここでボルツマン方程式を用いナノ・サブミクロン領域における熱輸送を考える[1]。ボルツマン輸送方程式は流体力学に不可欠であるベルヌーイの方程式等、他の分野でも多く用いられるエネルギー保存則すべての基礎となる方程式である。直交座標 r と速度 v との6次元空間を取り扱う。古典分布関数 $f(r,v)$ は $dr \cdot dv$ 内にある粒子数によって定義される。分布関数に対する時間変位 dt の効果を考える。古典力学のリウヴィルの定理より次の事が分かる。衝突が無い場合、

$$f(t + dt, r + dr, v + dv) = f(t, r, v) \quad 2.1$$

と表せれる。衝突が有る場合、

$$f(t + dt, r + dr, v + dv) - f(t, r, v) = dt \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{collisions} \quad 2.2$$

となり、

$$dt \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) + dr \cdot grad_r f + dv \cdot grad_v f = dt \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{collisions} \quad 2.3$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot grad_r f + \frac{dv}{dt} \cdot grad_v f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{collisions} \quad 2.4$$

となる、これがボルツマン輸送方程式である。

多くの問題においては、衝突項 $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{collision}$ は、次式によって定義され、緩和時間 $\tau(r,v)$ を導入する

ことよって論じられ、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{collision} = - \frac{(f - f_0)}{\tau} \quad 2.5$$

ここで、 f_0 は熱平衡状態での分布関数である。

$$\frac{\partial(f - f_0)}{\partial t} = -\frac{(f - f_0)}{\tau} \quad 2.6$$

ただし、平衡分布は定義によって $\frac{\partial f_0}{\partial t} = 0$ であることに注意する。この方程式は

$$(f - f_0)_t = (f - f_0)_{t=0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad 2.7$$

なる解をもっている。ここで、 τ が r や v の関数であっても差し支えない。式2.5, 2.6 及び 2.7 より、緩和時間近似におけるボルツマン輸送方程式を得る。

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{dv}{dt} \cdot \text{grad}_v f + v \cdot \text{grad}_r f = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad 2.8$$

定常状態においては、定義によって $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ である。

熱輸送に影響を及ぼす周波数 ω はほぼ一定で簡略化のために次元のみのボルツマン輸送方程式を以下に示す。

$$\frac{\partial f_\omega}{\partial t} + v_x \cdot \frac{\partial f_\omega}{\partial x} = \frac{f_\omega^0 - f_\omega}{\tau} \quad 2.9$$

フォノンに外力は働かないので、 $a=0$ となり式 2.9 となる。

分布関数 f が決定すると熱流束も求めることができる。

$$q_x(x, t) = \sum_k v_x(k) f_k(x, t) \hbar \omega_k = \int v_k f_\omega(x, t) \hbar \omega D(\omega) d\omega \quad 2.10$$

次にボルツマン輸送方程式からフーリエの法則を導く。 $\frac{\partial f_\omega}{\partial x}$ を平衡状態時の f_ω^0 を用いると次の

ように変形できる。

$$\frac{\partial f_{\omega}}{\partial x} = \frac{\partial f_{\omega}^0}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad 2.11$$

式2.8が定常状態の時は $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ となるので移流項のみ簡略化し、式2.11を式2.9に代入すると最終的にボルツマン輸送方程式は以下のように変形させることができる。

$$f_{\omega}(x) = f_{\omega}^0(x) - \tau v_x \frac{df_{\omega}^0}{dT} \cdot \frac{dT}{dx} \quad 2.12$$

また平衡状態の時は式2.12の $f_{\omega}^0(x)$ は0になる。平衡状態とは外部場と温度勾配がないときに実現される状態を意味する。この式2.12に式2.10を代入すると熱容量も求める事ができる。

$$q_x = -\frac{dT}{dx} \int \tau v_x^2 \frac{df_{\omega}^0}{dT} \hbar \omega D(\omega) d\omega \quad 2.13$$

式2.13の積分以降を熱伝導率 λ とするとフーリエの法則となる。

$$\lambda = \frac{1}{3} \int \tau v^2 \frac{df_{\omega}^0}{dT} \hbar \omega D(\omega) d\omega \quad 2.14$$

また式2.14の v を各方向に分離すると $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ となる。ここでどの方向においても同じ速さと仮定し、 $v_x^2 = v^2/3$ とした。

フーリエの法則はボルツマン輸送方程式にエネルギーを与えることで変形することができた。バルクサイズでは式2.14の df_{ω}^0/dT の変化がなく定数として扱うことができる。しかしナノ、サブミクロンサイズになると平均自由行程がサイズによって変化するのでフーリエの法則を用いる事ができない。

熱はフォノン（格子振動）と自由電子により伝わる。この2つの伝熱機構はほぼ独立して起こるので熱伝導率 λ は格子振動の寄与成分 λ_p と自由電子による寄与成分 λ_e の和として

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_p \quad 2.15$$

と表される。金属の場合は自由電子による熱輸送が大きい。自由電子による熱の伝わりは自由電子を一種の気体として捉えると、気体の熱伝導率の場合と同じ形の表現が可能である。気体では

分子の衝突によって熱エネルギーが伝えられると考えられている。気体の圧力と密度があまり大きくない場合、距離が $2l$ だけ離れた気体分子 A,B が衝突し、エネルギーを交換すると考えられる。気体中に温度分布 $T(x)$ があるとすると温度差は $(dT/dx) \cdot 2l$ となる。したがって、それぞれの分子が持つ保有エネルギーの差は $2m_0cl \cdot dT/dx$ である。 (m_0 :粒子質量, l :平均自由行程, T :温度) これは、単位立方に含まれる分子があらゆる方向に均等に運動しているとして、立方体の各面とも分子に等しく通過すると考えるためである。したがって衝突面の単位面積、単位時間あたり交換されるエネルギーは

$$\frac{nv}{6} \cdot 2m_0Cl \frac{dT}{dx} = \frac{1}{3} nm_0Cvl \frac{dT}{dx} \quad 2.16$$

これがフーリエの法則における熱流束に等しいはずであるから、

$$\lambda \frac{dT}{dx} = \frac{1}{3} nm_0cvl \frac{dT}{dx} \quad 2.17$$

すなわち、熱伝導率は次のように表される。

$$\lambda = \frac{1}{3} nm_0cvl = \frac{1}{3} \rho cvl \quad 2.18$$

式 2.18 の平均自由行程は平衡状態での値である。サブミクロン以下の領域では強い非平衡性が見られ、平均自由行程は領域サイズにより変動するので式 2.17 が適用できないのは明らかである。以上より、平均自由行程よりも小さい領域では熱伝導率を置かず、ボルツマン輸送方程式から熱伝導率を求めなければならない。

2.3. ボルツマン輸送方程式を用いたフォノン輸送計算

フォノン輸送計算によってナノ構造による熱伝導率低減メカニズムを調べることができる[2]~[7]. 式 2.4 のボルツマン方程式は電子輸送計算にも使用されるが熱伝導計算の場合, 熱の伝わりをフォノン粒子の運動で取り扱う. 左辺第3項の加速度ベクトル a は, 電界場における電子の動きで重要となるが, フォノンの輸送を考えるとときには, フォノンに対して通常外力は働かないので0となる. 右辺の散乱項は, 熱伝導現象における熱抵抗を生み出す項であるため非常に重要である一方で, この項を厳密に表記しながら解くことはパラメータと計算量が増えることになり煩雑となる. そのため局所熱平衡を仮定して緩和時間近似を用いる[7][8]ことが多い.

フォノン輸送計算の式は, フォノン強度 I (図 2.1 を導入して[5], 以下のように表わされる).

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial I}{\partial t} + \cos \theta \cdot \frac{\partial I}{\partial x} + \sin \theta \cos \phi \frac{\partial I}{\partial y} = \frac{I_0 [T(x, y)] - I}{v\tau} \quad 2.19$$

$$I(\theta, \phi, x) = \frac{1}{4\pi} \sum v f \hbar \omega D(\omega) \quad 2.20$$

式 2.19 を用いて衝突項に緩和時間近似を用いて計算した熱伝導の温度分布結果の一例を図 2.1 に示す. 熱は左から右に流れるものとし, 孔が周期的に空いていることを仮定して, x 方向には一定熱流速が流れる[2], y 方向には熱輸送がないものとして鏡面反射条件を与えている. 孔では輸送がないものとして鏡面条件の反射率 1 を仮定した. 実際は, 孔のように何も無い空間でも熱輻射により熱が輸送されていると考えられるが, 計算ではその効果を見逃したことになる. 図 2.1 の計算結果はお互い形は相似であるが, 計算領域のサイズが異なり, (b)の Kn 数は大きく通常の拡散的な熱伝導, (a)の Kn 数は小さい, フォノンの弾道輸送の影響が強く表れている結果である. 孔サイズが大きい場合, フォノンとフォノンは激しく衝突し, その輸送方向を変えながら伝わっていくため, 孔のような輸送に対する障害があっても回り込むことができ, 輸送は拡散的である. 一方, 孔サイズが小さい場合は, フォノンはフォノンと衝突する前に孔に到達するため, そのまま弾道的に反射し, 孔の背後に熱輸送の影が現れる. その結果, フォノンの平均自由行程より小

さい構造をもつ場合正味の熱輸送量が減少し、見かけの熱伝導率が低減する結果が得られる。ナノ多孔体の見かけの熱伝導率が低減する実験結果[9][10]とも矛盾のない結果となっており、実際、ナノ多孔体だけでなくバルクとは異なる薄膜の熱伝導率や超格子構造のもつ低い熱伝導率なども計算できる[10]ことが知られている。ちなみにフォノンの平均自由行程は実験結果や計算結果から、100nm オーダーと比較的長いこと[10]も指摘されている。つまり特定の対象における熱伝導とナノ構造の関係を考える際には、対象のフォノンの平均自由行程をどれだけ正確に見積もれるということが重要となってくる。一方で熱伝導の理解をさらに深めるためには、フォノンの輸送量と熱輸送量をむすびつけるときに必要なフォノンの群速度や状態密度関数がナノ構造とどのような関係にあるのかを調べることも必須である。

2.4. 分子動力学法シミュレーション

2.4.1. 計算アルゴリズム

本研究では図 2.3 のような計算の流れにより,シミュレーションを行った。はじめに原子を絶対零度のとき,すなわち基底状態の結晶を想定し,次に時間乱数による正規乱数を用い,各原子に速度をつける。計算時間の簡素化のため帳簿法を用い,あらかじめ周りにはいる原子の記録を行う。そしてポテンシャルから次式を用いて力を見積もる。

$$-\frac{\partial\phi}{\partial r} = F \quad 2.21$$

その力を用い速度・位置を Velocity-Verlet 法により計算する。以後,設定温度まで徐々に温度を上昇させる。さらに,設定温度において系が安定した動きになれば,物性値の記録を行う。

2.4.2. 帳簿法

原子の力を見積もる場合,N 個の粒子を考える場合,特に三体力では $N \times (N-1) \times (N-2)$ の計算を行うが, N^3 に比例して莫大な時間がかかり,粒子数を増やすことは難しくなる。その解決法として今回は帳簿法を利用し,計算時間の短縮を行う。帳簿法は,ある短い時間内ならば,近接粒子のメンバーはほとんど変化しないことを利用し,近接粒子のメンバーを記憶し,計算時間を短縮する方法である。これにより近接粒子のみの計算ですみ,飛躍的な計算スピードを得ることができる。しかし,一度帳簿法を使用した後,計算 step がある程度経過した後にメンバーの入れ替わり等が起きる事による計算誤差が生じる可能性がある。本研究では予備計算を行い,メンバーの入れ替わりが起きない事を確認した。これにより,初期配置時に一度帳簿法を行うだけとした。

2.4.3. Stillinger-Weber ポテンシャル

原子の結合状態に応じて,ポテンシャルは様々な形態をとる。たとえば,Ar や Ne, Kr などの希ガスは,Lennard-Jones ポテンシャルを用いる。鉄などの金属には Morse 型のポテンシャルが用いられ

る。半導体材料に用いられる Si は共有結合を持ち,このような特徴を再現する為 SW ポテンシャル[12]や Tersoff ポテンシャル[13]などが考案されている。さらに,液晶や高分子,界面活性剤などに用いる分子間の相互作用を考慮するポテンシャルなど多岐にわたり提案がなされた。このようなポテンシャルは,経験的に物性値が実験値と一致するようなパラメータを用いる。このようなポテンシャルは総称して経験的方法と呼ぶ。簡易的に原子の結合を再現できる為,多数の原子を用い現象を再現できる事により,比較的大きな系を取り扱う事ができる。一方で原子の動きをさらに詳しく考慮するため,小系で重要となる電子のスピンなどの相互作用を考える非経験的方法は計算量が多く,比較的小さな系しか取り扱えないという現実がある。前者のほうは熱力学量などの実験データをもとに求めるのに対し,後者は量子力学計算の結果から求める方法をとる。

本研究で用いる Si においては,経験的方法である Stillinger-Weber ポテンシャルを用いた。このポテンシャルは, F. H. Stillinger と T. A. Weber により提案されたもの[12]で,ダイヤモンド構造の格子エネルギーを最低にする事や融点を再現する事,液体の構造因子が実験値と一致する事など Si の熱的特性をよく表しており,熱伝導解析を目的とする本研究には最適なポテンシャルである。このポテンシャルは式 2.22 で与えられる。

$$\phi = \sum_{i < j} \phi_2(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} \phi_3(r_i, r_j, r_k) \quad 2.22$$

上式の第一項は二体力項, 第二項は三体力項である (二体力モデルを図 2.4, 三体力モデルを図 2.5 に示す)。まず第一項については,以下の式で与えられる。

$$\phi_2(r_{ij}) = \epsilon f\left(\frac{r_{ij}}{\sigma_{md}}\right) \quad 2.23$$

ここで, ϵ は結合の強さ, σ_{md} は長さを表すパラメータである。

$f(r/\sigma_{md})$ は式 2.24 で与えられる。値は全て無次元数とする。

$$f(u) = \begin{cases} A \left(\frac{B}{u^p} - \frac{1}{u^q} \right) \exp \left(\frac{1}{u - r_{cut}} \right) & u_{ij} \geq r_{cut} \\ 0 & u_{ij} < r_{cut} \end{cases} \quad 2.24$$

第一項の二体力は、原子間のイオンによる斥力と価電子による引力により平衡距離からのバランスを保っている。この項では、最近接原子が最も効果的になり、第二近接原子の影響はほぼない。

二体力において、平衡安定距離からの左右の開きの違いは熱膨張を表現している。

第二項については次式で与えられる。

$$\phi_3(r_i, r_j, r_k) = \varepsilon g \left(\frac{r_i}{\sigma_{md}}, \frac{r_j}{\sigma_{md}}, \frac{r_k}{\sigma_{md}} \right) \quad 2.25$$

上式において $g(r/\sigma_{md})$ は式 2.26, 2.27 で与えられる関数である。 $u=r/\sigma_{md}$ で表すと

$$g(u_i, u_j, u_k) = h(u_{ij}, u_{ik}, \theta_{jik}) + h(u_{ji}, u_{jk}, \theta_{ijk}) + h(u_{ki}, u_{kj}, \theta_{ikj}) \quad 2.26$$

$$h(u_{ij}, u_{ik}, \theta_{jik}) = \begin{cases} \lambda \exp \left(\frac{\gamma}{u_{ij} - r_{cut}} + \frac{\gamma}{u_{ik} - r_{cut}} \right) \left(\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2 & u_{ij} < r_{cut}, u_{ik} < r_{cut} \\ 0 & u_{ij} > r_{cut}, u_{ik} > r_{cut} \end{cases} \quad 2.27$$

ここで、 θ_{jik} は、 i を頂点としたときに r_j と r_k がなす角である。パラメータ λ は二体力と三体力のポテンシャルの比である。計算範囲としては、最近接原子はもちろんの事、第二隣接原子辺りまでを計算範囲とし、原子の周りが常に構造を守ろうとする方向に力が働くようになっている。このように SW ポテンシャルは原子間のイオンによる斥力と価電子の影響による引力を考慮した二体力と四面体構造を守る三体力から構成される。Si 原子の物性値を基準として、以下のように無次元化を行った。

$$\text{長さ} \quad r^* = \frac{r}{\sigma_{md}} \quad 2.28$$

$$\text{ポテンシャル} \quad \phi^* = \frac{\phi}{\varepsilon} \quad 2.29$$

$$\text{時間} \quad t^* = \frac{t}{\tau} = \frac{t}{\sqrt{\frac{m_0 \sigma_{md}^2}{\varepsilon}}} \quad 2.30$$

また温度については、ボルツマン定数 k_B を用いて以下のように行った。

$$\text{温度} \quad T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon} \quad 2.31$$

シミュレーションを行うに当たって、経験的に求められた表 2.1 の ε , σ_{md} , A , B , p , q , r_{cut} , λ , γ のパラメータを用いる[12].

2.4.4. Verlet-Velocity アルゴリズム

計算アルゴリズムは式2.19からポテンシャルより力を求めることに始まり位置や速度などを求めていく[14][15]. この作業において、最も重要なことは微分の精度および実時間における再現時間である[16][17]. 今日まで、様々な計算方法が提案されてきたがそれぞれ特徴のあるアルゴリズムをもつものが開発された。

最も基本となる Verlet algorithm[18]は二次精度の中央差分により計算される。精度面では Gear algorithm[19][20]などが非常に有効であるが、時間刻みを多くとると逆に計算が発散してしまう。一方、Leapfrog algorithm[21]は位置と速度が半ステップ互い違いに計算され、Beeman algorithm[22]は一回微分を後退差分により求める。velocity verlet algorithm[23]は粒子の速度と位置を同じ時間ステップで評価できるように Verlet algorithm を改良したものである。計算精度の許す限り、実時間における再現時間を長く取れることは理想であり、扱う原子の動きや特徴に合わせて計算アルゴリズムを選択することが要求される。

本研究では、実時間における再現時間が長く、計算が安定している Velocity Verlet algorithm を用いた。実時間 $t=0.3\text{fsec}$ を採用し、式 2.30 から $\tau=74.15\text{fsec}$ 、タイムステップ $h=t^* (=0.0040)$ を用いた。

粒子の新しい位置と新しい速度をテイラー級数展開し、式 2.21 のニュートンの運動方程式を用いて、以下のように与えられる。

$$r_i^{n+1} = r_i^n + hv_i^n + \frac{h^2}{2m_0} f_i^n + \frac{h^3}{6m_0} \frac{df_i^n}{dt} + O(h^4) \quad 2.32$$

$$v_i^{n+1} = v_i^n + \frac{h}{m_0} f_i^n + \frac{h^2}{2m_0} \frac{df_i^n}{dt} + O(h^3) \quad 2.33$$

式 2.34 において h^3 以上の項を無視し、式 2.33 の 1 階微分を前進差分で近似すると、次の式が得られる。

$$r_i^{n+1} = r_i^n + hv_i^n + \frac{h^2}{2m_0} f_i^n + O(h^3) \quad 2.34$$

$$v_i^{n+1} = v_i^n + \frac{h}{2m_0} (f_i^{n+1} + f_i^n) + O(h^3) \quad 2.35$$

式中の $O(h^3)$ は誤差のオーダーを表している。

計算アルゴリズムの主要部を示すと次のようになる。(図 2.7)

1. 初期位置 r^0 および初期速度 v^0 を与える
2. 力 f^0 を計算する
3. 時間ステップ(N+1)の r^{n+1} を計算する
4. 時間ステップ(N+1)の f^{n+1} を計算する
5. 時間ステップ(N+1)の v^{n+1} を計算する
6. (N+1)を N としてステップ 3 の操作から繰り返す

このアルゴリズムでは、粒子の運動を速度とともに追跡するので、位置の時間微分を中央差分で近似したとするような方法で速度を算出するに際して、生じる桁落ちという問題も生じない。

このアルゴリズムの誤差のオーダーは、位置と速度ともに $O(h^3)$ である。

2.4.5. 周期境界条件

本研究で用いる分子動力学法では原子・分子の集合体を扱う。現在の計算機の演算能力では分子動力学計算で取り扱える粒子数は、数千から数十万個、最高で百万個 (10^6 個) 程度である。これは現実の物質には到底及ばない。このようなシミュレーション領域で計算を行う場合には周期境界条件を用いて、現実の物質の一部を取り出してきて基本セルと呼ばれる箱の中に配置する。図 2.8 は中央のセルを基本セルとし、そのまわりに基本セルを複写して作成した仮想のセルとして表したものである[24]。ここである粒子が境界を通過しシミュレーション領域から流出する場合、反対側の境界面を通過しそのまま流入することを意味している。さらに境界付近の粒子は、基本セル内の実際の粒子（実粒子）と複写して作ったセル内の仮想粒子との相互作用を同時に考慮しなければならない。したがって任意の粒子と相互作用する粒子を考える場合、ある実粒子とその複写である実質的に同一仮想粒子との相互作用を考慮しなければならないことになる。

2.4.6. 温度制御

ニュートンの運動方程式は系のエネルギーが変化しない運動方程式なので、温度が一定となる別の運動方程式を用いる必要がある[11]。さらにこの運動方程式によって生成された微視的状态は正準分布となる必要がある。このような温度を一定にする方法として、速度スケールリング法[25][26]、拘束法[27][28]、拡張系法[29]などがあるが、本研究では速度スケールリング法を採用している。

系の温度 T と粒子の速度 v_i は、次の式で関係づけられる。

$$\eta_{md} \frac{kT}{2} = \sum_i \frac{m_0 v_i^2}{2} \quad 2.36$$

ここに、 η_{md} は自由度の数であり、温度が既定値ならば粒子数 N の系に対しては $\eta = 3N - 1$ である。粒子がニュートンの運動方程式に従う場合には、既に述べたように、運動エネルギーやポテンシャル・エネルギーは変動するが、系全体のエネルギーは一定のまま保たれる。速度スケールリング法は各

