

修士論文

分子動力学法に基づく合金結晶の
フォノン輸送解析

平成 24 年 2 月 10 日提出

機械工学専攻 堀 琢磨
指導教員 塩見 淳一郎 准教授

目次

1	序論	1
1.1	熱伝導現象とフォノン	1
1.2	フォノンの理論	2
1.2.1	調和振動子モデル(1 原子系)	2
1.2.2	調和振動子モデル(2 原子系)	2
1.2.3	実際のフォノン分散関係	4
1.2.4	ブリルアンゾーンとゾーンフォールディング	4
1.2.5	粒子性と群速度	4
1.2.6	フォノンの散乱	5
1.2.7	フォノン気体モデル	5
1.3	フォノンの工学的意義	7
1.4	過去の研究	8
1.5	研究の目的	9
2	シミュレーション手法	10
2.1	シミュレーション概要	10
2.2	結晶の構造とユニットセル	11
2.3	分子動力学法	12
2.4	格子動力学法	13
2.5	フォノンの緩和時間の計算手法	14
2.5.1	Normal Mode Projection	15
2.5.2	Spectral Energy Density	15
2.6	Green-Kubo 法	16
3	結果と考察：シリコン結晶	18
3.1	Normal Mode Projection を用いたモード依存性を含めた緩和時間	18
3.2	Normal Mode Projection と Spectral Energy Density の比較	19
3.3	Lattice Dynamics 法によるフォノン分散関係と群速度の計算	21
3.4	フォノン気体モデルに基づく熱伝導率	23
3.5	Green-Kubo 法による熱伝導率	25
3.6	熱伝導率の温度依存性	25

4	結果と考察：シリコンゲルマニウム合金系	28
4.1	合金とは	28
4.2	Spectral Energy Density による緩和時間	28
4.3	単位胞を拡張した Normal Mode Projection による緩和時間	30
4.4	分散関係と群速度	33
4.5	熱伝導率および累積熱伝導率	35
5	結論	37
	謝辞	38
	参考文献	39

1 序論

1.1 熱伝導現象とフォノン

熱伝導は伝熱の形態の 1 つで、温度勾配のある固体等の系においてその勾配を解消する方向にエネルギーが自発的に移動する現象である。熱伝導ではエネルギーの移動量(熱流束)の大きさはフーリエの法則に従う⁽¹⁾。式(1.1)にフーリエの法則を示す。

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

それぞれ、 q は熱流束、 κ は熱伝導率、 T は温度、 x は距離を表す。この式は熱流束の大きさは温度勾配と物性値である熱伝導率との積によって決定することを示している。フーリエの法則は物質の空間的かつ時間的な温度変化を表す熱伝導方程式を導くので、適用範囲が広く実用的な法則であると知られている。

しかし、フーリエの法則は一部の条件下では破綻する。例えば、熱伝導が起きる物質の空間的スケールが小さい場合や熱伝導を観測する時間的スケールが短い場合ではフーリエの法則に従わず、非フーリエ熱伝導と呼ばれる現象が起こる⁽²⁾。フーリエの法則の不完全性は、この法則が現象の表現のみに重点をおいた経験的なものに過ぎず、熱伝導の原理を考慮していないことに起因する。

一方でミクロな観点からの考察により、熱伝導は電子と格子振動によってなされることわかっている。このうち電子による熱伝導は電気伝導と密接な関係を持つ。自由電子論に基づいた理論であるヴィーデマンフランツ則によると、固体の熱伝導率 κ と電気伝導率 σ の比は温度 T の下で $\kappa/(\sigma T) = 24.4 \text{ nW}\Omega\text{K}^{-2}$ に固定される。実際に多くの金属がヴィーデマンフランツ則に概ね従うことが確認されており⁽³⁾、電子による熱伝導と電気伝導の相関の強さを示している。一方で金属以外の物質の場合、電気伝導率は小さいので電子による熱伝導への寄与は小さい。したがって、半導体や絶縁体などの熱伝導では格子振動が支配的である。熱伝導率は格子振動が支配的な半導体・絶縁体に比べ電子が支配的な金属の方が一般的に高い値を持つが、ダイヤモンドのように極めて高い熱伝導性を持つ絶縁体の物質もある。

このように熱伝導は電子と格子振動によって成り立つが、このうち電子は波動性と粒子性を共に持つことが良く知られている。その他にも光もまた電磁波としての波動性と光子(photon)としての粒子性を備えている。これらの例と同様に、格子振動も波動性を持つと同時に粒子性も持つ。この時、格子振動を量子化したものはフォノン(phonon)と呼ばれる。電気伝導を電子の粒子的な振る舞いとして捉えるように、格子振動による熱伝導もフォノンという粒子のモデルによって考えることができる。

1.2 フォノンの理論

本節では固体の熱的性質，特に熱伝導で重要となるフォノン分散関係やフォノン気体モデル等を解説する．

1.2.1 調和振動子モデル(1 原子系)

以下に 1 次元調和振動モデルを用いてフォノンの基礎的な理論から説明を始める⁽⁴⁾．まず，Fig. 1-1 に示す調和的なポテンシャルによって N 個の原子が 1 次元的に連なっている系の運動を考える．ここで，調和的なポテンシャルとはバネ定数のようにポテンシャルエネルギーが変位の 2 乗に比例することを意味する．なお，この系の境界条件として数学的に取り扱いやすい周期境界条件(ボルン・フォンカルマンの条件)を課す．



Fig. 1-1 One dimensional harmonic oscillator model: one atom in a unit cell.

この系の原子の運動を 1 次元的なものに限定すると，運動方程式は式(1.2)のようになる．

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = G(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (1.2)$$

ただし， M は原子の質量， G は原子間をつなぐバネ定数， u_n は原子 n の平衡座標 $x_n = na$ からの変位である．式(1.2)に平面波解 $u_n = u_0 \exp[i(kx_n - \omega t)]$ を代入することで，波数 k と角周波数 ω の関係式(1.3)を得る．

$$\omega = \sqrt{\frac{2G}{M(1 - \cos ka)}} = \sqrt{\frac{4G}{M}} \left| \sin \frac{1}{2} ka \right| \quad (1.3)$$

式(1.3)はこの系の振動が満たさなければならない波数と周波数についての関係を表している．このような関係を分散関係(dispersion relation)といい，特に格子振動の場合をフォノン分散関係(phonon dispersion relation)という．

1.2.2 調和振動子モデル(2 原子系)

次に Fig. 1-2 に示す 2 個の異なる質量 M と m を持った原子が交互に並んだ系を想定する⁽⁴⁾．この系では，1.2.1 節の 1 次元調和振動子モデルと同様に，2 個の原子からなるユニットセルが N 個並んでいるとする．



Fig. 1-2 One dimensional harmonic oscillator model: two atoms in a unit cell.

この系の運動方程式は、質量 M の原子の変位を u_n 、 m の原子の変位を w_n とすることで、以下の式(1.4)と式(1.5)に示すようになる。

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = G(w_n + w_{n-1} - 2u_n) \quad (1.4)$$

$$m \frac{d^2 w_n}{dt^2} = G(u_{n+1} + u_n - 2w_n) \quad (1.5)$$

1.2.1 節で示した 1 原子の系と同様、 $u_n = u_0 \exp[i(kx_n - \omega t)]$ と $w_n = w_0 \exp[i(kx_n - \omega t)]$ を式(1.4)と式(1.5)の運動方程式に代入して解く。ただし、同一質量の原子間の距離は $2a$ であるので、 $x_n = 2na$ とする。この結果、フォノン分散関係を得ることができ、

$$\omega = \sqrt{G \left(\frac{M+m}{Mm} \right) \pm G \sqrt{\left(\frac{M+m}{Mm} \right)^2 - \frac{2(1-\cos 2ka)}{Mm}}} \quad (1.6)$$