時間ステップごとに全粒子の速度を一斉にスケーリングすることで、運動エネルギーを強制的に一定にする方法である。スケーリングの倍率 β は次式となり、

$$\beta = \left(\frac{\eta_{md} kT}{\sum_i m_0 v_i^2} \right) \quad 2.37$$

$v'_i = \beta v_i$ として算出した運動エネルギーは、

$$\sum_i \frac{m_0 v_i'^2}{2} = \eta_{md} \frac{kT}{2} \quad 2.38$$

となり、温度一定となる。

2.5. 分子動力学計算の高速化

大規模科学技術計算はあらゆる研究現場において盛んに行われている。ただ各分野共通の問題点として計算時間が長いことが挙げられる。本研究で使用する分子動力学も例外ではない。特に本研究のような熱輸送計算は顕著であり、冒頭で説明したとおりナノ領域においてはフォノンの平均自由行程、系の大きさが重要となるため周期境界条件を使用しないことが望ましい。だが、そのサイズでの分子動力学計算は計算時間的に完全なシミュレーションは不可能であるといえる。その解決方法の1つとして近年、1個のチップに複数のプロセッサコアを搭載するチップマルチプロセッサ(CMP)が数多く提案されている。依存関係のない処理を各プロセッサコアで並列実行することにより性能を向上できる。シミュレーション、動画や音声再生などにも使われるが、大規模計算シミュレーションにおいても有効と考えられる。

もう1つの方法は可能な限り計算時間を短縮するようなプログラムを作成することである。本研究ではC言語で作成したプログラムを使用しているがプログラムにおける各処理の時間割合を表2.3に示す。分析の結果、シミュレーションの計算時間のほとんどがポテンシャル計算中の条件分岐、次点で指数計算関数に使われていることが分かった。そこで本研究では使用プログラムに条件分岐や指数計算関数を使用しないように工夫を行なっている。

2.6. まとめ

本章ではフォノン輸送計算と分子動力学計算の手法について説明した。フォノン輸送計算についてはボルツマン方程式の衝突項の緩和時間近似を用いた手法を採用した。分子動力学計算では精度と安定性に優れた Velocity Verlet アルゴリズムを採用した。Si 原子の動きを表現するポテンシャルは Si の熱膨張が実測とよく合い、熱的特性を表す経験ポテンシャルである Stillinger-Weber ポテンシャルの選択と温度制御法には計算機に負荷の軽い速度スケールリング法を採用した。アルゴリズム中の条件分岐（周期境界条件）で計算時間をとられていたので条件分岐を使用せずに帳簿法により周期境界条件を表現した。

参考文献

- [1]A.A.Joshi and A. Majumdar Journal of Applied Physics, Vol.74(1), pp.31-39 (1993).
- [2]K. Miyazaki, T. Arashi, D. Makino, and H. Tsukamoto, IEEE Transactions on components and packaging technologies, Vol.29,2 (2006).
- [3] G. Chen Physical Review B, Vol.57(23), pp.14958-14973 (1998).
- [4]S.V.J. Narumanchi et al. Journal of Heat Transfer, Vol.126, pp.946-955 (2004).
- [5]R. Yang and G.Chen Physical Review B, Vol.69, pp.195316 (2004).
- [6]R. Yang et al., Nano Letters, Vol.5, pp.1111-1115 (2005).
- [7]G. Chen , Physical Reveiw Letters, Vol.86(11), pp.2297-2300 (2001)
- [8]A. Yamamoto et al.:Proc. 18th Int. Conf. on Thermoelectrics, pp.428(1999)
- [9]G. Chen : Nanoscale Energy Transport and Conversion : A Parallel Treatment of Elections, Molecules, Phonons, and Photons (Oxford University Press, 2005)
- [10]C. Dames and G. Chen : J. Appl. Phys. Vol.95, pp.3005 (2005)
- [11]神山新一, 佐藤明, 「分子動力学シミュレーション」, 朝倉書店(1998)
- [12] Stillinger, F. & Weber, T., Phys.Rev. B, Vol.31-8, pp.5262, 1985.
- [13] Tersoff, J., Phys. Rev. B, Vol.38-14, pp.9902, 1988.
- [14]M.P. Allen and D.J. Tildesley, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [15]D.W.Heermann, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin (1990).
- [16] B.J.Alder and T.E. Wainwright, J. Chem. Phys., Vol.31, pp.459 (1959).
- [17]B.J.Alder and T.E. Wainwright, J. Chem. Phys., Vol.33(1960).
- [18]L. Verlet, Phys. Rev., Vol.159, pp.98 (1967).
- [19]C.W. Gear, Report ANL 7126, Argone National Laboratory (1966).
- [20]C.W. Gear, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1971).
- [21]R.W.Hockney, Methods Comput. Phys., Vol.9 (1970).

- [22]D. Beeman, J. comput. Phys., Vol.20 (1976).
- [23]W.C.Swope, et al, J. Chem. Phys., Vol.76 (1982).
- [24]N. Metropolis, et al., J. Chem. Phys., Vol.21 (1953).
- [25]J.M. Haile and S. Gupta, J. Chem. Phys., Vol.79 (1983)
- [26]H.C. Anderson, J. Chem. Phys., Vol.72 (1980).
- [27]W.G. Hoover, et al., Phys. Rev. Lett., Vol.48 (1982).
- [28]D.J. Evans, J. Chem. Phys., Vol.78 (1983).
- [29]S. Nose, Molec. Phys., Vol.52 (1984).

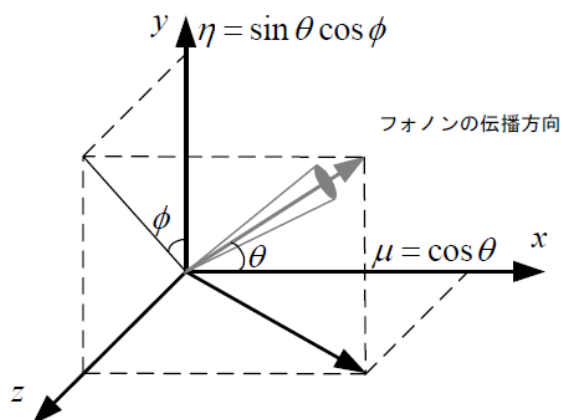


図 2.1. フォノン強度 I の極座標表示

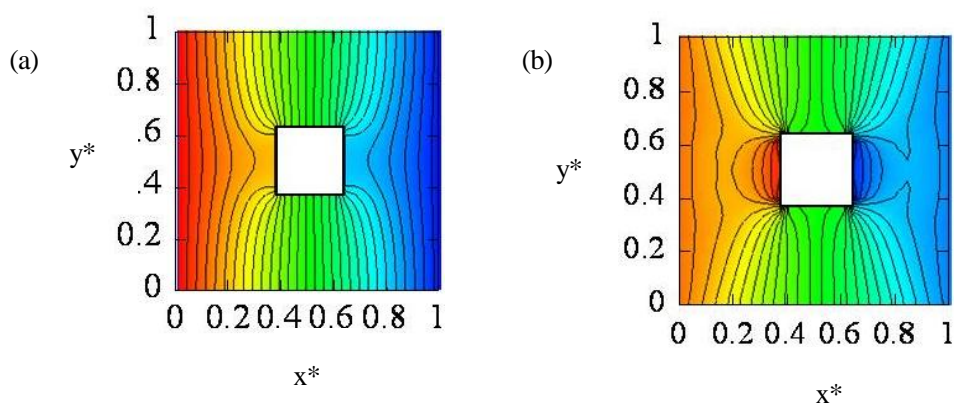


図 2.2. フォノン輸送計算の結果

孔の大きさ a と計算領域 L の比は $a/L=0.2$ (a) $Kn=0.1$ (b) $Kn=5$

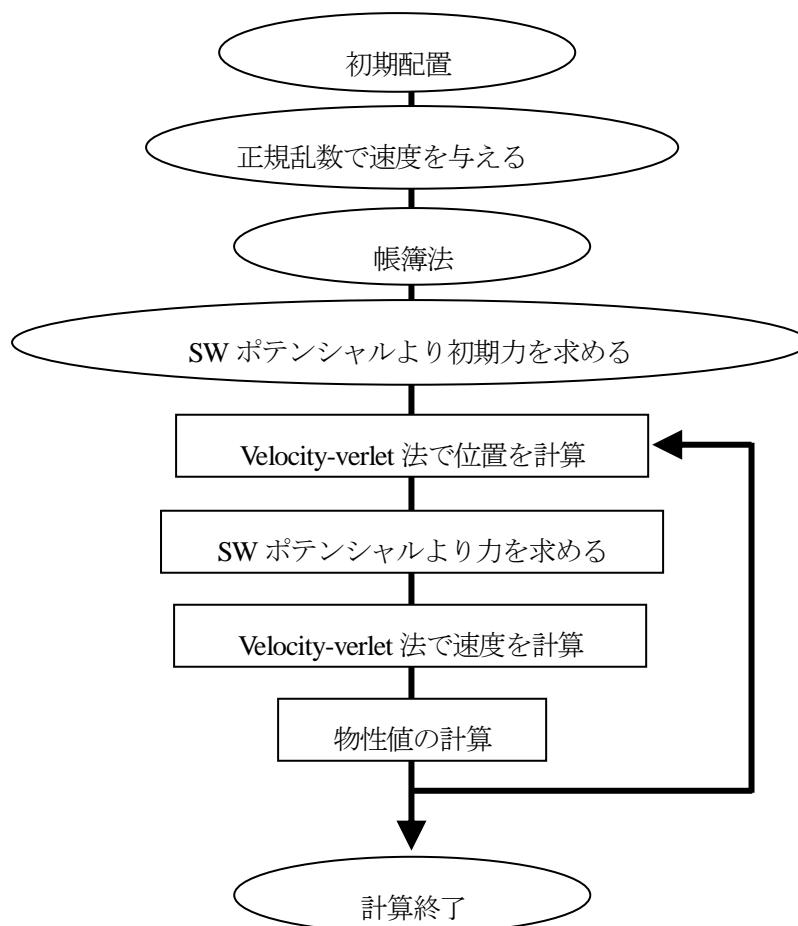


図 2.3. 分子動力学計算のフローチャート

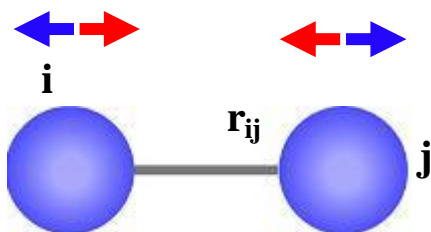


図 2.4. 二体力モデル

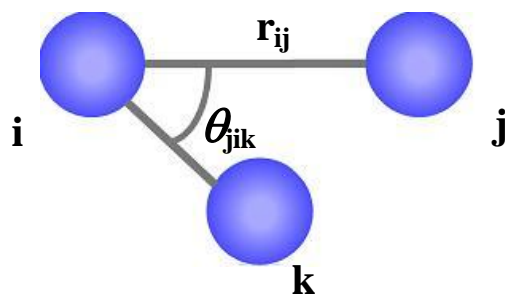


図 2.5. 三体力モデル

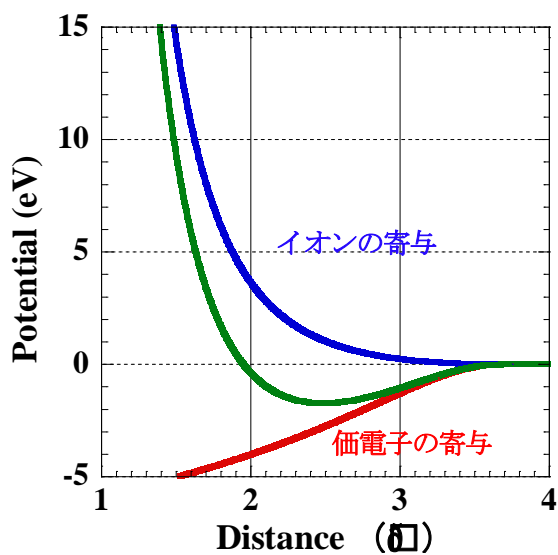


図 2.6. 各ポテンシャルエネルギーと距離原子距離の関係グラフ

表 2.1. Si パラメータ

ε	2.315 [eV]
σ_{md}	2.0951 [\AA]
A	7.049556277
B	0.6022245584
p	4
s	
r_{cut}	1.80
λ	21.0
γ	1.20

表 2.2. Si の物性値

格子定数	質量	デ바이温度	融点	沸点
\AA	kg	K	K	K
5.43	4.6457×10^{-26}	645	1687	2915

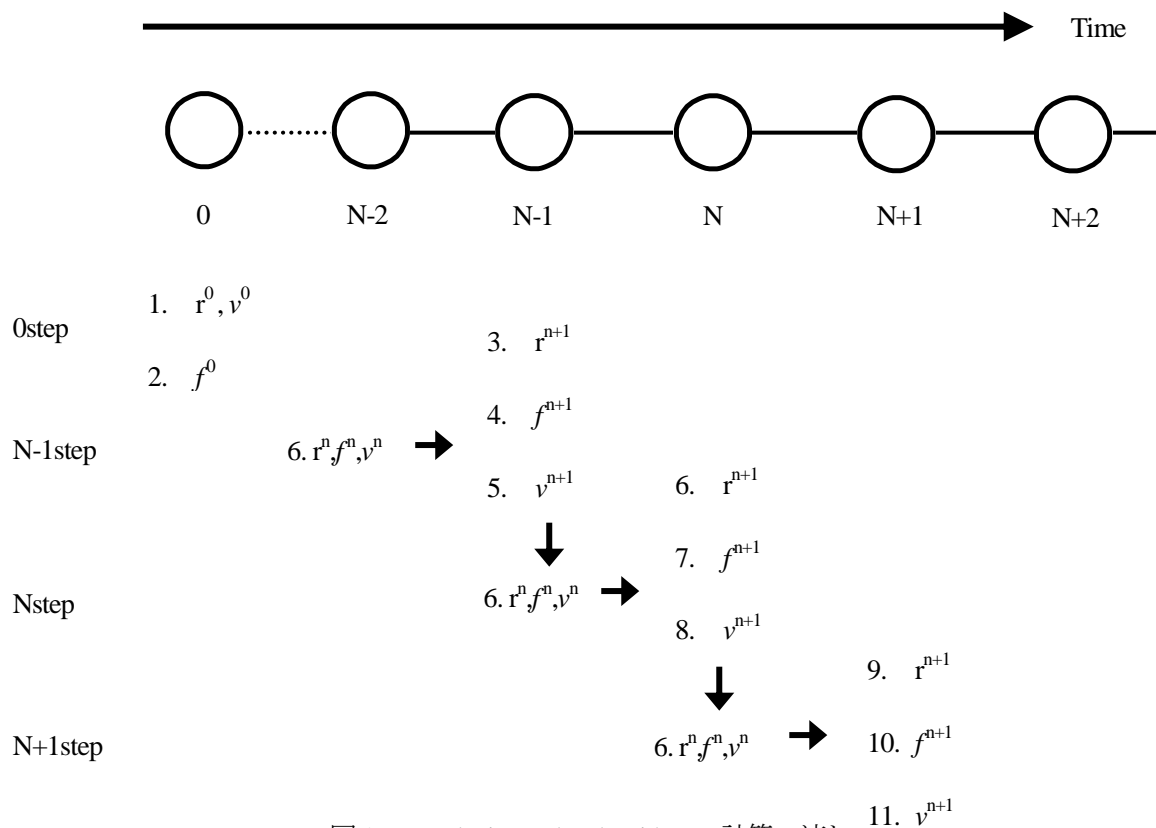


図 2.7. Velocity verlet algorithm の計算の流れ

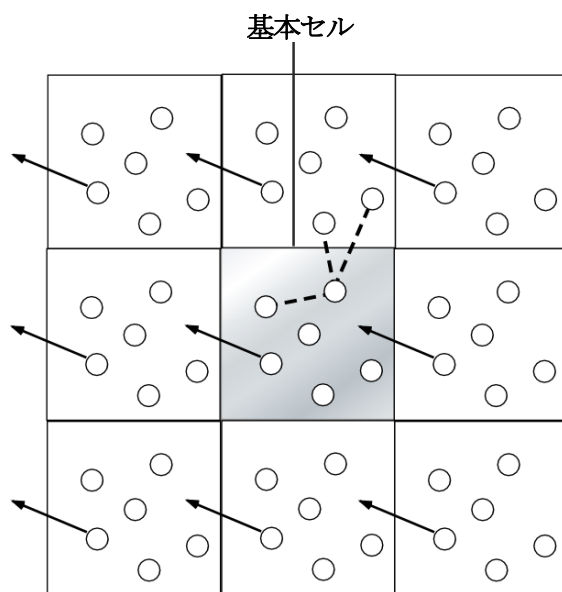


図 2.8. 周期境界

表 2.3. 本分子動力学計算における各処理の時間の割合

処理系	処理時間に占める割合
ポテンシャル計算	80.5%
Exponential計算	10.2%
Verlet法による速度計算	1.7%
物性計算	1.3%
Verlet法による変位計算	1.3%
帳簿法	0.3%

第三章

ナノ多孔構造における フォノン特性の解析

第三章 ナノ多孔構造におけるフォノン特性の解析

3.1. はじめに

本章では、ナノ多孔構造における熱伝導現象の分子動力学計算結果からフォノンの特性を得る計算手法、ならびに得られるフォノン特性の熱伝導現象における意味について説明し、数値計算結果について議論した。はじめに薄膜の熱伝導を計算し、得られた温度分布より、フォノン輸送の平均自由行程を見積もり、ナノ多孔体熱伝導の温度分布を計算した。さらに定量的評価として、構造のない単結晶 Si のフォノンの分散関係を計算、報告されている分散関係と定量的にも一致していることを確認し、計算手法や選択した原子間ポテンシャルの選択が妥当であることを示した。計算対象となるナノ多孔体の孔サイズや孔配置、周期の有無がフォノン特性に与える影響に着目して計算した。結果、格子動力学で計算できない非周期ナノ多孔構造のフォノンの分散関係を計算した。フォノンの状態密度関数についても計算した。

3.2. 算出方法

3.2.1. フォノンの分散関係

ナノ領域における熱輸送を理解するにはフォノンの群速度や状態密度関数といったフォノン特性を調べるのが必須である。フォノンの群速度、分極、状態密度、電子や欠陥やフォノン同士との相互作用などフォノンの特性は分散関係 $\omega(q)$ によって特徴付けられる。ここで、 $\omega(q)$ 分散関係の式を求める。基本格子が1個の原子を含む結晶の弾性振動を考える。力に対する結晶の弾性的応答を線形と仮定すると s 番目に作用する全体の力は、

$$F_s = C_f(u_{s+1} - u_s) + C_f(u_{s-1} - u_s) \quad 3.1$$

運動方程式にすると、

$$m \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C_f(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad 3.2$$

ここですべての変位が $\exp(-i\omega t)$ という時間変化を持つ解を求めると、

$d^2 u_s / dt^2 = -\omega^2 u_s$ であるから、式3.2から、

$$-m\omega^2 u_s = C_f(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad 3.3$$

この式は、変位 u に対する差分方程式で、進行波

$$u_{s\pm 1} = u \exp(iska) \exp(\pm ika) \quad 3.4$$

の形の解を持つ。式3.3、式3.4から、

$$\omega^2 m = -C_f [\exp(ika) + \exp(-ika) - 2] \quad 3.5$$

となり、 $2 \cos ka = \exp(ika) + \exp(-ika)$ を用いれば、分散関係が得られる。

$$\omega^2 = (2C_f / m)(1 - \cos ka) \quad 3.6$$

式3.6は三角関数恒等式より、次のようになる。

$$\omega = (4C_f / m)^{1/2} \left| \sin \frac{1}{2} ka \right| \quad 3.7$$

ここで、群速度は、

$$v_g = d\omega/dk \quad 3.8$$

とあらわされ、式3.8の分散関係より、

$$v_g = (C_f a^2 / m)^{1/2} \cos \frac{1}{2} ka \quad 3.9$$

であらわさる。フォノンの分散関係の測定方法には、光非弾性散乱、X線弾性散乱、中性子非弾性散乱を用いた測定方法がある[2]。光の量子である光子は結晶中のフォノンと相互作用する。すなわち、フォノンは結晶中の原子の密度を局所的に変化させるので、結晶中には局所的な屈折率の変化が生じ、光子の振動数が変化する。光散乱を用いた測定ではこの現象を利用して、フォノンの分散関係の測定を行う。広い範囲の振動数を測定可能だが、光の波長が結晶中の原子間距離に比べて長すぎるため、波数が非常に小さい領域でしか測定できない。X線光子の振動数はフォノンの振動数に比べて、非常に大きいので、弾性散乱といえる。X線弾性散乱測定では低い振動数をもつフォノンの分散関係が測定できる。広い振動数領域と波数領域で観測を行う場合、中性子非弾性散乱が使われる。熱中性子はフォノンとの相互作用が強く、広い領域で測定が可能である。しかし、中性子の吸収が大きい物質では測定不可能という欠点がある。フォノンの群速度には、縦波と横波がある。この2つから、物質の実質の音速を求める簡易手法が提案されており[3]、それについて説明する。縦波と横波のフォノンの熱伝導率を考慮すると、次の簡略式が成り立つ。

$$\kappa = \frac{1}{3} \left[\frac{1}{3} C_{vl} \right]_{LA} + \frac{2}{3} \left[\frac{1}{3} C_{vl} \right]_{TA} = \left[\frac{1}{3} C_{vl} \right]_{eff} \quad 3.10$$

ここで、熱容量Cは次の式になる。

$$C(T \rightarrow 0) = \frac{4\pi^2 k_B}{15} \left(\frac{k_B T}{\hbar v} \right)^3 \quad 3.11$$

熱容量Cは速度 v^3 に比例するので、実質の音速 v_{eff} は次式で表せる。

$$v_{eff}^{-2} = \frac{1}{3}v_L^{-2} + \frac{2}{3}v_T^{-2} \quad 3.12$$

以上の式より正味の音速を算出できる。

比熱 C_J は物質の内部エネルギーを温度微分することで求められる。

$$C_J = \frac{\partial E}{\partial T} \quad 3.13$$

内部エネルギー E は次の式で表せれる。

$$E(T) = \int \hbar \omega f(\omega, T) D(\omega) d\omega \quad 3.14$$

よって、式 3.10, 3.11 より、

$$C_J(\omega, T) = \int \hbar \omega \partial f(\omega, T) D(\omega) d\omega \quad 3.15$$

となり、状態密度関数 $D(\omega)$ によって比熱 C_J が決定されることが分かる。ちなみに f_{BE} はボーズアインシュタイン分布で次の式で表現される。

$$f_{BE} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad 3.16$$

本研究では、フォノンの $\omega(q)$ 分散関係を算出するため、分子動力学シミュレーションでの原子の振動を 2 次元時空間フーリエ変換している。通常のフーリエ変換では、 ω か q のどちらか一方しか算出できないが、2 次元フーリエ変換することでそれを可能としている。原子面で振動を平均したものを 2 次元フーリエ変換した。2 次元時空間フーリエ変換の式を次に示す。

$$Z(q, \omega) = \iint v(r, t) \exp(iqr - i\omega t) dr dt \quad 3.17$$

これによりフォノン分散関係を算出した[7][8][9]。

3.2.2. フォノンの状態密度関数

微小領域の熱伝導率を決定する重要なパラメータの 1 つである熱容量は状態密度関数 $D(\omega)$ によって決まる。 $D(\omega)$ を分子動力学計算から求める手法として、速度の相関をフーリエ変換すること

でそのスペクトル強度を求め、 $D(\omega)$ を得る方法が提案されている[4].

$$D(\omega) = \int \frac{\sum \langle v_t \times v_0 \rangle}{\sum \langle v_0 \times v_0 \rangle} \exp(-i\omega t) dt \quad 3.18$$

本研究ではこの式により、 $D(\omega)$ を計算した.