となる。ここで、比較のために式(1.3)と式(1.6)を Fig. 1-3 にグラフとして示す。このように、フォノン分散関係は波数と周波数のグラフ上で曲線として図示される。この曲線のことを一般に分枝(branch)と呼ぶ。また、1 原子系と 2 原子系のフォノン分散関係を比べると 2 原子系のは Fig. 1-3(b)に示すように分枝が 2 本あることがわかる。このうち、周波数が 0 を通る分枝(赤線)を音響分枝(acoustic branch)、0 を通らない分枝(青線)を光学分枝(optical branch)と呼ぶ。音響分枝は音速を表現することから、光学分枝はラマン分光等で光と干渉しやすいことからそれぞれ名づけられている。なお、フォノン分散関係において分枝の本数はユニットセル内に存在する原子の個数と自由度の積によって決まる。

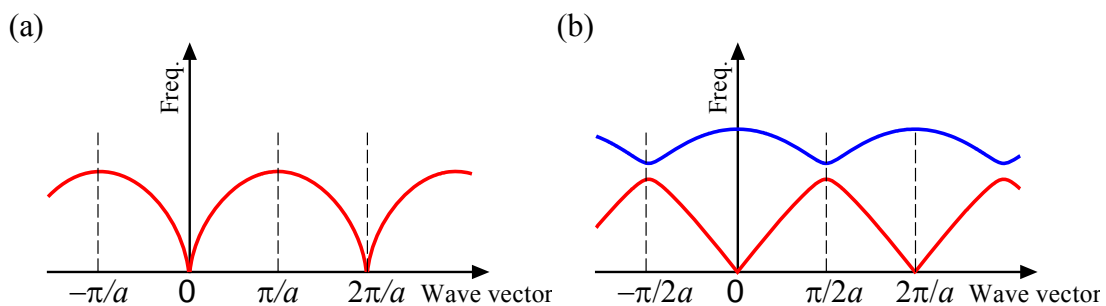


Fig. 1-3 Phonon dispersion relations. Acoustic branch in red and optical branch in blue.

(a) one atom in a primitive cell(Fig. 1-1) (b) two atoms in a primitive cell(Fig. 1-2).

1.2.3 実際のフォノン分散関係

前節では原子の運動と構造を 1 次元に制限した系のフォノン分散関係を論じた．一方で現実の結晶の場合，原子の運動は 3 次元方向に自由度を持ち，またシリコンやダイヤモンド等のように 3 次元構造を持ったものがほとんどである．こういった系の場合でも結晶構造や原子間に働く力が明らかであるなら前節での議論と同様にしてフォノン分散関係を導くことができる．ただし，前節の 1 次元のみに運動を制限した系では結晶構造に平行な振動しか存在しないことからフォノン分散関係において縦波(longitudinal)の分枝のみ現れたが，3 次元の運動を許すことで横波(transverse)の分枝が現れる．また，1 次元の構造では波数も 1 次元であったが，構造が 3 次元に拡張された場合，波数もまた 3 次元の波数ベクトルになる．

1.2.4 ブリルアンゾーンとゾーンフォールディング

式(1.3)，あるいは Fig. 1-3(a)の周期性からわかるように，1 原子系のフォノン分散関係において波数 k が

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \quad (1.7)$$

の範囲をとれば全ての状態を表せる．このような波数の範囲を第一ブリルアンゾーン(Brillouin Zone)，あるいは単にブリルアンゾーンと呼ぶ．また，周期境界条件により $u_1 = u_{N+1}$ となることから，波数 k は

$$k = \frac{\pi j}{aN} \quad \left(j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N}{2} \right) \quad (1.8)$$

を満たさなければならない．このように，波数の値は連続的でなくなり離散的になる．一方で 2 原子系の場合，ブリルアンゾーンは式(1.6)あるいは Fig. 1-3(a)の周期性から，

$$-\frac{\pi}{2a} \leq k \leq \frac{\pi}{2a} \quad (1.9)$$

となる．式(1.9)は式(1.7)と比べると波数の範囲が半分になっていることがわかる．これはブリルアンゾーンの折りたたみ(ゾーンフォールディング, zone folding)と呼ばれる．ゾーンフォールディングはユニットセルが大きくなったとき，空間的な周期が長くなることによって起きる．

1.2.5 粒子性と群速度

前節まで結晶内の原子の運動を論じたが，その現象は格子振動，すなわち波動としての性質である．波動と粒子の最大の違いは前者が空間的に広がりを持ち，後者は局在してい

ることである。しかし、この違いは波束(wave packet)の概念を用いることで繋げることができる。波束とはある波数を持った波が近傍の波と足し合わさることで、空間的に局在化したものであり、これによって格子振動(フォノン)に粒子性が表れる。また、それぞれの基準振動を調和振動子と見なすことでフォノンの持つエネルギー E は式(1.10)に示すようにプランク定数 \hbar 、フォノンの各周波数 ω 、フォノンの個数 n によって表される⁽⁵⁾。

$$E = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (1.10)$$

以上の議論から、フォノンの持つ速度は波としての速度(位相速度)ではなく、波束としての速度(群速度)である。ある波数 \mathbf{k} と分枝 s におけるフォノンの群速度 \mathbf{v} は以下の式(1.11)に示す、角周波数 ω を波数 \mathbf{k} によって微分した形をしている。

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k},s} = \frac{\partial\omega_{\mathbf{k},s}}{\partial\mathbf{k}} \quad (1.11)$$

1.2.6 フォノンの散乱

1.2.1 節と 1.2.2 節では原子間に働く力を調和的なものと仮定した。この仮定は格子振動を特徴付けるフォノン分散関係を導く点で有用である。しかし、現実には存在する物質の場合、原子間に働く力には非調和なものが含まれている。調和的な力しか働かない系において基準振動(フォノン)は互いに非干渉的でエネルギーのやりとりは行われぬが、非調和的な力が存在すると基準振動間の相互作用が生まれる。一般にこの基準振動間の相互作用はフォノンの散乱と呼ばれている。

1.2.7 フォノン気体モデル

フォノン気体モデルでは、フォノンを気体運動論で扱う。すなわち、空間的にフォノンが点在し運動する系を想定する。このような系の場合、粒子の輸送は式(1.12)に示すボルツマン輸送方程式によって表すことが出来る。

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r},t)}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}s} \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r},t)}{\partial \mathbf{r}} = \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}s}}{\partial t}\right)_{collusion} \quad (1.12)$$

ただし、 f はフォノンの分布関数、 \mathbf{r} は空間的な座標、 t は時間、 \mathbf{v} は 1.2.6 節と同様に群速度である。添字の \mathbf{k} と s は粒子の波数ベクトルと分枝をそれぞれ表す。また、右辺の項は衝突項であり、フォノン同士の散乱などによる分布関数の変化を表す。

以下にフォノン輸送のボルツマン輸送方程式の解を示す⁽⁶⁾。なお、簡単のため、本文中では波数ベクトル \mathbf{k} と分枝 s の添字を表記しない。いま、フォノンについてのボルツマン方程式を考えていることから、その輸送は温度勾配と密接な関係を持つ。そこで、式(1.13)に示すように左辺第 2 項の f に対する \mathbf{r} の微分を変数変換することで温度 T の微分にする。

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r},t)}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}s} \cdot \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r},t)}{\partial T} = \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}s}}{\partial t} \right)_{\text{collision}} \quad (1.13)$$

次に、3つの仮定によって式(1.13)を変形する。1つ目に、平衡状態なのでフォノンの分布は時間的に不変であるという仮定の下、左辺第一項の分布関数の時間変化を0とする。2つ目に、フォノンの分布関数 f の平衡状態からのずれは温度依存性がないことから左辺第二項の f を平衡状態のフォノンの分布関数 f^0 に置き換える。さらに3つ目の仮定によって、右辺の衝突項を緩和時間近似に基づいて簡易的に表現する⁽⁶⁾。これらの仮定によって式(1.13)は、