3.3. 薄膜 Si におけるフォノン計算結果

計算領域の中心に孔を空けた場合の計算結果を図 3.1 に示す. フォノンの平均自由行程 l と計算領域の長さ L の比からなる無次元数 Kn ($=l/L$) を計算パラメータとしている. Kn 数が大きくなるほどフォノンとフォノンの衝突が減り, 弾道輸送的になるため, 孔背後に熱輸送の影ができていくことがわかる. これは, ナノ孔によってフォノンの平均自由行程を人工的に短くしたことに対応する. 図 3.2 中の曲線は, 計算モデルの熱伝導率をフーリエの法則を仮定して見積もった場合の上限 (赤線) と下限 (青線) である. Kn 数が小さくフォノン同士が激しく衝突して拡散的な輸送をしているときは, 計算された見かけの熱伝導率は, 下限の見積り値とほぼ一致し, 孔の大きさに比例して熱伝導率が低減している. 一方で Kn 数が大きく弾道輸送が支配的になると, 熱輸送が中心に配置された孔によって急激に妨げられ, 大幅に熱伝導率が低下することがわかる.

3.4. 分子動力学計算結果

3.4.1. 温度分布

分子動力学計算から温度分布を計算した。2つのモデルで計算をおこなった。(図 3.3, 図 3.4 左)。上図が計算モデル, 下図が計算結果である。縦方向の長さがそれぞれ(a)8.69nm(b)16.89nmであった。フォノン計算結果と同じように分子動力学法で得られた温度分布にも熱の弾道輸送の影響が孔の背後で見られた。フォノン輸送計算の結果とよく対応していることから分子動力学計算の妥当性を確認した。

3.4.2. 平均自由行程の見積もり

物質本来の持つフォノンの平均自由行程を計算することは、熱伝導率を低減するナノ構造を設計する上でも極めて重要と考えられる。そこで、先のフォノン輸送ならびに分子動力学計算から得られた温度分布を比較、フォノンの平均自由行程を見積もった。比較した温度分布のグラフを図 3.4 に示す。形状は薄膜であり、双方の結果とも見かけの温度勾配が小さくなっていることが確認できる。Si(800K)において、フォノンの平均自由行程が 80nm 程度であることがわかった。これは全く違う手法であるフォノンのスペクトル解析[3]で計算されたフォノンの平均自由行程とよく一致していた。フォノンの平均自由行程をこのような手法で計算するのは、手間がかかるが計算可能である。

3.4.3. 単結晶 Si のフォノン分散関係

最初に単結晶 Si のフォノンの分散関係を計算した。その計算モデルと分散関係を図 3.5,3.6 に示す。計算モデルは底面一辺 8 倍格子定数の正方形で高さ 25 倍格子定数の直方体である。一次元だけ長くしたのは 2 次元フーリエ解析の結果である分散関係の分解能を高くするためである。3次元とも同じ長さにすると原子数が増え、計算時間が大幅に長くなる。確認のため、同じ長さの立方体で解析を行い、一致を確認している。計算結果である図 3.6 の全方位の Si 分散関係は文献

[5]の単結晶 Si の分散関係 (図 3.7) と良く一致している. 図 3.8 に[100]方向の分散関係を示す.

このグラフから計算される音速は 8300m/s であり, 文献[10]とよく一致しており, 計算の妥当性を確認した.

3.4.4. ランダム孔を配置した場合のフォノンの分散関係

次にランダム孔を配置したタイプ 1, タイプ 2 の解析を行った. タイプ 1 のモデルを図 3.9, タイプ 2 のモデル図 3.11 に示す. 充填率は 0.9513, 0.9099 であった. 図は各タイプのある 1 原子層の図である. それぞれの解析結果を図 3.10, 3.12 に示す. それぞれの計算結果から, 単結晶のフォノン分散関係と比べると, 新たな振動モードができているのが分かる. 特に孔の多いタイプ 2 ではタイプ 1 に比べ, はっきりと出ている. この新たにできている振動モードは群速度が遅く, また分散エネルギーが少ないことがみてとれる.

3.4.5. 周期孔構造

次に周期的に孔を 5 個, 10 個配置したモデルの計算を行った. 計算モデルのある 1 原子層をそれぞれ図 3.13, 3.15 に示す. 孔は周期境界条件を考慮して周期的に配置されるようにした. 各モデルの充填率は 0.8867, 0.7734 である. 計算結果を図 3.14, 3.16 に示す. 先のランダムに孔を配置した場合と同様に新たなモードができているのが分かる. しかし, 先の解析結果と異なるのは, 本来の単結晶分散関係とは別に短い波数ベクトル周期で振動モードができていることである. これはゾーンフォールディングと呼ばれる超格子ヘテロ構造特有の量子効果に見られる現象である. 格子定数よりも大きい間隔で周期構造を作ることにより, ミニブリルアンゾーンができ, フォノンがその小さいブリルアンゾーンで折り返される現象である. それを示唆するかのようには, 孔それぞれの波数ベクトル周期は孔の配置間隔の逆数に対応している.

3.4.6. 2倍格子定数間隔で孔配置

2倍格子定数間隔で孔を配置したモデルのある1原子層を図3.17に示す。このモデルの充填率は0.9352であった。このモデルの解析結果を図3.18に示す。縦波、横波ともに単結晶の分散関係に比べ、明らかに変化しているのが見て取れる。まず単結晶の分散関係で縦波、横波それぞれで音響、光学ともに一つであった振動モードが複数に分裂している。これにより、分散エネルギーが離散的になり、フォノンバンドギャップが生じていることが分かる。第一ブリルアンゾーンの半分でフォノンが折り返されているのが確認される。これは明らかにゾーンフォールディングが発生している。ブリルアンゾーンの1/2, 1/4・・・と振動モードが折り返されているのが分かる。これは2倍格子定数間隔で孔を配置することにより、結晶周期が2倍格子定数だけで無く、4倍、8倍、・・・の周期とみなせるためであると考えられる。

ここで2倍格子定数間隔のまま、孔の大きさだけを変化させ、比較を行った。先の解析を行ったモデルの孔を小さくした場合と大きくした場合で解析を行った。それぞれの充填率は、0.9954と0.8102であった。孔を小さくした場合のフォノン分散関係を図3.19、孔を大きくしたモデルのフォノン分散関係を図3.20に示す。孔を小さくした場合の孔の大きさは原子1個であるがゾーンフォールディングは起きていることが観測できる。充填率は先のランダムに孔を配置したモデルと周期的に孔を5, 10個配置したモデルよりも大きい。孔を大きくした場合、群速度は他の2倍格子定数間隔で孔を配置したモデルに比べ、群速度、分散エネルギーともに著しく低下していることが分かる。単結晶状態の音速と各2倍格子定数間隔のモデルでの音速を比較したグラフを図3.21に示す。グラフには縦波 v_{LA} 、横波 v_{TA} の音速だけでなく、縦波、横波から算出できる実質の音速 v_{eff} も計算した。実質の音速はフォノンの運動を考慮した以下の式から求めた。

$$v_{eff} = \left(\frac{1}{3} v_{LA}^{-2} + \frac{2}{3} v_{TA}^{-2} \right)^{-1/2} \quad 3.19$$

図3.21からは、2倍格子定数間隔で孔を配置したモデルの音速は充填率に関わらず、単結晶の音速より著しく低いことが分かる。多孔体の各モデル間では、充填率と音速は比例関係にある。量

子効果を維持した状態での密度の変化は効果的に熱伝導率に対応する音速を低下させるといえる。

3.4.7. 密度一定で孔配置間隔が変化

先の孔配置間隔が2倍格子定数の最初のモデルの可能な限り充填率を維持したまま孔配置間隔を2倍, 3倍, 4倍, 8倍と大きくしていったモデルを解析した。それぞれのモデルの単位胞のある1原子層を図3.22, 3.23, 3.24, 3.25に示す。それぞれの充填率は0.9352, 0.9648, 0.9550, 0.9268であった。孔配置間隔3倍, 4倍, 8倍のフォノン分散関係を図3.26~3.28に示す。図からは孔配置間隔4倍までは縦波, 横波ともに音響フォノンモードと光学フォノンモードの間にはフォノンバンドギャップが見られる。ただ光学フォノンモードは複数出ているが重なり合っているので分散エネルギーがどうなっているのか, フォノン分散関係だけでは判別しにくい。孔配置間隔8倍ではフォノンバンドギャップはほとんどみられないが, 多くの振動モードができているのが分かる。孔の配置間隔が大きくなるにつれて, 振動モードが増えている傾向がある。

3.4.8. 孔の大きさ一定で孔配置間隔が変化

次に孔の大きさをできるだけ一定にしたときの孔配置間隔が2倍格子定数, 3倍, 4倍, 8倍のモデルのフォノンの分散関係を比較する。それぞれのモデルのある1原子層の図を図3.29~3.32に示す。各モデルの充填率は0.9219, 0.9815, 0.9902, 0.9988である。各モデルのフォノン分散関係を図3.33~3.36に示す。フォノン分散関係から孔配置間隔が4倍までは, 充填率が高いにも関わらず, 新たなフォノンモードが生成されている。8倍のモデルでは, 弱いピークで複数の振動モードが観測されるが, ほぼ単結晶と結果であるといえる。

3.4.9. 単結晶 Si と2倍格子定数間隔で孔配置構造 Si

算出した単結晶バルクの状態密度を図3.37に示す。文献[3]などで紹介されている一般的な結晶の状態密度関数とよく一致している。これに対してフォノンの群速度の低下が著しかった孔配置間隔2倍格子定数(Filling fraction 0.9902)の状態密度関数のグラフ図3.38と比較した。グラフから

は2倍格子定数間隔で配置した場合の状態密度関数は全体的にフォノンの状態数が減っているように見える。ただし、周波数が3, 5, 7THz付近の周波数では単結晶Siの状態数が増えている。単結晶よりも状態数が増えているのはこれら音響フォノンモード側だけである。低周波数である音響フォノンで単結晶の状態数を上回っていることから孔を配置したモデルでは、全体的に周波数が低下していると考えられる。つまり、孔を配置したことによってフォノンエネルギーが大きく散乱されている可能性がある。単結晶の状態密度関数に比べ離散的に周波数が上回った件については、ミニブリリアンゾーンの影響が考えられる。2倍格子間隔で細孔を配置しているため、本モデルでは波動ベクトル的には大きなミニブリリアンゾーンができていると考えられる。そのミニブリリアンゾーンにより、フォノンが拘束されることによって離散的に状態数が増えたと推測される。

3.4.10. 孔表面のフォノン状態密度関数

フォノンの分散関係の計算結果は孔を配置するといずれのモデルも何かしら変化が見られた。ただその共通点として速度0で3THz付近のフォノンモードがあらわれることが挙げられる。これを考える手掛かりとしてフォノン局在に注目する[6]。フォノンの局在は近年注目されている現象で主にカーボンナノチューブの分野で盛んに研究がおこなわれている。カーボンナノチューブに欠陥があるときフォノンは欠陥付近で自由振動を起こし、孔表面で拘束される現象である。本研究ではナノ多孔構造の研究で孔を材料内に配置しているが、フォノン局在の影響により、共通のフォノンモードが現れた可能性がある。そこで孔表面原子のみのフォノン状態密度関数を算出してフォノン状態密度関数に影響があるかどうか調べた。モデルは図3.9とし、計算を行なった。計算結果は図3.39である。結果、極めて特異なフォノン状態密度関数が得られた。3THzで大きなピークがみられることから問題とする3THz付近の新規フォノンモードは孔表面の局在フォノンの影響の可能性が極めて強い。特筆すべき点として、音響フォノンの状態数が光学フォノンの状態数より相対的に多いといえる。音響フォノンの第2のピークが5~6THz付近で見られる。な

ぜこのフォノン周波数で状態数のピークがあるかフォノン状態密度関数だけでは分からない。ただこの結果により新規フォノンモードは孔表面の局在フォノンによる影響だと突き止める事が出来た。

3.4.11. 熱伝導率の温度依存性

図 3.40 に示している計算モデルを用いて各モデルの熱伝導率の温度依存性を調べた。表 3.1 に各モデルの孔の大きさと原子数を示す。この計算は設定温度を 500~900K まで変化させて計算を行った。各計算での温度制御層の温度差は 200K として計算した。図 3.41 に各モデルにおける熱伝導率の温度依存性を示す。バルクの計算では、分子動力学計算では量子効果が含まれないためにデバイ温度の影響は受けてはいないが、温度が高くなる毎に熱伝導率の低下が確認できた。これに比べ、ナノ構造を設けたモデルではどのモデルについても熱伝導率の温度依存性がほとんど見られなくなり、ほぼ一定の値となっている。ナノ構造を設けることでフォノンが弾道的に輸送され、熱伝導率の温度依存性の傾向も変化することがわかった。セルの組み合わせ方により熱伝導率の不均一性が生まれ、弱い熱整流作用が現れる可能性があることがわかった。このように、熱伝導率の温度依存性が異なるモデルを並べると熱の流れに差を付けることができ、ナノ構造を用いて熱伝導率の温度依存性の傾きにより差があるモデルを用意できるとさらにこの傾向は顕著に表れると考えられる。

3.5. まとめ

第3章では、ナノ多孔構造における熱伝導現象の分子動力学計算結果からフォノンの特性を得る計算手法、ならびに得られるフォノン特性の熱伝導現象における意味について説明し、数値計算結果について議論した。はじめにフォノン輸送計算により薄膜の熱伝導を計算し、得られた温度分布より、フォノン輸送の平均自由行程を見積もった。得られた値は、フォノンのスペクトル解析で得られる結果と同等の 80nm (800K) であり、従来計算されてきたフォノンの平均自由行程が長いことが示された。さらにナノ多孔体熱伝導の温度分布を分子動力学法により計算し、フォノン輸送計算同様にフォノンの弾道的輸送によって生じる孔背後の熱輸送の影が計算されるなど、他計算手法と定性的に一致した。さらに定量的評価として、構造のない単結晶 Si のフォノンの分散関係を計算、報告されている分散関係と定量的にも一致していることを確認し、計算された[100]方向の縦波の音速は 8,300m/s であり文献とよく一致していた。このことから計算の妥当性を確認した。さらに計算対象となるナノ多孔体の孔サイズや孔配置、周期の有無がフォノン特性に与える影響に着目して計算した。得られたフォノンの波数-周波数分散関係には、孔の配置周期と対応した周波数ギャップが表れ、結果としてフォノンの群速度がナノ多孔周期構造によって低く抑えられていることが示された。これらは、格子動力学で示されている結果を指示するものだった。さらに格子動力学で計算しえない非周期ナノ多孔構造のフォノンの分散関係を計算した。周期構造ほどはっきりした周波数ギャップは計算されなかったが、低い群速度をもつ新しいフォノンモードが計算され、平均の群速度が低下した。これはフォノンの平均自由行程がナノ構造によって妨げられ、熱伝導率が低下するだけでは説明しきれない熱伝導率低減メカニズムを示すものである。さらにそのモードが孔表面に局在するフォノンによって生み出されたことを示した。フォノンの状態密度関数についても計算し、ナノ多孔構造によってわずかながら小さくなっていることを示した。これは熱容量がわずかながら小さくすることを示しており、熱伝導率低減に熱容量と群速度の低減も寄与していることが示された。これは報告されている実験結果と定性的に一致する傾向だった。

参考文献

- [1]G. Dolling, In Inelastic scattering of Neutrons in Solids and Liquids, Vol.2, Int'l. Atomic Energy Agency, Vinna, 1963
- [2]寺内暉, 物質の構造とゆらぎ,丸善 1987
- [3]C.Dames, and G.chen, Journal of Applied Physics, Vol.95, pp.682-693, 2004
- [4]J.M.Dickey and Arthur Paskin, Physical Review, Vol.188 , pp.1407(1969)
- [5]宇野良清, 津屋昇, 森田章, 山下次郎, キッテル固体物理学入門(上), 丸善, 1998
- [6]N.Kondo et al.,Japanese Journal of Applied Physics, Vol.45, No.36, pp.L963(2006)
- [7] S. Maruyama, Phys. Rev. B, Vol.323 (2002), pp.193-195
- [8] J. Shiomi, and S.Maruyama, , Journal of Applied Physics, Vol.47, pp.2005 (2008).
- [9] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, New York, 1996.
- [10] National Astronomical Observatory of Japan, Chronological Scientific Tables, Maruzen Co., Ltd., Japan

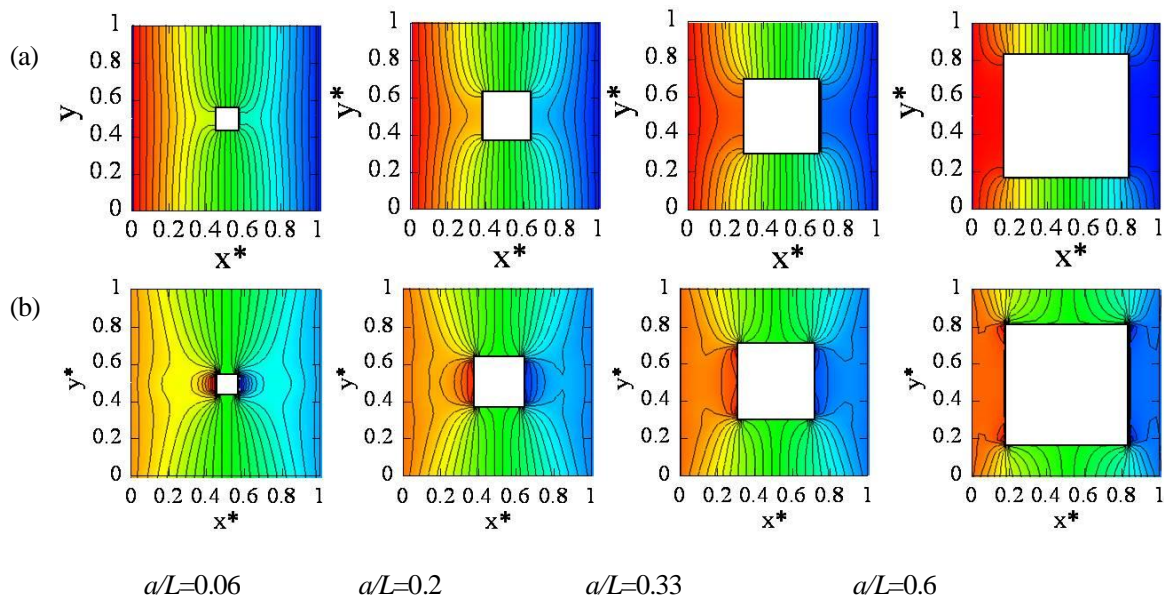


図 3.1. フォノン輸送計算結果. (温度分布, (a) $Kn=0.1$, (b) $Kn=5$)

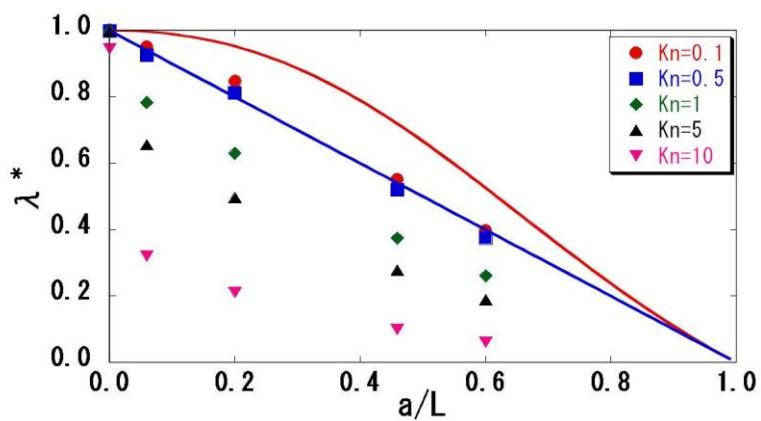


図 3.2. 孔のサイズと見かけの熱伝導率.