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}s} \cdot \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r},t)}{\partial T} = - \frac{f_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r},t) - f_{\mathbf{k}s}^0}{\tau_{\mathbf{k}s}} \quad (1.14)$$

となる。なお、フォノンはボーズ粒子であることから平衡状態での分布関数 f^0 はボーズ・アインシュタイン分布と等しくなる。 \hbar をプランク定数、 k_B をボルツマン定数とし、式(1.12)にボーズ・アインシュタイン分布を示す。

$$f_{\mathbf{k}s}^0 = \frac{1}{\exp\left(-\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}s}}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.15)$$

ここで、式(1.14)の左辺に式(1.15)を代入する。さらに、高温では $k_B T \gg \hbar\omega$ が成り立つことから、近似によって以下の式(1.16)のように変形することができる。

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}s} \cdot \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \frac{k_B}{\hbar\omega_{\mathbf{k}s}} = - \frac{f_{\mathbf{k}s}(\mathbf{r},t) - f_{\mathbf{k}s}^0}{\tau_{\mathbf{k}s}} \quad (1.16)$$

このようにボルツマン方程式を簡易化した。ここで、熱流束をフォノンの観点で表記することで、両者をつなぎ合わせる。1つのフォノンのエネルギーが $\hbar\omega$ 、輸送速度が \mathbf{v} 、ある状態のフォノンの個数が f であることから、全ての波数 \mathbf{k} と分枝 s のフォノンによる熱流の総和は

$$\mathbf{q} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_{\mathbf{k}s} (f_{\mathbf{k}s} - f_{\mathbf{k}s}^0) \mathbf{v}_{\mathbf{k}s} \quad (1.17)$$

となる。なお、 V は系の体積である。

以上の簡易化したボルツマン方程式[式(1.16)]とフォノンの観点から表記した熱流束[式(1.17)]を組み合わせることで、

$$\mathbf{q} = - \sum_{\mathbf{k}s} \hbar \frac{k_B}{V} \mathbf{v}_{\mathbf{k}s} \cdot \tau_{\mathbf{k}s} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}s} \quad (1.18)$$

となる。さらに、 x 方向のみに熱勾配がある時、式(1.1)のフーリエの法則と比較することによって x 方向の熱伝導率 κ は

$$\kappa_x = \sum_{\mathbf{k}s} \frac{k_B}{V} \tau_{\mathbf{k}s} v_{\mathbf{k}s}^x{}^2 \quad (1.19)$$

となる。一般に、 k_B/V は分布関数から由来するものなのでフォノンの比熱と呼ばれている。以上のようにして、式(1.12)のボルツマン方程式から式(1.19)のフォノン気体モデルに基づく熱伝導率を得ることが出来る。

1.3 フォノンの工学的意義

これまで熱伝導が工学的に重要となる対象はタービンや冷凍機等のようにメートル単位のサイズの機械が多く、小さくてもミリメートルのオーダーであった。これらのスケールではフーリエの法則が成り立つので、フォノンについては特に考慮する必要はなかった。

しかし、近年のナノテクノロジーの発展によって高出力化、微細化、多機能化が進む半導体デバイスにおいて、フォノンの理解が必要とされてきている。例えば、高出力化及び微細化する電子デバイスの性能最適化に向けては、増大する電流密度によって生じるジュール熱のマネージメントが欠かせないが、熱エネルギー散逸の時間スケールはフォノンの緩和時間に強く影響される。ジュール発熱は、フォノンが電子・フォノン相互作用を通じて電子からエネルギーを受け取ることで生じるが、その量はフォノンのモードによって異なる⁽⁷⁾。この際、輸送速度の小さいフォノンがエネルギーを持つことはチャンネル内の熱の局在化に繋がる。従って、それらのフォノンが他のフォノンと散乱するまでの緩和時間はデバイス内の熱エネルギー散逸に影響する。このことから、半導体デバイス内におけるフォノンのモードごとの緩和現象の理解が必要となる。

その他にも、近年のナノテクノロジーの発展によって進歩が著しい熱電変換デバイスにおいて、フォノン輸送解析がさらなる性能向上のために必要とされている。その理由として熱電変換デバイスは熱伝導率の低減によって性能が向上するという特徴を持つことが挙げられる。実際にこれまで、ナノグレイン⁽⁸⁾⁽⁹⁾、ナノワイヤ⁽¹⁰⁾、ナノポーラス⁽¹¹⁾、薄膜⁽¹²⁾等のナノ構造の豊富な界面によるフォノン散乱を利用して熱伝導率を効果的に低減する試みが注目を集めている。こういった系ではフォノンの平均自由行程よりも小さい構造体での界面効果を予測するには、モードごとの平均自由行程や熱伝導への寄与に関する知見が不可欠である⁽¹³⁾。また、熱電変換デバイスの分野では古くから合金化による熱伝導低減が試みられている⁽¹⁴⁾。この熱伝導低減の現象は合金とフォノンの散乱によるものであると言われている。このことから、合金化によるフォノンの振る舞いの変化に関する知見もまた必要とされている。なお、ここでの合金とは、Fig. 1-4 に示すように構造を損ねずに複数の原子が組み合わさった結晶を指す。



Fig. 1-4 Image of alloying in crystal structure.

このように半導体材料のフォノンの振る舞いを知ることは素子の性能の予測・向上のために必要とされている。特にシリコンは電子・エネルギーデバイスの材料として広く使わ

れ、半導体の中でも中心的な材料であることから、数多くの研究が行われている。また、古くからゲルマニウムとの合金を作ることで熱伝導性を抑制できることが知られており、熱電変換デバイスの素材としてこれまで宇宙空間等で利用されている⁽¹⁵⁾。さらに、合金化の手法を前述のナノ構造化と組み合わせ、さらなる高性能化も行われている。

1.4 過去の研究

1.2 節で述べたように、波数 k 、分枝 s ごとのフォノンの比熱、群速度、緩和時間を得ることで熱伝導率を導ける。また、これらのうち比熱はボーズ・アインシュタイン分布に従って温度の関数によって表されるが、実際には半導体デバイスを使用する環境の温度は十分に高温であることから、近似的に波数や分枝に対して一定の値となる。さらに、群速度に関しては式(1.3)のように単純な形をしていることから、比較的容易にその値を得ることができる。

一方で、フォノンの緩和時間の導出は容易ではない。緩和時間については線形分散などの近似を用いた理論モデルが古くから研究されて来た⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁹⁾。しかし、これらの理論はフォノン分散を単純化する過程を用いていることから、任意の物質に正確な値として適用することはできない。また、実験的にフォノンの緩和時間を得るためには非弾性中性子散乱を利用した大掛かりな装置を用いなければならないことから、様々な物質や環境での測定をすべて行うことは難しい⁽²⁰⁾。その一方で、近年の計算機の発展から数値的な手法による緩和時間計算が行われるようになってきている。数値シミュレーションによる緩和時間の計算手法は非調和格子動力学(Anharmonic Lattice Dynamics, ALD)法と分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法の2つに大別される。

ALD 法はフェルミの黄金律により、フォノンのモードごとの遷移確率を求める手法である。この手法により、これまで、アルゴン⁽²¹⁾やシリコン⁽²²⁾⁻⁽²⁵⁾を始めとし、ハーフホイスラー⁽²⁶⁾、鉛テルライド⁽²⁷⁾等の材料の緩和時間の計算が行われてきた。ALD 法の長所は計算誤差が存在せず、決められた条件下では必ず同じ値を得られる点である。一方で高次の非調和性を無視することに起因して温度依存性が近似的に扱われてしまうこと、合金や欠陥などを含む不均一な系、環境効果を考慮した系への拡張が困難なこと、計算手順が複雑であり任意性が生まれてしまうことが短所として挙げられる。