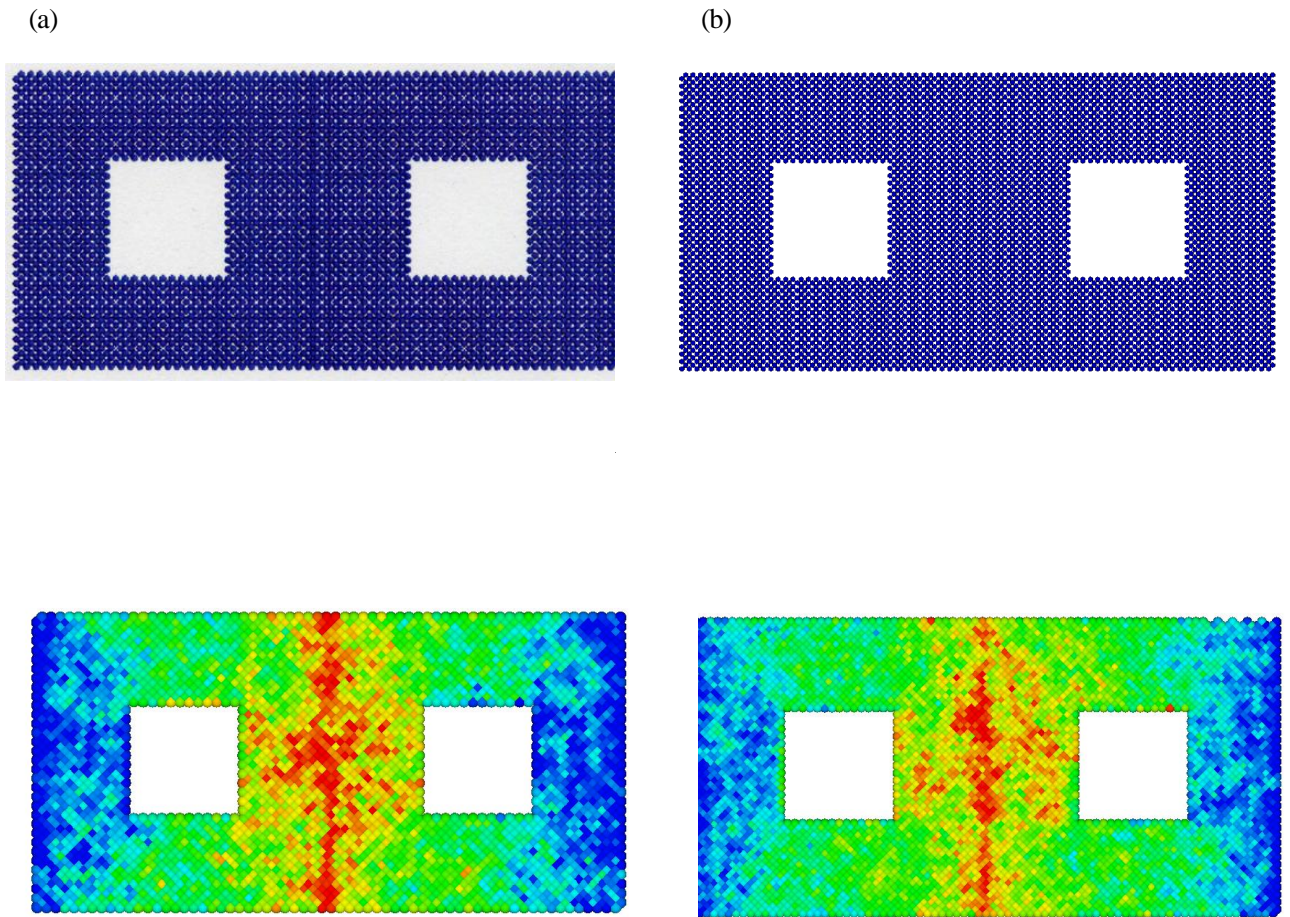


図 3.3. 分子動力学法による温度分布の計算結果

縦方向の長さはそれぞれ(a) 8.69nm(b)10.86nm

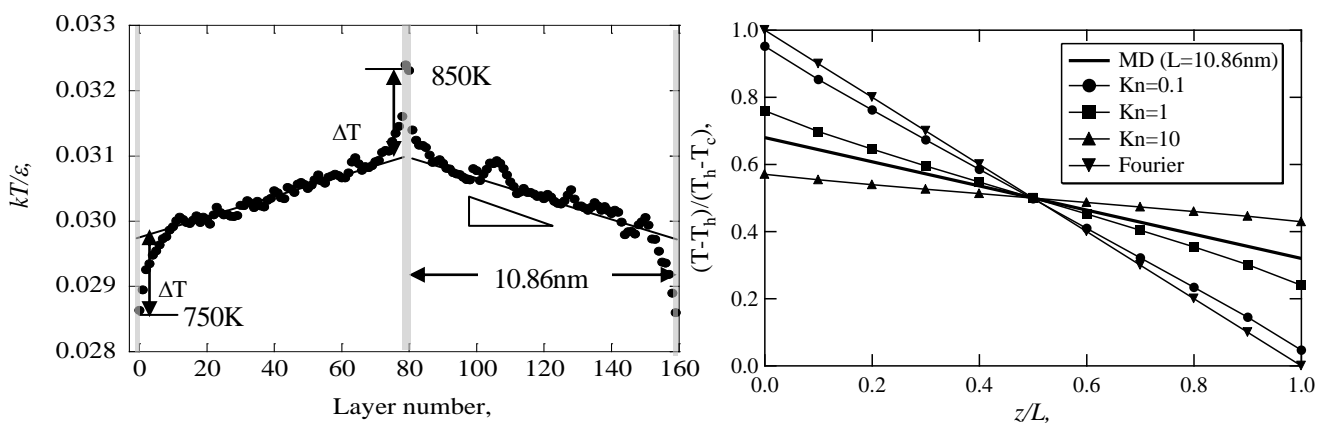


図 3.4. 熱伝導の計算結果比較 (左: 分子動力学法, 右: フォノン計算). 右図より, 分子動力学計算条件は, $Kn=4\sim 6$ に相当.

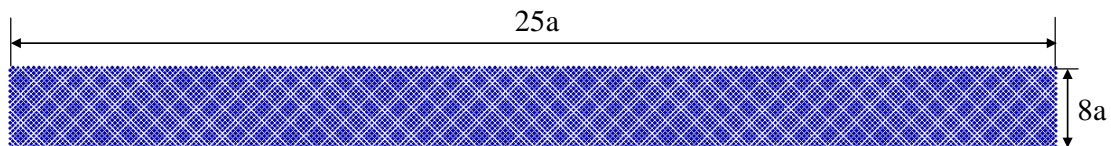


図 3.5. 解析した単結晶 Si モデル.

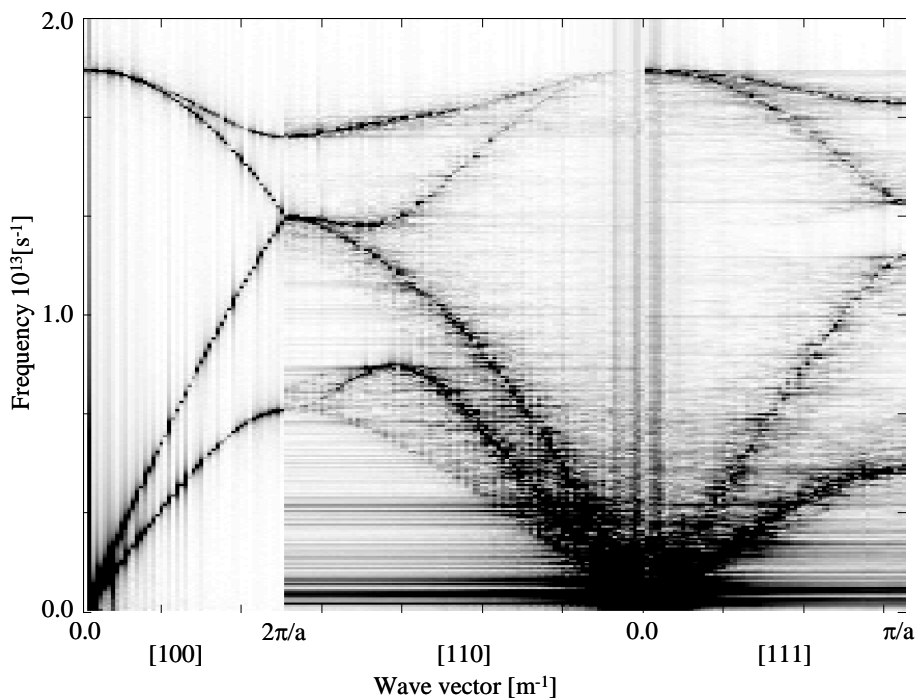


図 3.6. Si 全方位のフォノン分散関係.

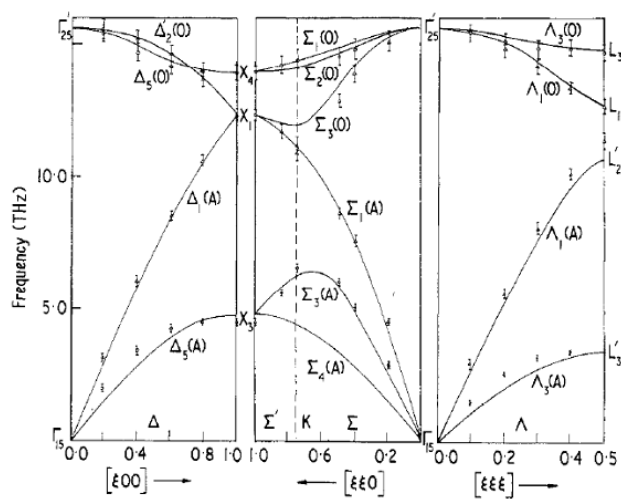


図 3.7. 文献における Si フォノン分散関係[1].

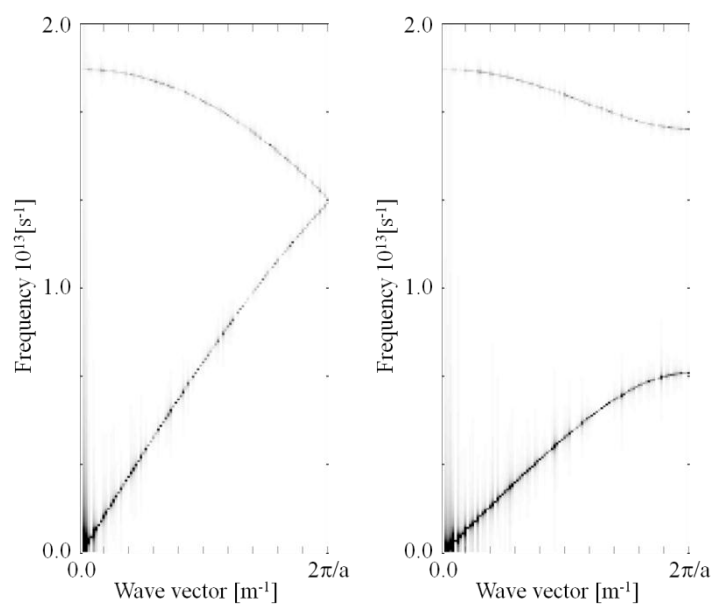


図 3.8. 単結晶 Si の[100]方向のフォノン分散関係.

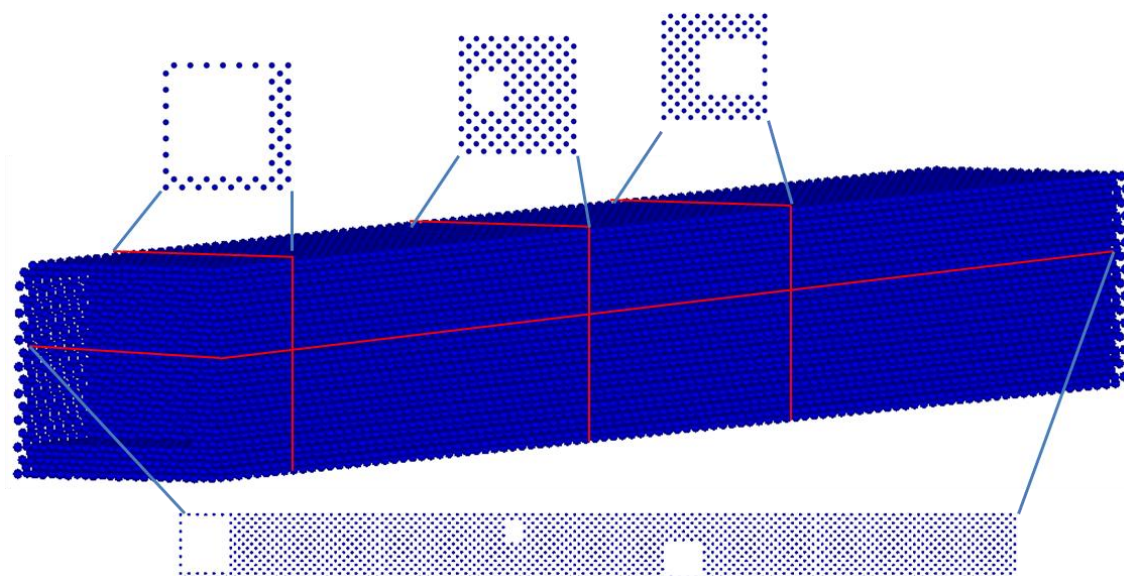


図 3.9. 孔のランダム配置タイプ 1 のモデル.

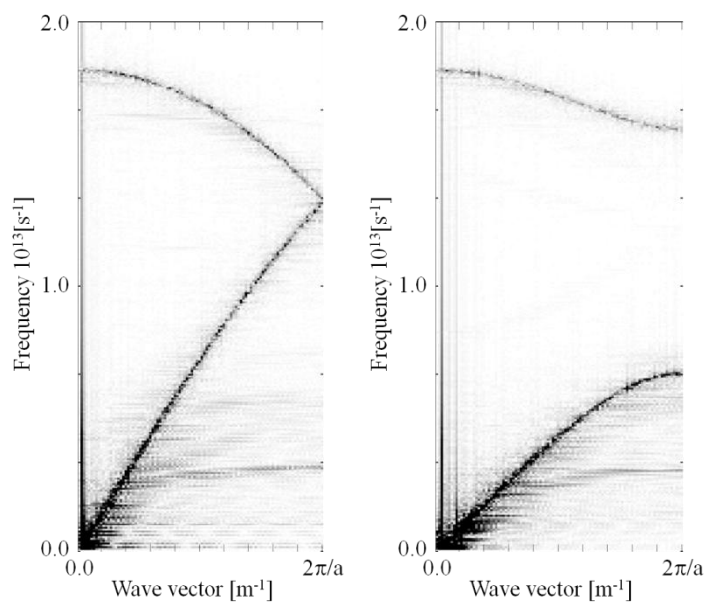


図 3.10. タイプ 1 の[100]方向のフォノン分散関係.

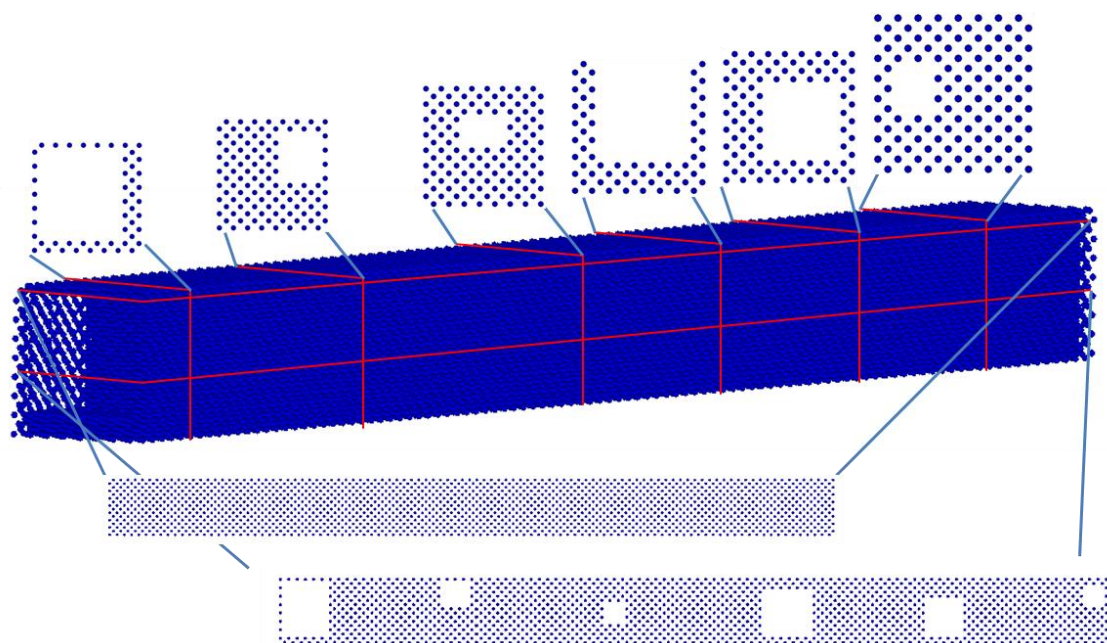


図 3.11. 孔のランダム配置タイプ 2 のモデル.

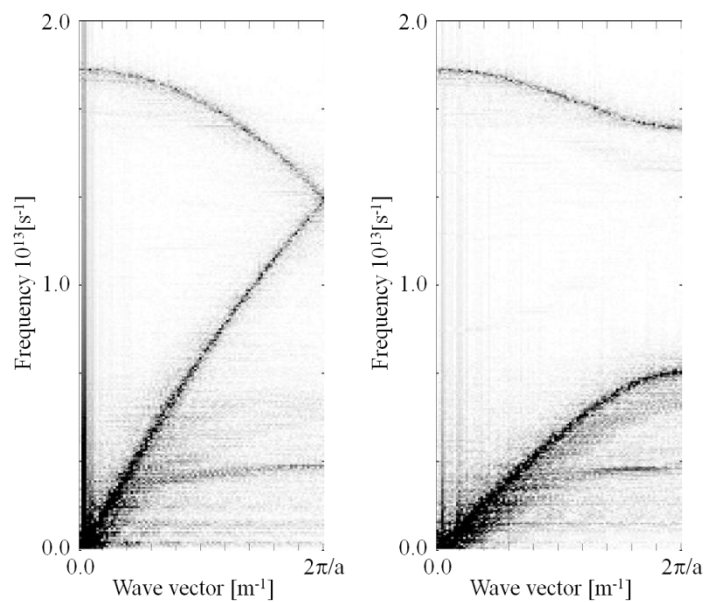


図 3.12. タイプ 2 の[100]方向のフォノン分散関係.

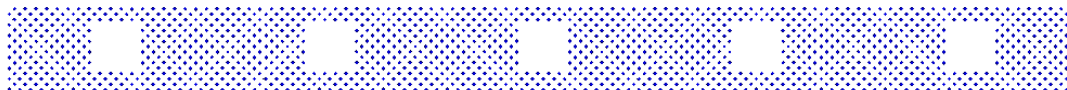


図 3.13. 周期的に貫通孔を 5 個配置したモデル.

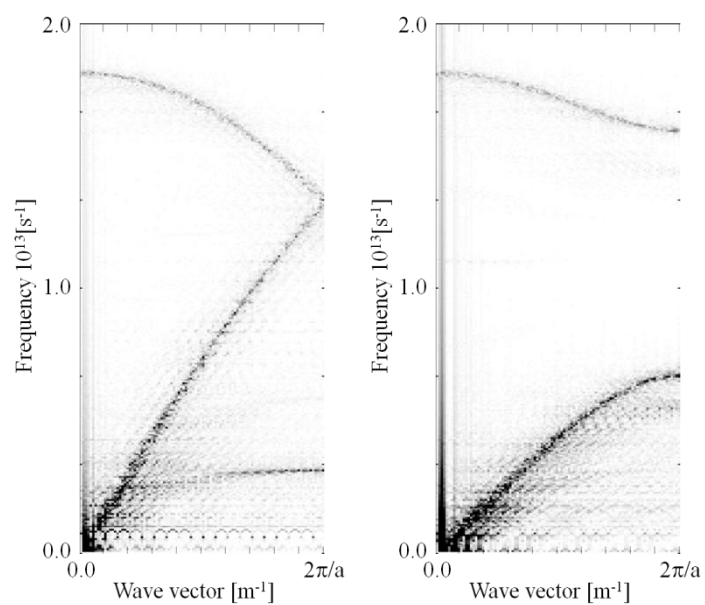


図 3.14. 貫通孔 5 個周期配置したモデルの[100]フォノン分散関係.

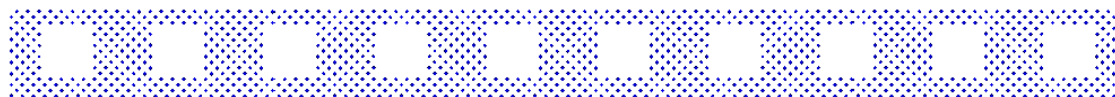


図 3.15. 周期的に貫通孔を 10 個配置したモデル.