MD 法による熱伝導計算はこれまで、揺動散逸定理に基づいた Green-Kubo 法⁽²⁸⁾⁻⁽³⁰⁾か、系に温度勾配を課す直接法⁽²⁹⁾⁻⁽³¹⁾を用いたものがほとんどであり、フォノン輸送の描像からの解析は行われて来なかった。しかし、2004 年のアルゴン⁽³²⁾のフォノンの緩和時間計算を皮切りに、カーボンナノチューブ⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾、シリコン⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾、ハーフホイスラー⁽²⁶⁾等、近年になって数多くの系で報告が為されるようになってきている。また、ALD 法と MD 法の緩和時間の計算結果の比較も行われており、良い一致を示している⁽²⁶⁾。MD 法は ALD 法に比べて拡張性が高いことや理論が容易であることが長所である。しかしその一方で計算機的な制

約で現実の物質に比べて原子数が少ない系しか扱えないため統計誤差が大きいという欠点を持つ。

上述のようにフォノンの緩和時間に関する研究は近年増え始めており，その知見を元に熱伝導率のサイズ効果の検証が行われる^{(38)~(40)}など，この分野の更なる発展が期待される．その中でも MD シミュレーションに基づいた手法はシリコン結晶のフォノン緩和時間を計算する上でも有用であり，これまでに熱伝導への各フォノンモードの寄与が議論されているが，特定の対称性を満たす波数群（対称線）に関する解析に留まっており⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾，ブリルアンゾーン全体を考慮した計算例は未だにない．また，MD シミュレーションに基づくフォノンの緩和時間の計算手法は複数あるが，手法間の整合性の検証は行われていないのが現状である．

また，これまで行われた緩和時間計算のほとんどは純粋な結晶を対象としたものであり，合金や界面等を持つ構造でのフォノンの振る舞いについての研究はあまり行われていない．その中でも，合金や不純物などを含んだ不均一結晶系については Green-Kubo 法⁽²⁶⁾⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾や直接法⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾を用いた MD シミュレーションによって熱伝導率を求める試みはなされているものの，フォノンの振る舞いに関しては理論計算⁽⁴⁵⁾に基づく近似的な影響を取り入れる研究⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾のみ行われており，十分な解析はされていない．

1.5 研究の目的

1.3節と1.4節で述べたように，熱電変換素子を中心としたナノ構造化が進むデバイスにとってフォノンの振る舞いを知ることは性能の予測・最適化に向けて重要な知見である．

そこで本研究では分子動力学法を用いて，シリコン結晶のフォノンの緩和時間や平均自由行程，熱伝導率等を求める．シリコン結晶系での分子動力学法を用いたフォノン輸送解析は過去に行われているが，これまで行われていなかった波数空間全域に渡るモード解析や手法間の比較を中心に考察する．一方で合金系のフォノン輸送解析はこれまでほとんど行われていないことから，本研究ではシリコン結晶で確立した手法をシリコンゲルマニウム合金結晶の系へ応用し，そのフォノン輸送特性を求める．合金系でのフォノンの緩和時間，平均自由行程を計算することで，それによってナノ構造のサイズと熱伝導率の関係への合金化による影響を得る．

2 シミュレーション手法

2.1 シミュレーション概要

フォノンの輸送物性及びフォノン気体モデルに基づいた熱伝導率はMD法で得られる原子の位相空間における軌跡から計算できる．フォノン気体モデルに基づく熱伝導率 κ は，緩和時間近似を用いると式(1.19)にあるようにフォノンの物性によって表すことができる．さらに，等方的な材料の場合，フォノンの比熱 c ，群速度 v ，緩和時間 τ (又は平均自由行程 Λ)の積を波数 k と分枝 s ごとに足し合わせることで