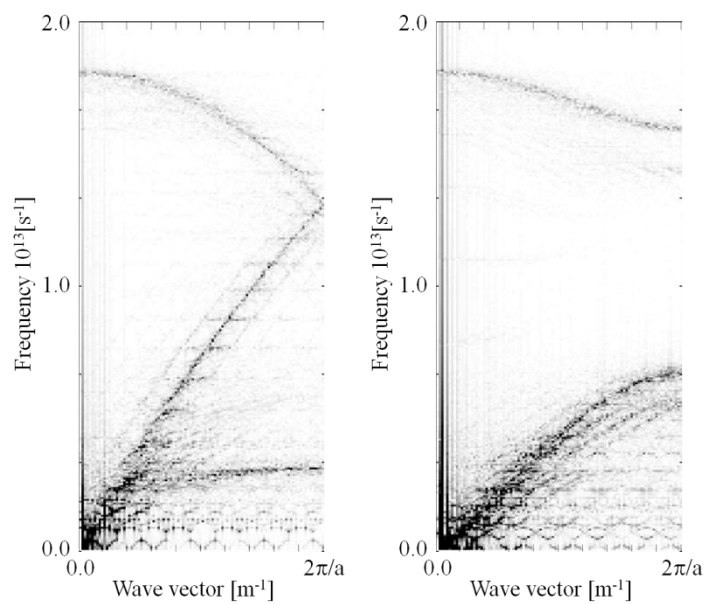


図 3.16. 貫通孔 10 個周期配置したモデルの[100]フォノン分散関係.

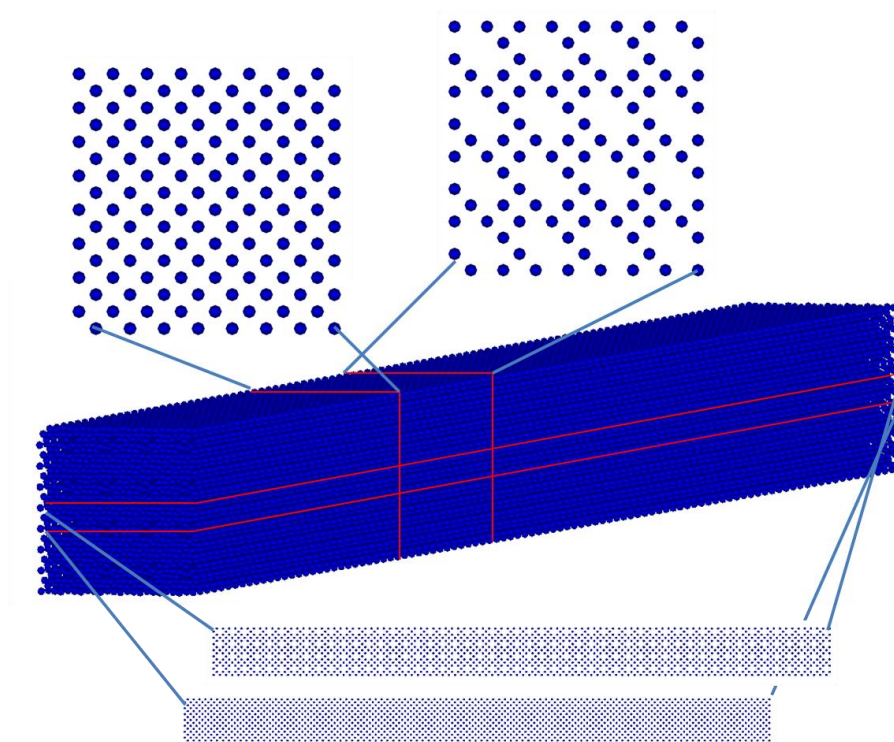


図 3.17. 2 倍格子定数間隔で孔配置モデル.

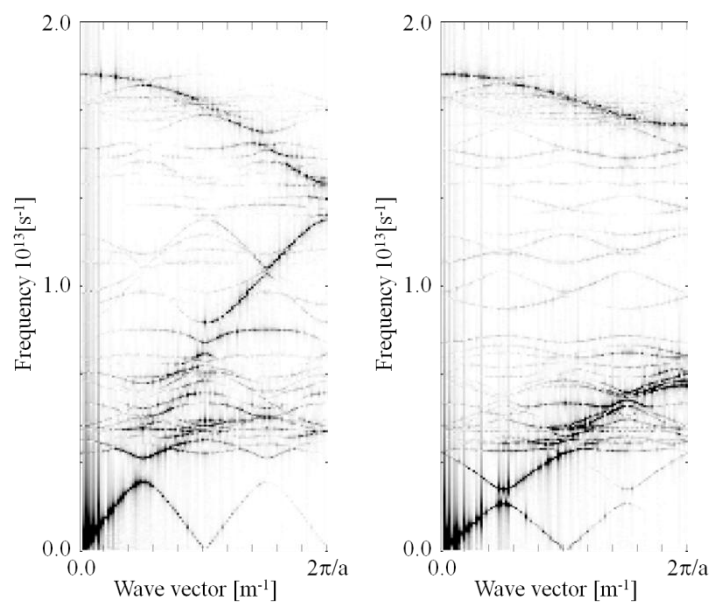


図 3.18. 2 倍格子定数間隔で孔配置モデルの[100]縦波フォノン分散関係.

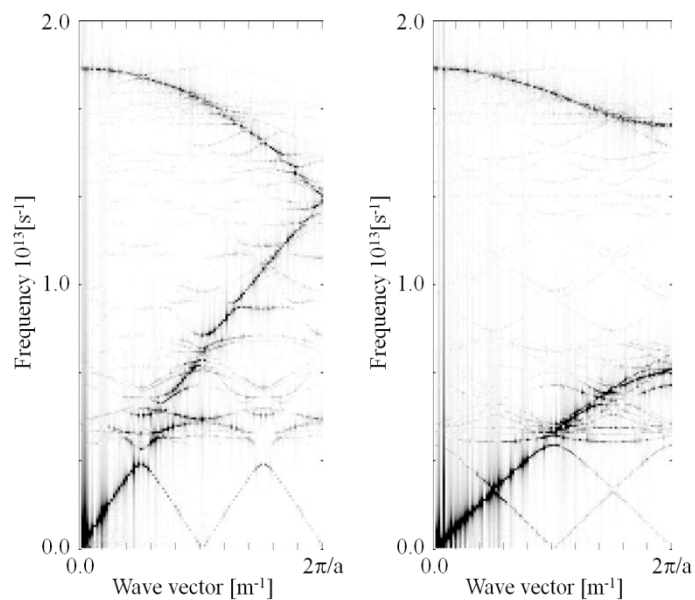


図 3.19. 孔を小さくした場合の2倍格子定数間隔の[100]縦波フォノン分散関係.

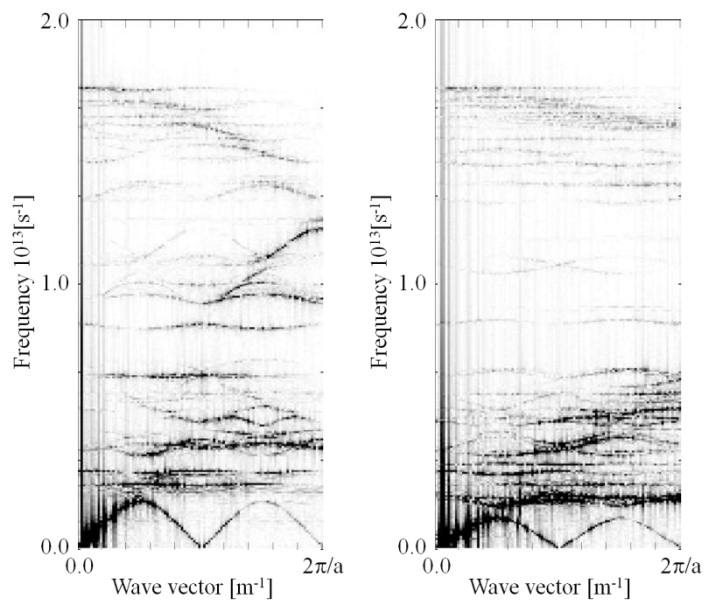


図 3.20. 孔を大きくした場合の2倍格子定数間隔の[100]縦波フォノン分散関係.

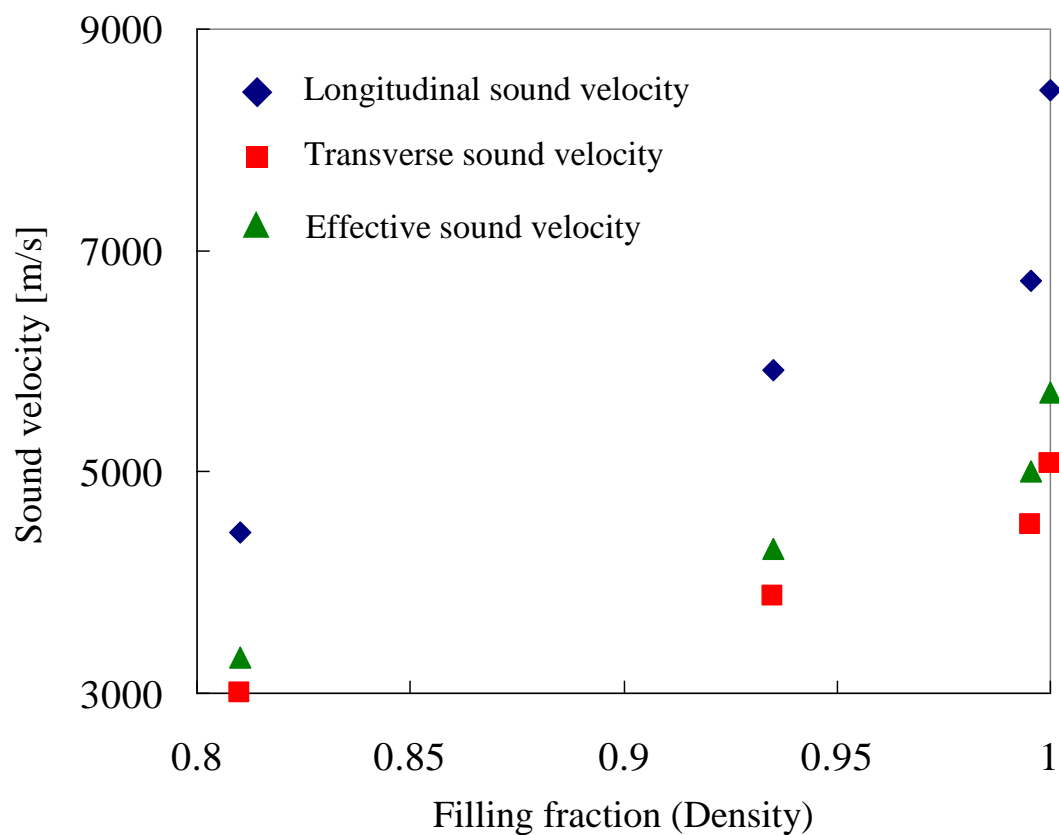


図 3.21. 2 倍格子定数間隔で孔を配置したモデルの充填率と音速.

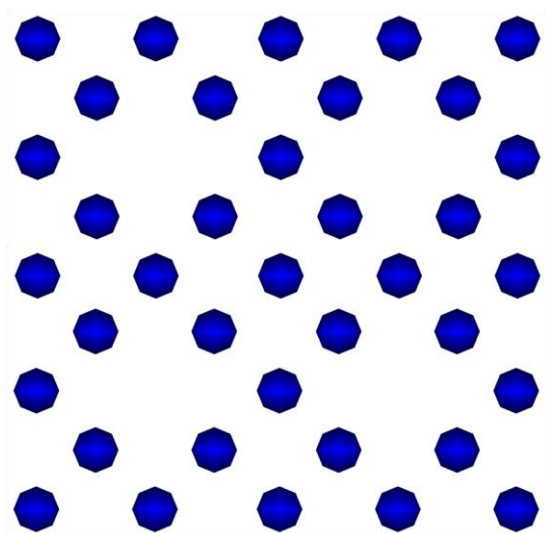


図 3.22. 孔配置間隔 2 倍格子定数.

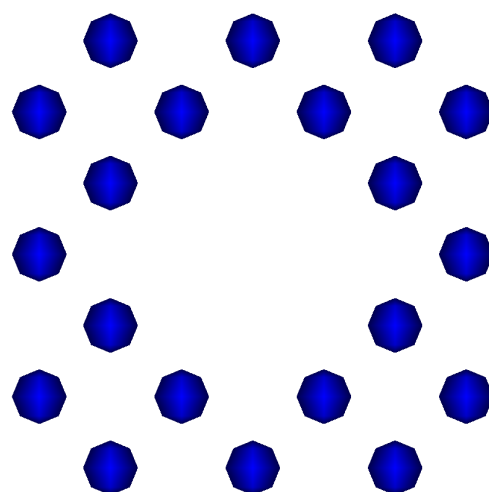


図 3.23. 孔配置間隔 3 倍格子定数.

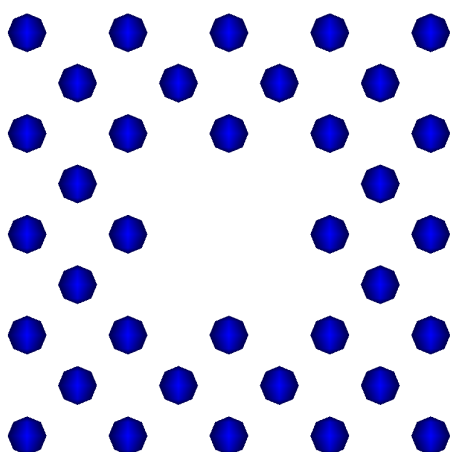


図 3.24. 孔配置間隔 4 倍格子定数.

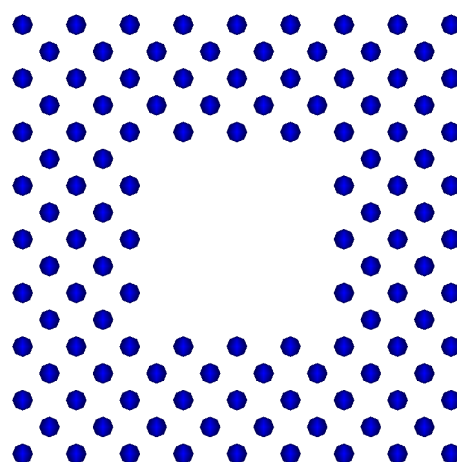


図 3.25. 孔配置間隔 8 倍格子定数.

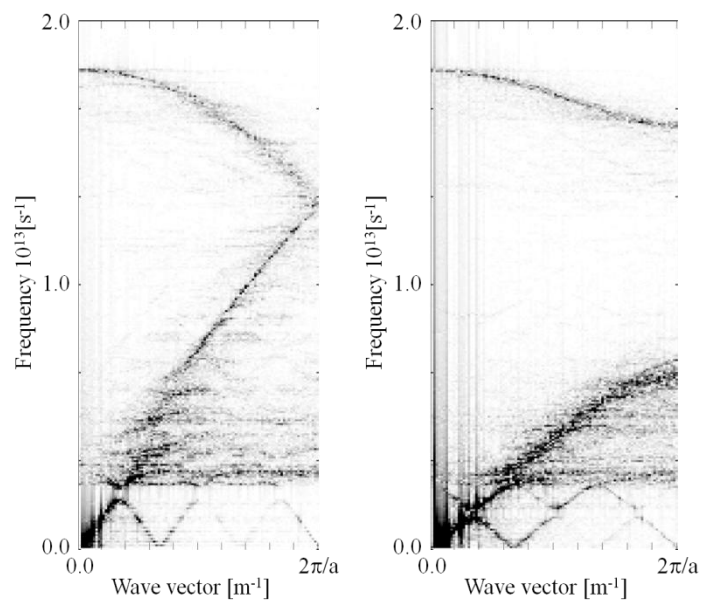


図 3.26. 孔配置間隔 3 倍格子定数のモデルでの[100]縦波フォノン分散関係.

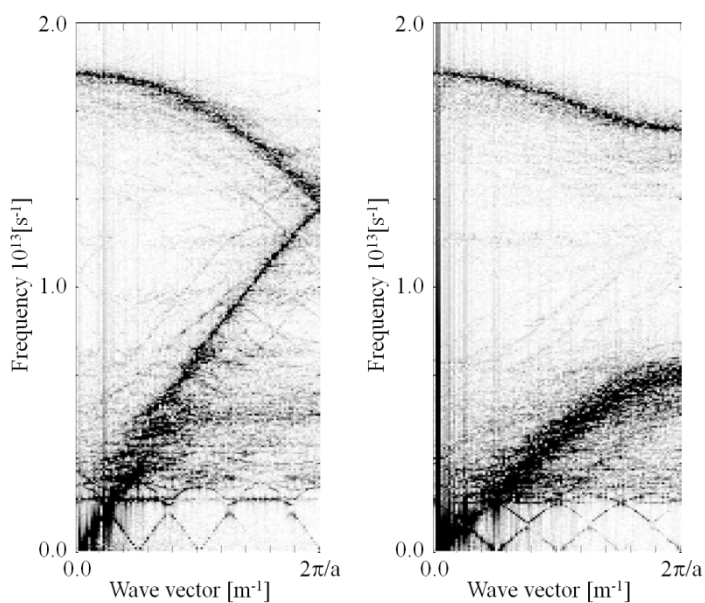


図 3.27. 孔配置間隔 4 倍格子定数のモデルでの[100]縦波フォノン分散関係.

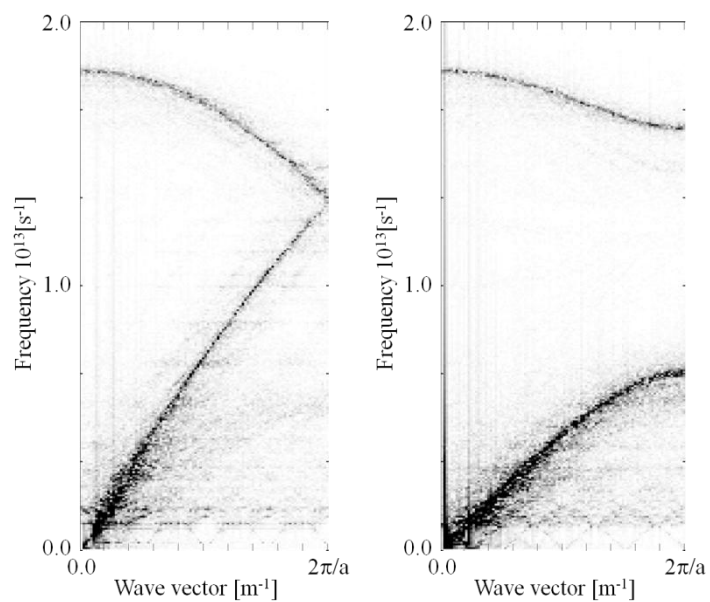


図 3.28. 孔配置間隔 8 倍格子定数のモデルでの[100]縦波フォノン分散関係.

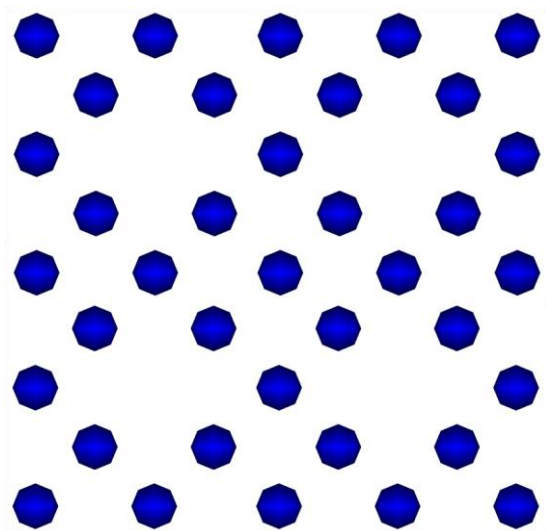


図 3.29. 孔配置間隔 2 倍格子定数.

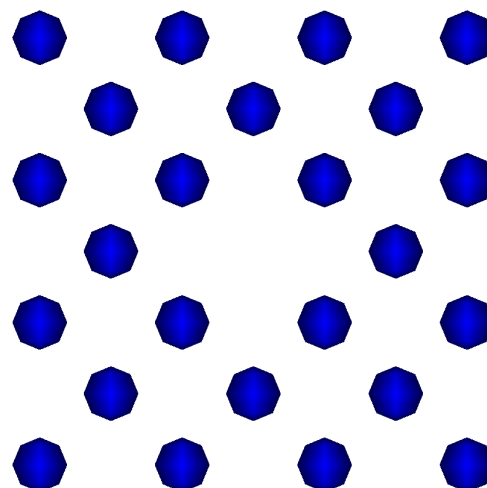


図 3.30. 孔配置間隔 3 倍格子定数.

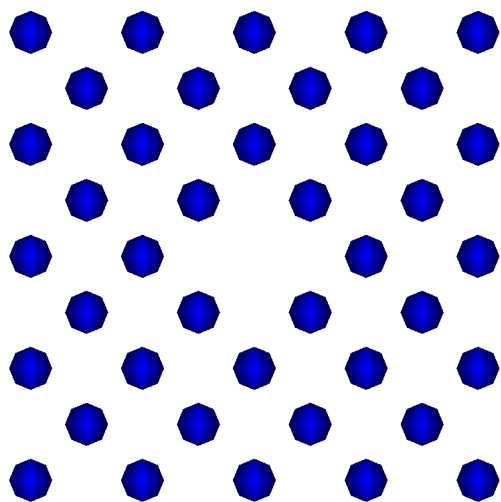


図 3.31. 孔配置間隔 4 倍格子定数.

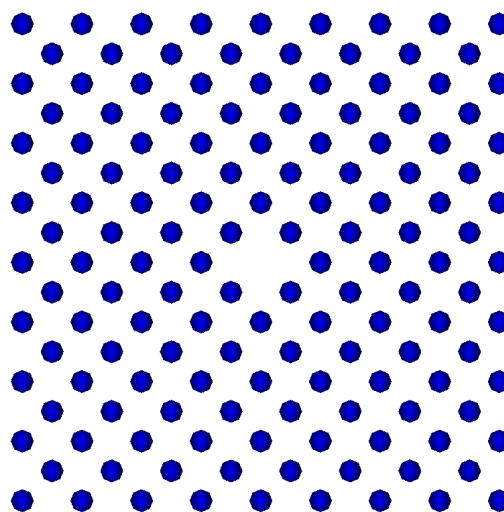


図 3.32. 孔配置間隔 8 倍格子定数.

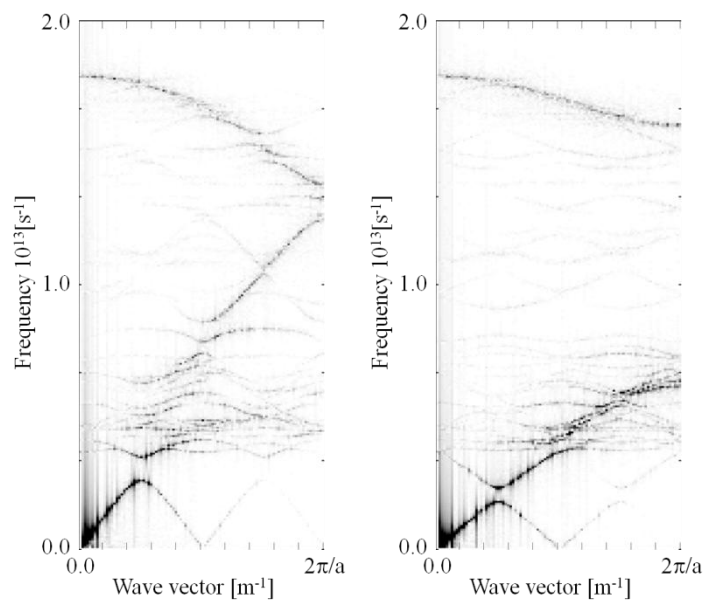


図 3.33. 孔配置間隔 2 倍格子定数のモデルでの[100]縦波フォノン分散関係.

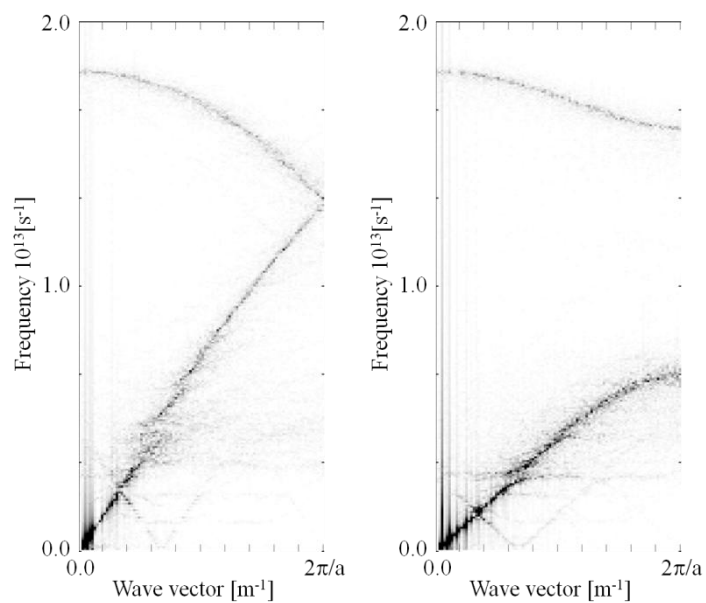


図 3.34. 孔配置間隔 3 倍格子定数のモデルでの[100]縦波フォノン分散関係.

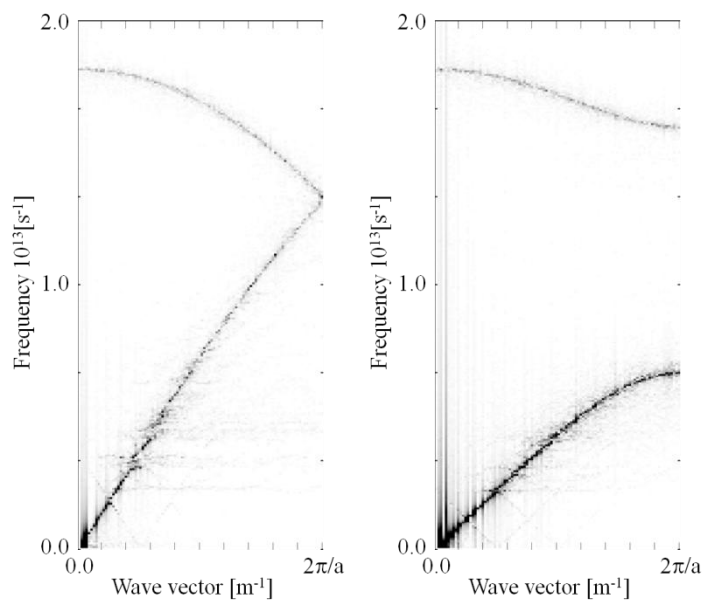


図 3.35. 孔配置間隔 4 倍格子定数のモデルでの[100]縦波フォノン分散関係.

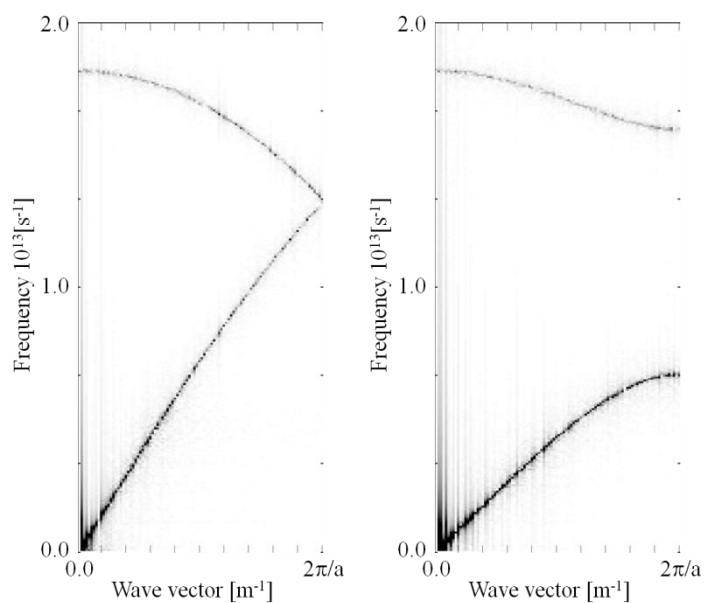


図 3.36. 孔配置間隔 8 倍格子定数のモデルでの[100]縦波フォノン分散関係.

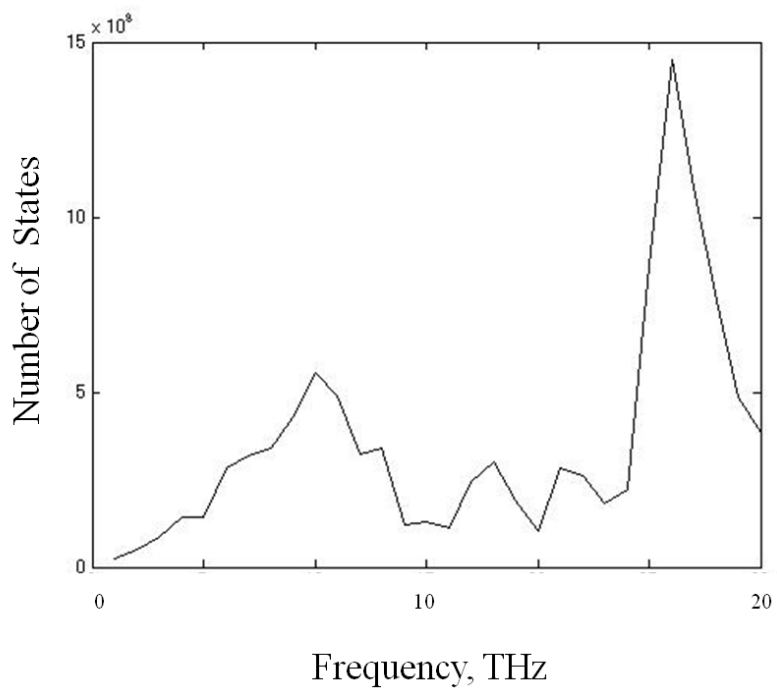


図 3.37. 単結晶での状態密度関数.

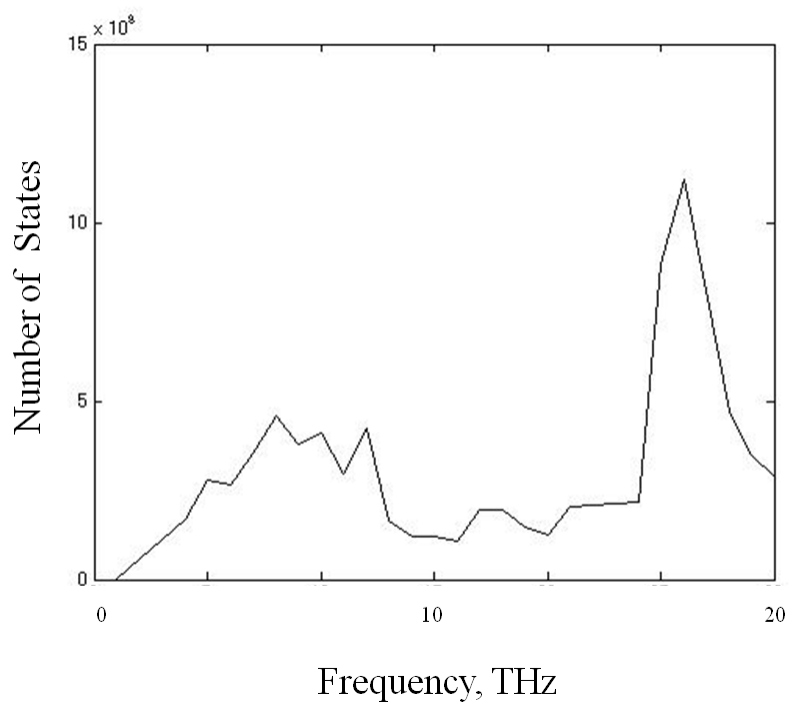


図 3.38. 微細多孔体での状態密度関数.

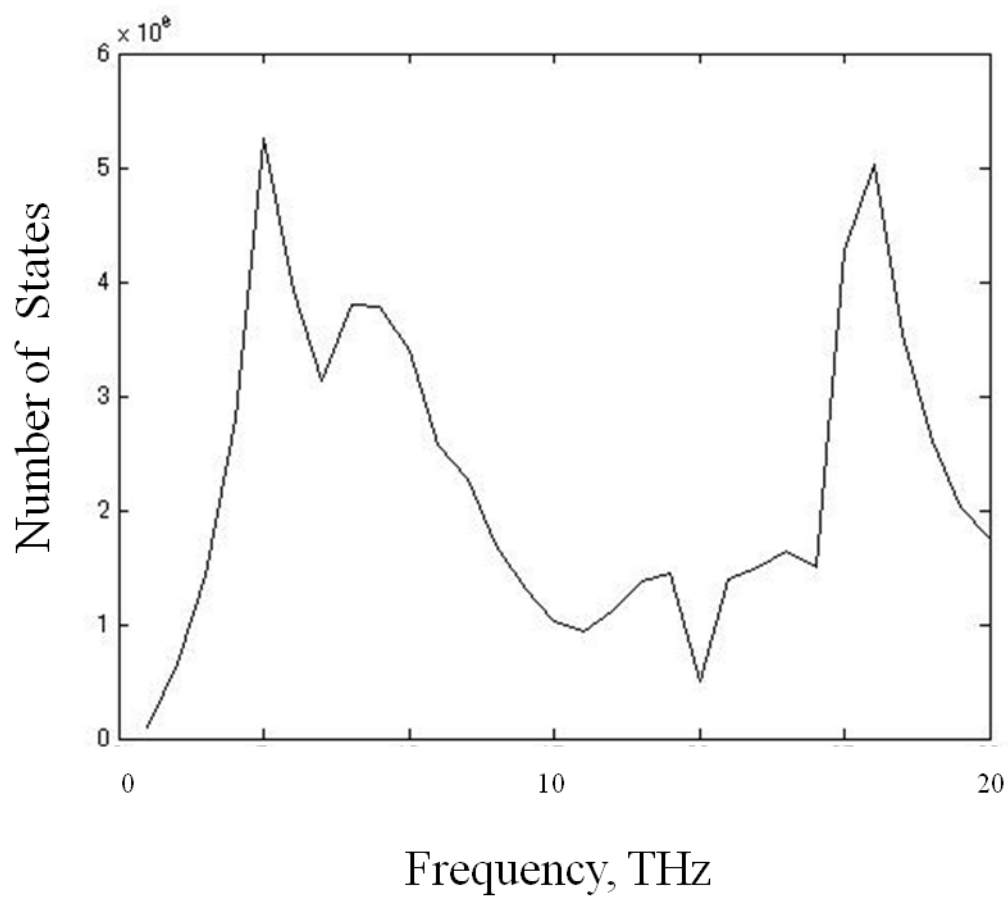


図 3.39. 図 3.12 の孔表面のフォノン状態密度関数.

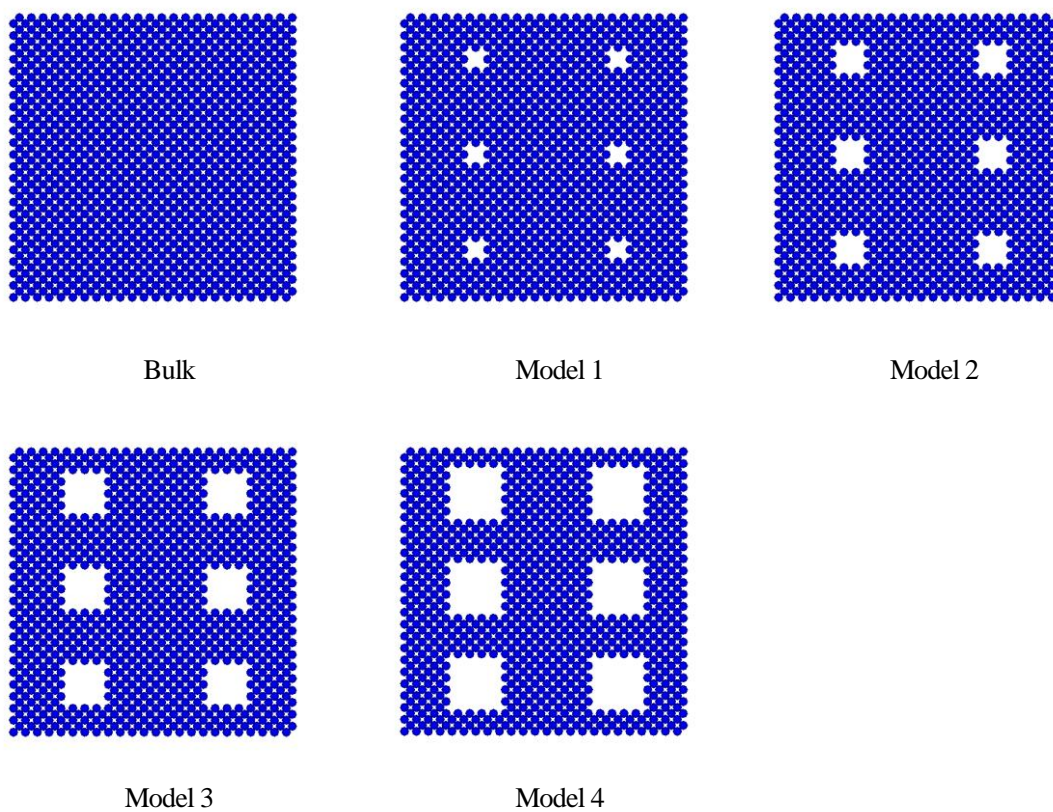


図 3.40. 計算モデル.

表 3.1. 孔の大きさ比較.

	原子数	孔の大きさ[nm]
Bulk	13,824	なし
Model 1	13,464	0.2715
Model 2	12,888	0.543
Model 3	12,024	0.8145
Model 4	10,872	1.086

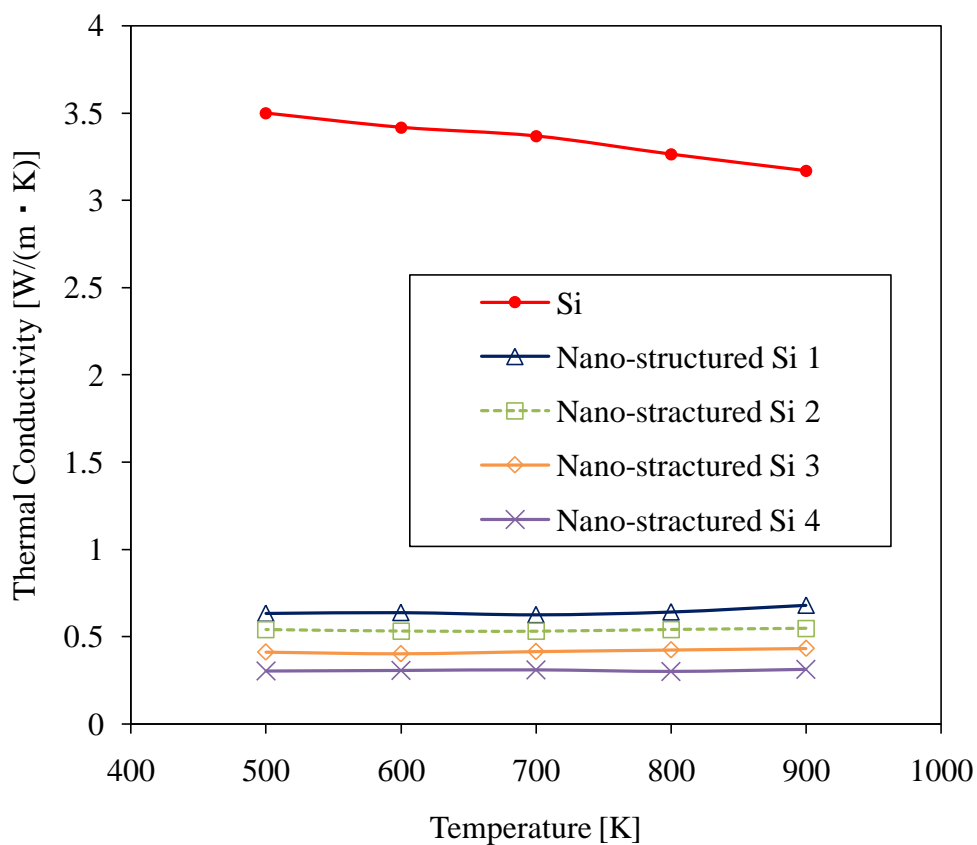


図 3.41. 各モデルの熱伝導率の温度依存性.

第四章

ナノ多孔構造における 熱整流効果

第四章 ナノ多孔構造における熱整流効果

4.1. はじめに

第4章では、先の章で得られたナノ多孔体の熱伝導率温度依存性に着目し、熱整流効果の可能性を検討するため、分子動力学計算を行う。その結果、ナノ構造を利用した強い非平衡状態を利用して、ごく僅かではあるものの熱整流効果を生み出せることについて説明する。

熱ダイオードの基本的な概念は以下のように説明されている[1]。熱伝導率の違う2種類の材料を繋げ、この左右を温度 T_H , T_C とした時、中央の繋ぎ目で温度が T_0 であった場合を考える (図 4.1)。熱伝導率が一定の条件の下では、このとき、フーリエの法則は式 4.1, 4.2 で表され、熱流束一定の条件から式 4.3, 4.4 展開することができ、全体の熱伝導率と各材料の熱伝導率の関係は次式のようになり、

$$q = \kappa_1 \frac{T_H - T_0}{L} \quad 4.1$$

$$q = \kappa_2 \frac{T_0 - T_C}{L} \quad 4.2$$

$$q = \frac{\kappa_1 \kappa_2}{\kappa_1 + \kappa_2} \frac{T_H - T_C}{L} \quad 4.3$$

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_1} + \frac{1}{\kappa_2} \quad 4.4$$

κ_1 と κ_2 の並び順に関係なく全体の熱伝導率は一定の値となる。一方、熱伝導率の温度依存性が影響する場合を考える。図 4.2 は、縦軸、熱伝導度、横軸、温度となっており、各材料の熱伝導率の温度依存性を表す。この場合、フーリエの式は次式 4.5, 4.6 に表され、全体の熱伝導率はこの温度依存によって変化する。

$$q = \frac{1}{L} \int_{T_0}^{T_H} \kappa_1(T) dT \quad 4.5$$

$$q = \frac{1}{L} \int_{T_c}^{T_0} \kappa_2(T) dT \quad 4.6$$

このとき材料1の熱伝導率は T^3 に比例し、材料2の熱伝導率は T^3 に比例するとする。材料1の温度を 300K、材料2を 100K とすると系全体に流れる熱流束は前式 4.6 で表され、図 4.3 で示すような熱伝導率と両端温度で囲まれた面積を示していることが分かる。熱流束は一定なので、この図において材料1と材料2でこの面積が一緒になるように中央の界面の温度が決定され、この場合では 156K となる。次に材料1側を 100K、材料2側を 300K とし考えてみる (図 4.3)。この時、先ほどと同様の考え方をすると、中央界面の温度は 204K となる。この左右で面積を比較すると、左の図の面積が大きくなっている。面積が熱流束を表しているので、同じ温度差でも左のモデルが熱流束大きかったことになり熱伝導率が高い、ということになる。以上が熱ダイオードの基本的な考え方であり、熱伝導率の温度依存性が重要であることが分かる。ナノ多孔構造 Si にこれと同じ現象がおこれば、ナノ多孔構造 Si に熱整流作用が起こるといえる。

4.2. 熱伝導率の計算

4.2.1. 基本セル

本計算で用いたモデルを示す。図 4.4 に示すように一辺 $L(=2.172\text{nm})$ 、原子数 512 個 ($4 \times 8 \times 16$) の立方体を基本セルとし、孔は一辺 l の正方形を xy 断面とし、 z 方向に貫通させるものとした (図 4.4 右)。基本セルに対して大きさや配置を変え、ナノ構造の影響を調べた。

4.2.2. 熱流束の算出

本計算では、熱伝導率を計算するために熱非平衡状態を作り出している。さらに、ナノ構造を設けているので原子が一様な状態ではない。したがって、Green-Kubo 式から熱伝導率を求めることが難しい[2]~[4]。そこで、温度制御層の各原子について加えたエネルギーと取り去ったエネルギーを調べ、系を流れる熱流束を求めることにした[8]~[11]。この区間では、原子一つずつに速度スケーリングを行っているので、温度制御層の原子 i に対して速度 v を倍率 β でスケーリングして $v_i \doteq \beta v_i$ となったとすると、このときのエネルギーの変化量 ΔE は、

$$\Delta E = \sum_i \frac{1}{2} m v_i'^2 - \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 \quad 4.7$$

$$= \frac{1}{2} m \sum_i (\beta_i^2 - 1) v_i^2 \quad 4.8$$

となり、熱流束 q は

$$q = \frac{\Delta E}{\Delta t \cdot S_{yz}} \quad 4.9$$

と、表すことができる。

フーリエの式より、加熱層を T_h 、冷却層を T_c に制御すると、見かけの熱伝導率 κ は、

$$\kappa = \frac{\Delta E}{\Delta t \cdot S_{yz}} \cdot \frac{x}{T_h - T_c} \quad 4.10$$

より、求めることができる。

4.2.3. 温度制御層

非平衡分子動力学計算を行うために、基本セルの両端に温度制御層を配置した。温度制御層の厚さは x 方向全体長さの $1/4$ となるようにした。これは、温度制御層が薄いとフォノンが温度制御層を通過してしまう恐れがあり、目的の温度制御ができなくなるからである。図 4.5 に温度制御層の配置を示す。周期境界条件をとっているので、両端が冷却層となるように基本セルを 2 つ用いた。温度制御の計算について説明する。図 4.6 に温度制御の手順を示す。まず、ランダムに各原子に初期速度を与え 10,000step まで温度制御は行わない(図 A)。その後、設定温度になるように 30,000step まで全原子に速度スケーリング法を用いて温度制御を行った(B)。そして、50,000step まで一度温度制御を止め(C)、最後に計算終了(500,000step)まで左右と中央に配置した温度制御層の原子についてのみ温度制御を行った(D)。

4.3. ナノ構造による熱整流効果

4.3.1. 計算モデル

先の章でナノ構造が熱伝導率影響を与えることが分かったので、これを利用した熱整流効果について検討した。計算モデルの概略図を図 4.7 に示す。温度制御層を中央と両端に配置し、計算精度の観点から、基本セルを y 方向及び z 方向に 3 個ずつ並べている。

熱整流効果を調べるため、計算モデルには基本セルを 2 個並べたものを対象とし、ナノ構造を設けるセルを変えることで熱流に対するナノ構造の振る舞いを調べることを目的としている。バルクモデルに $0.2715\text{nm} \cdot 0.543\text{nm} \cdot 0.8145\text{nm} \cdot 1.086\text{nm}$ とサイズを変えてナノ構造を配置し、中央寄りのセルに配置したモデルをタイプ A、両端よりに配置したモデルをタイプ B とした。各モデルを図 4.8 に示し、原子数を表 4.2 に示している。

4.3.2. 計算結果

図 4.9 にナノ構造の配置の仕方と熱伝導率の関係図を示す。横軸の原子数が表 4.2 の原子数に対応している。A 型に孔を配置したモデルと B 型に孔を配置したモデルを比較すると、どの孔のサイズにおいても A 型のモデルの方が B 型のモデルよりも熱伝導率が低くなっている。これは、同じモデルを用意しても熱が流れる方向によって熱伝導率が違うということを示している。今回の計算ではナノ構造があるセルからないセルに熱が流れる時に、熱伝導率が低くなることがわかった。その整流効果は最大で 5% であった。唯一の実験例であるカーボンナノチューブの一端にアモルファスを堆積させた研究[10]では、熱整流効果が 2%~7% でそれと比較すると同程度であるといえる。ただ現在の熱ダイオードに関する研究はカーボンナノチューブやカーボンナノコーンといった低次元材料やカーボンベースの材料の研究が多く、本研究のように細孔を用いた熱ダイオードの研究例はないため、熱ダイオードを考える上で参考例の 1 つになるといえる。今回の研究で確認された整流効果は 1 桁と小さいものであったが、熱電半導体への応用は可能であることが分かった。

4.4. まとめ

第4章では、先の章で得られたナノ多孔体の熱伝導率温度依存性に着目し、熱整流効果の可能性を検討するため、分子動力学計算を行った。孔のあるセルとないセルを接合して非対称ナノ構造モデルを作成し、そのときの熱伝導率を計算した。計算方法は非平衡分子動力学計算からフーリエの法則より熱伝導率を計算した。その結果、非対称ナノ構造のモデルにおいて最大で5%の熱整流効果を確認した。熱整流効果の方向は孔が無いセルから孔が有るセルへ熱整流効果があり、これまでの報告[4][10][11]と同じであった。整流効果の値は先の章で得られたナノ多孔体の熱伝導率温度依存性の違いと対応していることが分かった。熱電半導体への応用の可能性が示された。

参考文献

- [1]C. Dames, Journal of Heat Transfer, Vol.131, pp.061301(2009).
- [2]S.G.Volz and G.Chen, Phys.Rev.Lett., Vol.61,pp.2651
- [3]P.K.Schelling et al., Phys.Rev.B, Vol.65,pp.144306(2002)
- [4]N. Yang et al., Applied Physics Letters, Vol.93, pp.243111(2008)
- [5]Y. Sasajima and F. Takeo, Netsu Bussei, Vol.16, pp.1(2002)
- [6]T.Chonan and S.Katayama, Journal of the Physical Society of Japan, Vol.75, pp.6,(2006)
- [7]J.R.Lukes et al., ASME, Vol.122, pp.536(2002)
- [8]S.Maruyama, Physica B, Vol.323, pp.193(2002)
- [9] G. Chen, Physical Review B, Vol.57(23), pp.14958-14973 (1998).
- [10] C. W. Chang, et al., SCIENCE, Vol.314 pp.17 (NOVEMBER 2006).
- [11] N. Yang, et al., Phys. Rev. B, Vol.76. pp.020301(R) (2007).

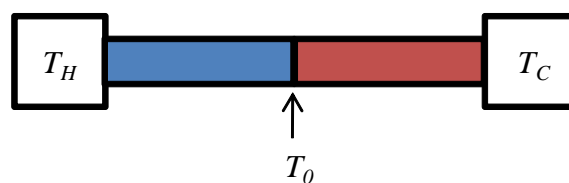


図 4.1. 異なる熱伝導率をもつ 2 つの材料の接合図

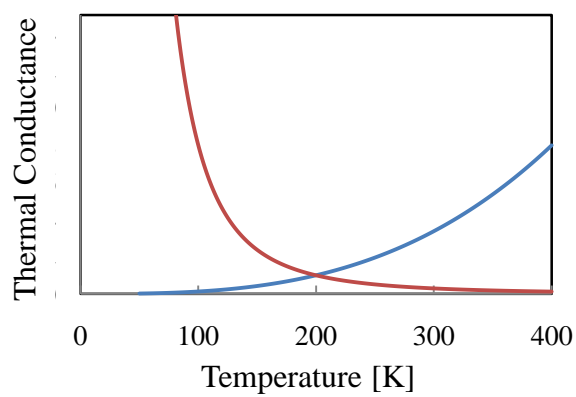


図 4.2. 材料 1, 2 の熱伝導率の温度依存性 (材料 1 : 青, 材料 2 : 赤).

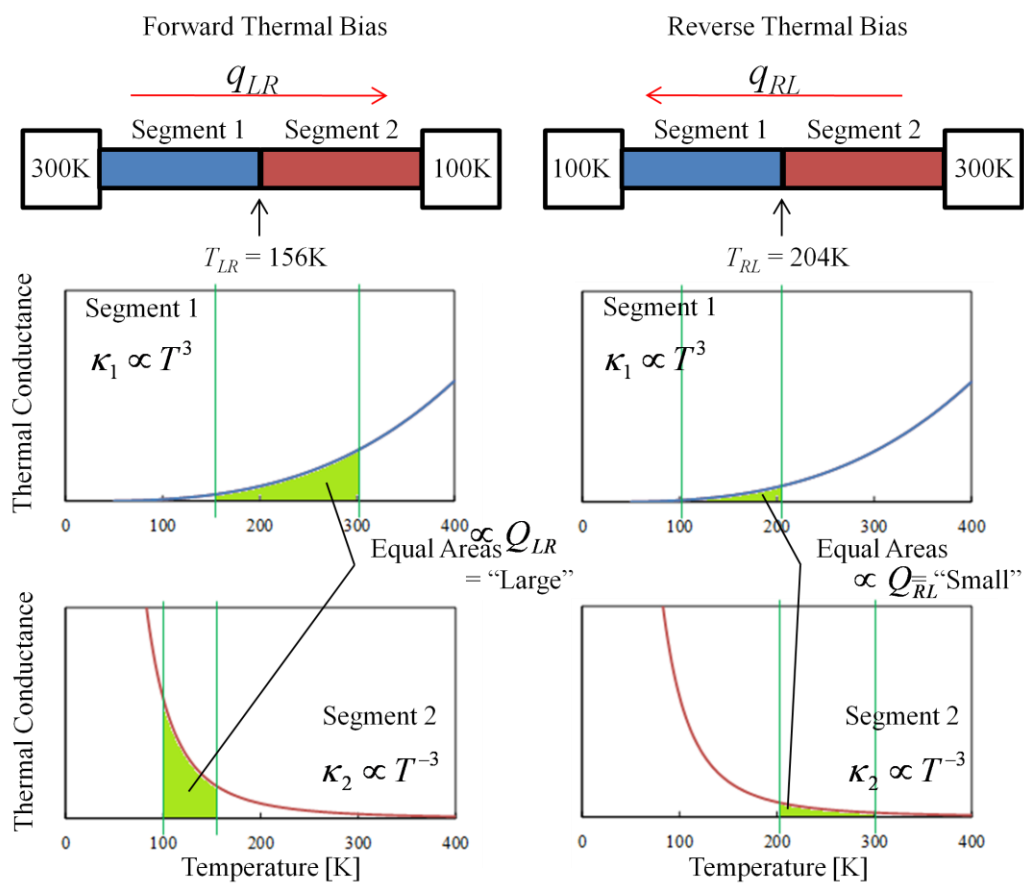


図 4.3. 各材料における熱流束[1].

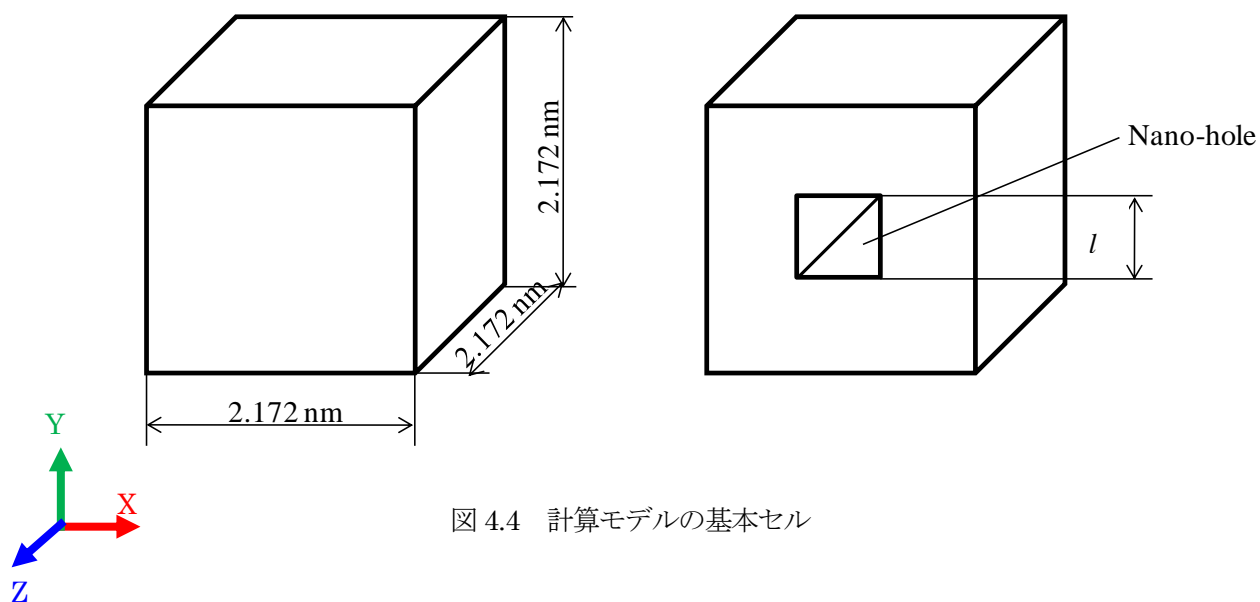


図 4.4 計算モデルの基本セル

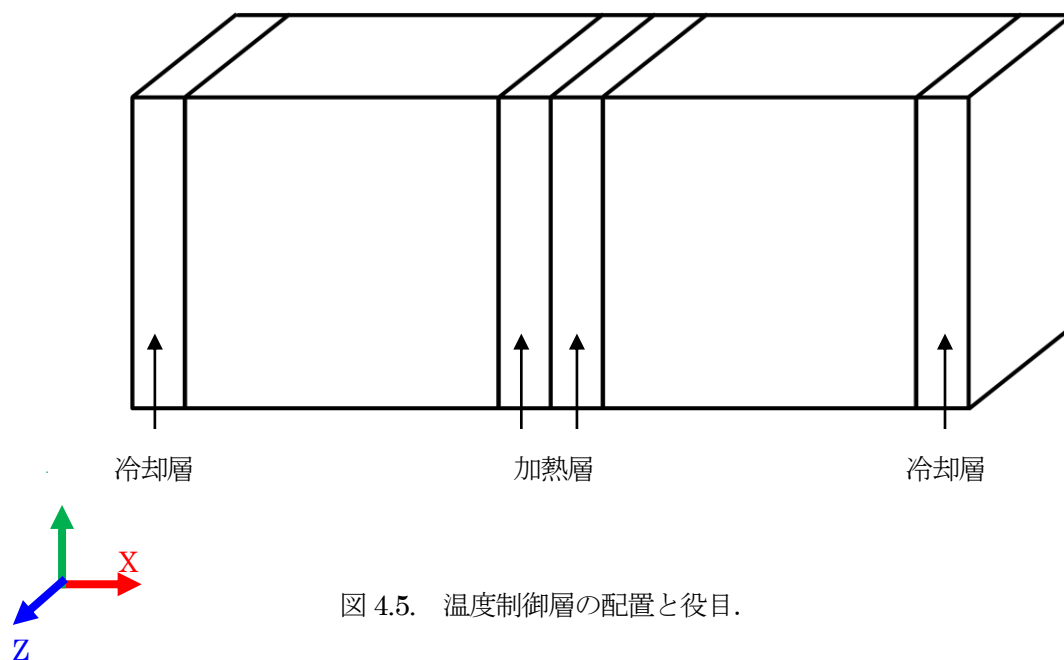
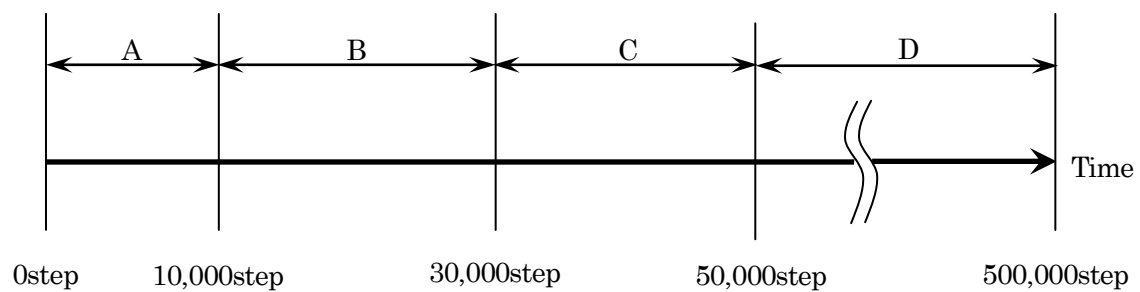


図 4.5. 温度制御層の配置と役目.



A : 制御なし

B : 全原子を制御し設定温度にする

C : 制御を止め, 何の制御も行わない

D : 温度制御層のみを制御し非平衡にする

図 4.6. 計算手順.

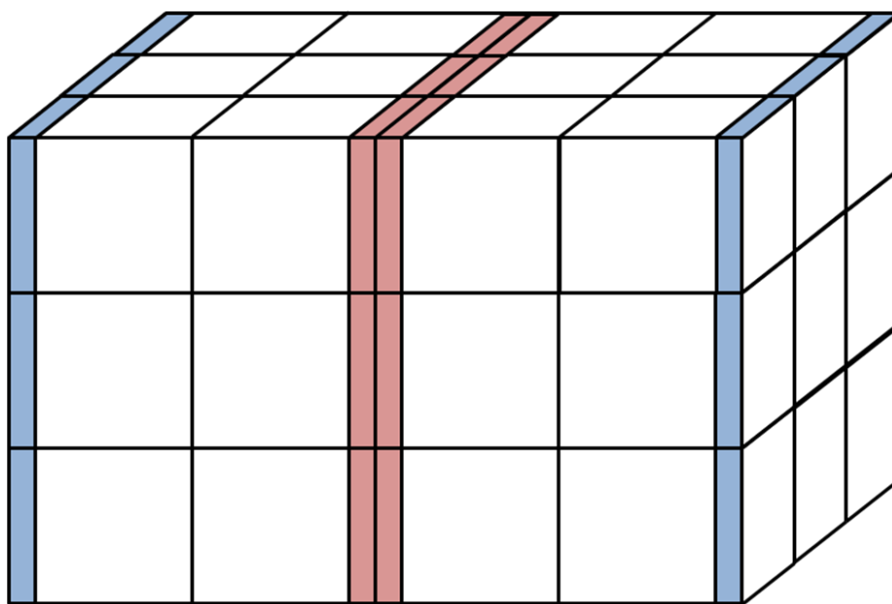


図 4.7. 計算モデル.

表 4.1. 孔の大きさ比較.

	原子数	孔の大きさ[nm]
Model A-1, B-1	27,888	0.2715
Model A-1, B-2	26,712	0.543
Model A-3, B-3	25,848	0.8145
Model A-4, B-4	24,696	1.086

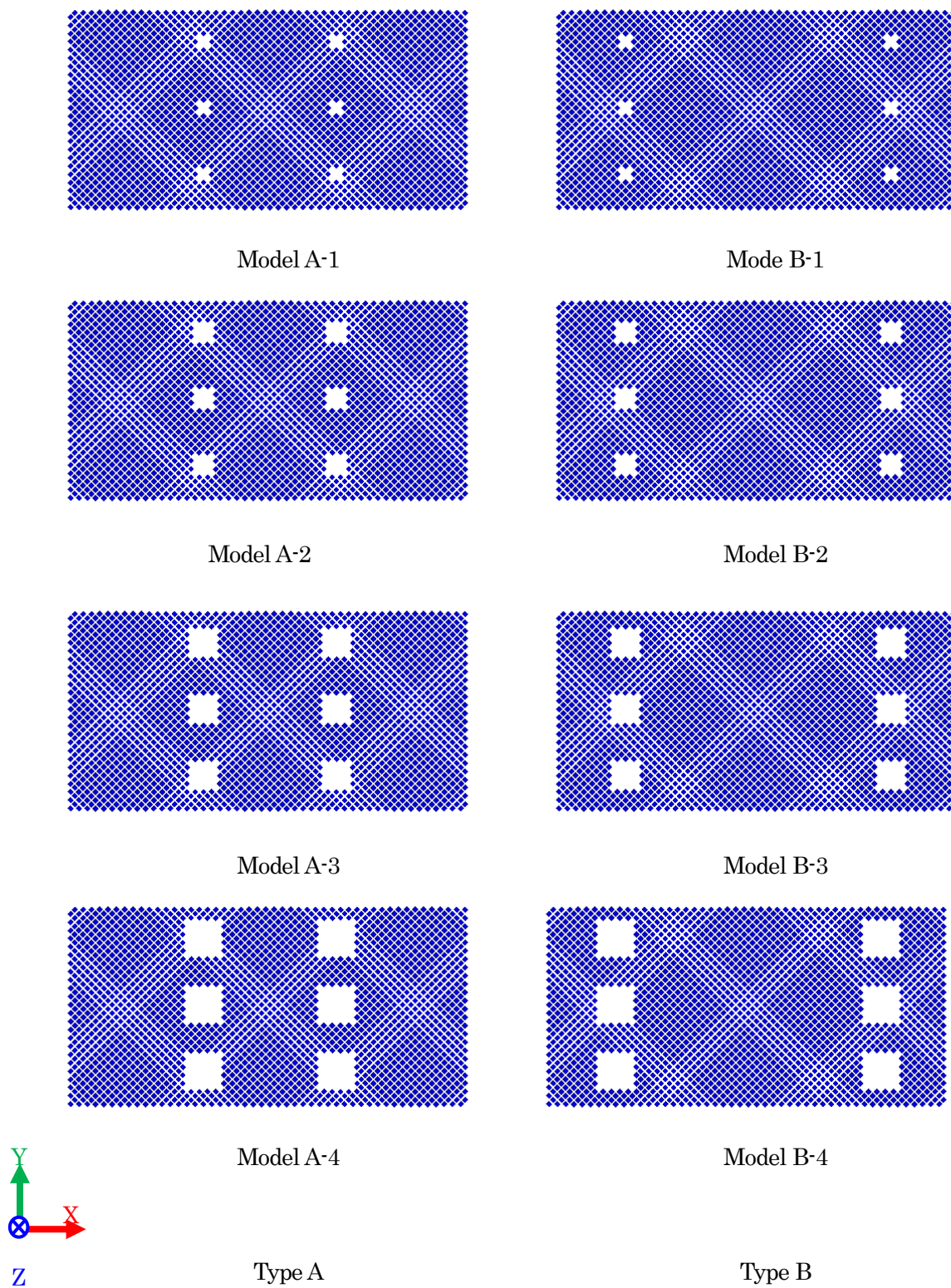


図 4.8. 非対称計算モデル(ナノ構造による熱整流効果の検討).

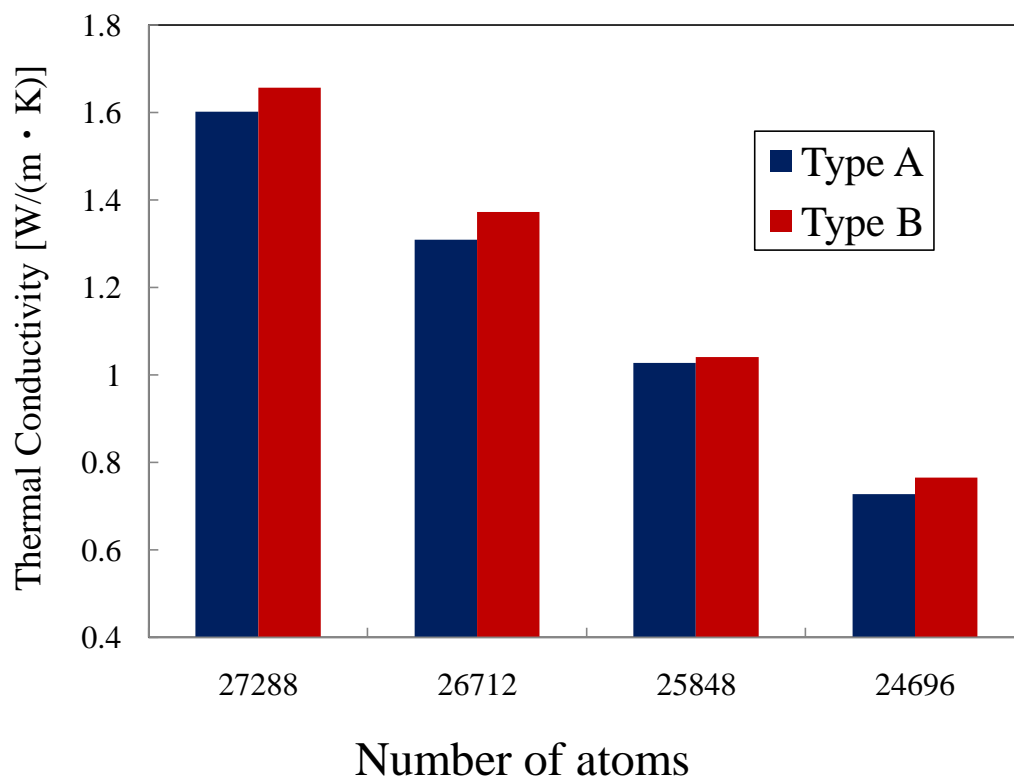


図 4.9. 非平衡ナノ多孔構造における熱伝導率 (熱整流効果).

第五章

結論

本論文では、ナノ多孔構造半導体の熱伝導率が本来の物性である熱伝導率より大幅に低くなるメカニズムを解明するため、半導体の代表としてSiを対象とし、分子動力学法により熱伝導現象を計算してその詳細を調べた。熱伝導率 λ [W/(m·K)]は、フォノン気体モデルにより、体積あたりの熱容量 C [J/(m³·K)]、フォノンの速度 v [m/s]、フォノンの平均自由行程 l [m]の積であらわされるため、熱容量、フォノンの速度ならびに平均自由行程の3つにわけてメカニズムを考察した。その結果、フォノンの平均自由行程が100nmオーダーと非常に長く、フォノン輸送が微細構造の影響を受けて弾道的な輸送になることが熱伝導率低減の主要因であることを明確にした。さらにナノ多孔構造の応用として、可能性が期待できる熱整流効果についても分子動力学計算し、5%とわずかではあるが整流効果が生み出せることを示した。以下に各章の詳細を述べる。

第1章では、本研究の内容を概説し、他研究と比較しながら新規性や重要性について述べた。はじめに熱伝導現象に触れ、フォノンの平均自由行程程度の微細構造の熱伝導現象には、熱伝導方程式が適用できないことを説明した。例として電子機器冷却分野において100nmオーダーの微細構造で既に熱伝導方程式が適用できていないことを紹介した。このようなメゾスコピックな領域では、格子振動を量子化したフォノンの輸送をボルツマン輸送方程式で解く手法が用いられている。しかし、ボルツマン輸送方程式はあくまでフォノンの輸送を解いているだけであり、見かけの熱伝導率のような実用的な値を得るためには、フォノンの特性が必須である。フォノンの特性のような材料由来の特性を計算するためには、原子レベルにさかのぼる解析が必須であり、本研究が利用した分子動力学計算が強力なツールであることを述べた。

一方でナノ構造物のもつ特殊な物性を利用して、熱電変換の効率改善が活発に研究されている背景を紹介した。上記研究では特に熱伝導率の低減が鍵を握っており、既に効率改善が実験で示されている超格子構造やナノワイヤー、ナノ多孔体の研究を紹介した。この中でもナノ多孔体は、スケールアップが容易な構造であり最も有用な構造と捉え、本研究が対象とした動機を説明した。最後に積極的な熱制御技術として熱整流デバイスに関する研究を概説し、物性の壁を越えた熱制

御技術におけるナノ多孔体のもつメリットを強調した。

第2章では、本論文が扱うボルツマン輸送方程式によるフォノン輸送計算と分子動力学計算の詳細を説明した。ボルツマン輸送方程式では、熱伝導計算で一般的に利用されている緩和時間近似を採用し、薄膜計算を例に挙げて計算手法を説明した。分子動力学計算については、仮定や計算アルゴリズムの違いが大きく異なる結果を導くため、多々ある分子動力学計算手法において、本研究が選択した Stillinger-Weber ポテンシャル、速度スケーリングによる温度制御法、Velocity-Verlet 積分アルゴリズムを既存の研究と比較しながら詳細を説明した。その中で熱伝導計算と計算領域サイズは本質的な問題を含んでいるため、計算領域を広げるための計算の高速化についても説明した。

第3章では、ナノ多孔構造における熱伝導現象の分子動力学計算結果からフォノンの特性を得る計算手法、ならびに得られるフォノン特性の熱伝導現象における意味について説明し、数値計算結果について議論した。はじめに分子動力学計算によって薄膜の熱伝導を計算し、得られた温度分布をボルツマン輸送方程式の計算結果と比較して、フォノン輸送の平均自由行程を見積もった。得られた値は、フォノンのスペクトル解析で得られる結果と同等であり、フォノンの長い平均自由行程が示された。ボルツマン輸送方程式、分子動力学計算、フォノンのスペクトル解析の3つの解析手法は、基礎方程式が全く異なるにも関わらず、それぞれの組み合わせで得られた結果が矛盾しないことは興味深い。加えてナノ多孔体薄膜の熱伝導計算においても、フォノン輸送計算と分子動力学計算とで同様にフォノンの弾道的輸送によって生じる孔背後の熱輸送の影が計算され、分子動力学法を用いた熱伝導現象の解析が妥当であることを示した。さらに定量的評価として、構造のない単結晶 Si のフォノンの分散関係を計算し、報告されている分散関係と定量的に一致していることを示し、原子間ポテンシャルの選択も正しいことを示した。

分子動力学計算の妥当性を示した後、ナノ多孔体の持つフォノンの特性を計算した。計算されたフォノンの波数-周波数分散関係には、孔の配置周期と対応した周波数ギャップが表れ、フォノンの群速度がナノ多孔周期構造によって20%程度低く抑えられていることが示された。これらは、

格子動力学による報告と定性的に一致していた。さらに格子動力学で計算しえない非周期ナノ多孔構造のフォノンの分散関係を計算した。周期構造の持つ分散関係ほど明瞭な周波数ギャップは計算されなかったが、低い群速度をもつ新しいフォノンモードが得られ、平均の群速度が低下した。多孔構造がたとえ非周期でも群速度を低減させる効果があることを示しており、これまでに明らかにされてこなかった新しい知見である。さらにこの現象は、孔表面に局在するフォノンによって生み出されたことを計算された状態密度関数から明らかにした。最後にフォノンの状態密度関数を計算し、ナノ多孔構造の熱容量がわずかながら小さくなっていることを示した。すなわち熱伝導率低減に熱容量と群速度の低減も寄与していることが示された。みかけの熱伝導率についても計算し、ナノ孔がある場合は熱伝導率の温度依存性が小さくなる結果を得た。これは実験でよく報告されている結果と一致している。

上記のようにナノ多孔構造の熱伝導率低減効果をフォノンの熱容量、群速度、平均自由行程の3つの視点から考察し、100nm オーダーの長い平均自由行程が構造で抑えられること。非周期であっても多孔構造が群速度を20%程度抑えること。熱容量がわずかながら低減することを熱伝導率低減メカニズムとして明確にした。

第4章では、ナノ多孔体の熱伝導率温度依存性に着目し、ナノ多孔体の応用として熱整流効果を分子動力学計算することで、その可能性とメカニズムを考察した。計算領域の両端に温度差を与える非平衡分子動力学を行い、非対称な形状を持つナノ多孔体を通過した総熱量と両端温度差から見かけの熱伝導率を計算した。その結果、ナノ多孔構造が非対称であれば同じ温度差でも温度勾配の向きによって熱輸送量に差があらわれる熱整流効果を見出した。ただし、本論文が提案した構造では熱整流効果はわずか5%であり、さらなる構造の最適化が必要と考えられる。

上記のように分子動力学計算をツールとして、ナノ多孔構造のもつ非常に小さい熱伝導率について、熱伝導率低減メカニズムを解明した。しかし現状のハードウェア容量では、分子動力学計算だけで定量的な熱伝導計算を行うには無理があり、マイクロ、メゾ、マクロスケールの計算手法

を組み合わせたマルチスケール解析が依然現実的である。フォノン輸送については 100nm オーダーの現象であり、これを分子動力学計算に直接反映させると、最低でも 40,000,000 個の原子を含む計算領域が必要となる。このような巨大科学計算が現実的になれば、さらなる熱伝導メカニズムの解明（例えば結晶粒界でのフォノンの振舞い、定量的な熱伝導率予測）や熱ダイオードの最適設計が期待できる。本論文で取り扱った計算の高速化の延長線上には超並列計算があり、上記計算サイズは既に視野に入っている近未来的な規模である。分子動力学計算は、格子動力学計算と異なり直接的な扱いができるため構造に対する適用範囲も広い。当然、特殊な熱伝導現象に対する実験による裏付けは必須であるが、手間も時間も予算も膨大な実験に先駆けて計算科学による予測が行える利点は言うまでもない。

電気電子の分野では、物理科学によって半導体による整流効果が生み出されて後、この極めて人工的な輸送現象が応用された電子デバイスは、世の中にとって、もはや欠かすことのできない重要なツールとなっていることは言うまでもない。光輸送の分野でもフォトニック結晶や左手系メタマテリアルなど自然界には無い特殊な人工的特性が生み出され、近年実用化に向けて興味深いデバイスが提案されている。熱輸送の分野でも計算科学から熱整流効果が提案され、熱デバイスとして実現されれば、熱電半導体への狭い応用だけでなく、超断熱を始めとする熱工学の既存概念をも変えうる強烈なインパクトが期待できる。このような夢の熱デバイス実現を本論文の将来性に掲げて結びとしたい。

記号

Q	熱量 heat quantity [W]
m	抵抗比 electric resistance
T	温度 temperature [K]
η	効率 efficiency
σ	電気伝導率 electric conductivity [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]
α	ゼーベック係数 Seebeck coefficient [V]
κ	熱伝導率 Thermal conductivity [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
Z	性能指数 Figure of merit [T^{-1}]
l	フォノンの平均自由行程 Average phonon mean free path [m]
\hbar	プランク数 Planck's constant [$\text{J}\cdot\text{s}$]
ω	周波数 Frequency [s^{-1}]
t	時間 Time [s]
f	分布関数 Distribution function
τ	緩和時間 Relaxation time [s]
k	波数ベクトル Wave number vector [m^{-1}]
D	状態密度関数 Density of states function
m_0	質量 Mass [kg]
n	粒子数 Number of particle
v	速度 Velocity [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
C	比熱容量 Specific heat capacity [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
ρ	密度 Density [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
ϕ	原子間ポテンシャル Interatomic potential [J]
F	原子に作用する力 Force [N]

F	原子に作用する力 Force [N]
M	総粒子数 Total number of atoms
N	総粒子数 Total number of atoms
ε	原子間ポテンシャルパラメータ Interatomic potential parameter [J]
u	原子の位置 Atom position
θ	角度 Angle [rad]
k_B	ボルツマン定数 Boltzmann Constant [$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]
h	3体力ポテンシャル関数 Three body potential
λ	原子間ポテンシャルパラメータ Interatomic potential parameter
γ	原子間ポテンシャル Interatomic potential
A	原子間ポテンシャルパラメータ Interatomic potential parameter
B	原子間ポテンシャルパラメータ Interatomic potential parameter
O	誤差オーダー (O 記法) Error order
Kn	クヌッセン数 Knudsen number
β	スケーリング倍率 Scaling factor
a	温度伝導率 Thermal diffusibility [m^2/s]
r	位置 position [m]
添字	
h	加熱 heat
c	冷却 cool
r	位置 position
v	速度 vector
0	基準 normal
t	時間 time

x	x 成分	
y	y 成分	
z	z 成分	
k	波数ベクトル	Wave number vector
e	電子成分	electron
p	格子振動成分	phonon
LA	縦波音響成分	longitudinal acoustic
TA	横波音響成分	transverse acoustic
md	分子動力学パラメータ (原子間ポテンシャルパラメータ)	

謝 辞

5年間にわたり、ご指導とご鞭撻して下さった宮崎康次准教授、研究室で温かくご指導して下さいました塚本寛教授（現 北九州工業高等専門学校 校長）にも深く感謝の意を表します。さらに博士後期課程の1年間、研究室に滞在して高速計算機を利用する機会を与えて下さった上、適宜アドバイス下さいました英国サリー大学の Ortwin Hess 教授に深く感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、西尾一政教授、花本剛士教授、鶴田隆治教授、宮崎敏樹准教授には審査委員としてご助言頂いたこと、大学院 GP プログラムで海外での長期滞在という貴重な機会を与えて下さったことに深く感謝しております。

研究室の皆さまにも大変お世話になりました。研究室秘書の深井さん、三浦さん、研究期間を通じて本研究に携わり協力してくれた飯田良純さん、大谷直弘君、城戸陽平君、江島一矢君、永嶋潤君、萩野春俊君に深く感謝いたします。

最後に、常に応援してくれた家族に感謝します。

平成22年 12月吉日

著者の発表論文, 学会講演等

発表論文

- [1] Koji Miyazaki, Saburo Tanaka, Daisuke Nagai, "Thermal conductivity of nano-porous materials," Proceeding-Therm , pp.9-16, (2010)
- [2] 永井大資, 宮崎康次, 塚本寛, "分子動力学法を用いたナノポーラス構造 Si における熱伝導解析", 日本機械学会論文集 B 編, Vol.76, No.771, pp.1879-1883 (2010).
- [3] Koji Miyazaki, Daisuke Nagai, Yohei Kido and Hiroshi Tsukamoto, "Numerical Calculation for Phonon Properties of a Nano-porous Si," Proceedings of ASME InterPACK '09, IPACK2009-89118 5pages (2009).
- [4] Masayuki Takashiri, Koji Miyazaki, Saburo Tanaka, Jun-ichiro Kurosaki, Daisuke Nagai and Hiroshi Tsukamoto, "Effect of grain size on thermoelectric properties of n-type nanocrystalline bismuth-telluride based thin films," Journal of Applied Physics, Vol.104, pp.084302-1 - 084302-6, (2008)
- [5] Daisuke Nagai, Naohiro Otani, Koji Miyazaki, and Hiroshi Tsukamoto "Zone folding effects of heat conduction in nano-porous silicon," The Seventh JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference. (2008)
- [6] Daisuke Nagai, Yohei Kido, Koji Miyazaki, and Hiroshi Tsukamoto, "Thermal Conduction of Si Nano-porous Structure," The 2nd International Forum on Heat Transfer, p.23, (2008).
- [7] Koji Miyazaki, Daisuke Nagai, and Hiroshi Tsukamoto, "Molecular Dynamics Simulations of Heat Conduction in Silicon Thin Film with Nano-holes," ASME 2nd Integration and Commercialization of Micro and Nanosystems International Conference & Exhibition, MicroNano2008-70327 6pages (2008).
- [8] Koji Miyazaki, Yoshizumi Iida, Daisuke Nagai, and Hiroshi Tsukamoto, "Molecular dynamics simulations of heat conduction in nano-structured silicon," The ASME-JSME 2007 Thermal Engineering and Summer Heat Transfer Conference, HT2007-32752 6pages, (2007)
- [9] Koji Miyazaki, Yoshizumi Iida, Daisuke Nagai, and Hiroshi Tsukamoto, "Numerical Analysis of Heat

Conduction in Nanostructured Silicon,” Proceedings of the Asian Thermophysical Properties Conference, pp.147-152, (2007)

国内学会発表

[1] 永井大資, 宮崎康次, 萩野春俊, ”分子動力学法を用いた多孔ナノ構造 Si の熱伝導解析”,第 2 回 マイクロナノ工学シンポジウム, pp.75-76, (2010).

[2] 永井大資, 木戸陽平, 宮崎康次, ”分子動力学法を用いた非対称ナノ構造の熱伝導解析”,第 4 7 回伝熱シンポジウム, Vol. II+III, pp.585-586, (2010).

[3] 永井大資, 大谷直弘, 宮崎康次, 塚本寛, ”分子動力学法を用いた多孔ナノ構造の熱伝導シミュレーション”, 第 45 回日本伝熱シンポジウム, Vol.3, pp.241-242, (2008).

[4] 永井大資, 木原正裕, 田中三郎, 宮崎康次, 塚本寛, " $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ ナノ粒子薄膜の作製と熱電物性”, 日本機械学会四国中国・九州支部合同沖縄講演会, pp.149-150, (2007).

国際会議発表

[1] Koji Miyazaki, Saburo Tanaka, Daisuke Nagai, “Thermal conductivity of nano-porous materials,” Proceedinge-Therm , pp.9-16, (2010)

[2] Koji Miyazaki, Daisuke Nagai, Yohei Kido and Hiroshi Tsukamoto, "Numerical Calculation for Phonon Properties of a Nano-porous Si," Proceedings of ASME InterPACK '09, IPACK2009-89118 5pages (2009).

[3] Daisuke Nagai, Naohiro Otani, Koji Miyazaki, and Hiroshi Tsukamoto “Zone folding effects of heat conduction in nano-porous silicon,” The Seventh JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, 2pages (2008).

[4] Daisuke Nagai, Yohei Kido, Koji Miyazaki, and Hiroshi Tsukamoto, “Thermal Conduction of Si Nano-porous Structure,” The 2nd International Forum on Heat Transfer, p.23, (2008).

[5] Koji Miyazaki, Daisuke Nagai, and Hiroshi Tsukamoto, "Molecular Dynamics Simulations of Heat

Conduction in Silicon Thin Film with Nano-holes," ASME 2nd Integration and Commercialization of Micro and Nanosystems International Conference & Exhibition, MicroNano2008-70327 6pages (2008).

[6] Koji Miyazaki, Yoshizumi Iida, Daisuke Nagai, and Hiroshi Tsukamoto, "Molecular dynamics simulations of heat conduction in nano-structured silicon," The ASME-JSME 2007 Thermal Engineering and Summer Heat Transfer Conference, HT2007-32752 6pages, (2007)

[7] Koji Miyazaki, Yoshizumi Iida, Daisuke Nagai, and Hiroshi Tsukamoto, "Numerical Analysis of Heat Conduction in Nanostructured Silicon," Proceedings of the Asian Thermophysical Properties Conference, pp.147-152, (2007)

特許

[1]九州工業大学, 宮崎康次, 永井大資, 田中三郎, 柏木誠, パオロ・メレ, 松本要, "ナノ組織を有するバルク状熱電変換多孔体、ナノ粒子を用いたバルク状熱電変換多孔体の製造方法、及びその製造装置", 特願 2010-123159.

学会賞

[1]永井大資, 大谷直弘, 城戸陽平, 宮崎康次, 塚本寛, 日本機械学会 熱工学部門 講演論文表彰 (2008年)