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_{k,s} c_{ks} v_{ks}^2 \tau_{ks} = \frac{1}{3} \sum_{k,s} c_{ks} |v_{ks}| \Lambda_{ks} \quad (2.1)$$

となる．MD法で取り扱う古典極限(高温)においては，フォノンモードあたりの比熱 c はモードに依らず一定となり，ボルツマン定数 k_B と系の体積 V を用いて $c=k_B/V$ と表せる．また，群速度 v は調和ポテンシャル近似に基づく格子動力学(Lattice Dynamics, LD)法により得られるフォノン分散関係を数値微分することで計算できる．緩和時間 τ の計算は，原子間ポテンシャルの摂動に基づいて非調和効果を取り入れたALD法によって行うのが一般的であるが⁽²¹⁾⁻⁽²⁵⁾，近年の分子の位相空間情報にモード解析を適用した手法の発展によって，MD法により求めることができるようになって来ている⁽²⁶⁾⁽³²⁾⁻⁽³⁷⁾．本研究では，その中からNormal Mode Projection(NMP)を用いた方法⁽³²⁾⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾⁽⁴⁸⁾とSpectral Energy Density (SED)を用いた方法⁽²⁶⁾⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾を用いる．前者の方法ではLD法により導出した固有ベクトル e と，MD法で計算した原子の平衡位置からの変位 u と速度 u' から τ を求める．一方，後者の方法ではMD法で計算した u' のみを用いて τ を計算することができる．フローチャートをFig. 2-1に示す．

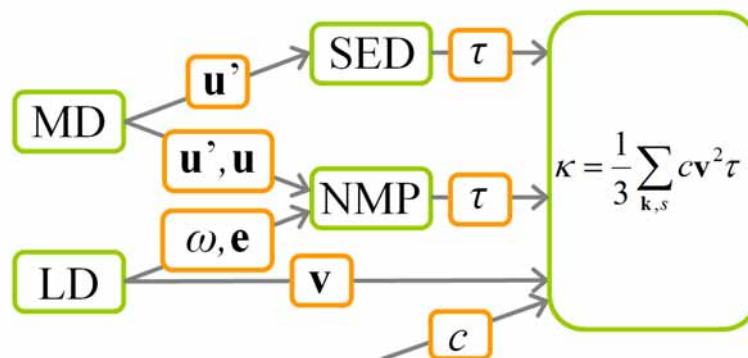


Fig. 2-1 Flow chart of the phonon transport analysis.

2.2 結晶の構造とユニットセル

結晶とは周期的に原子が並んだ構造を持った固体のことであり，その周期構造によって面心立方格子(Face Centered Cubic, FCC)や体心立方格子(Body Centered Cubic, BCC)など，様々な結晶構造に分類される．本研究で取り扱うシリコンやゲルマニウムはいずれもダイヤモンド型と言われる結晶構造をしている．ダイヤモンド構造のコンベンショナルセル (conventional cell) を Fig. 2-2 に示す．このセル内には原子は8個含まれている．

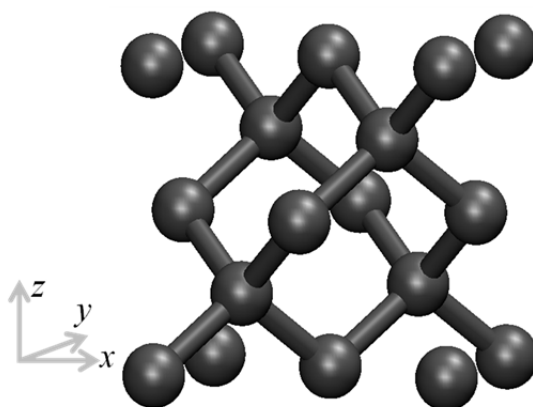


Fig. 2-2 A conventional unit cell of silicon crystal.

ここでコンベンショナルセルとは，直交的な基本並進ベクトルにしたがう並進操作によって周期構造を表すことができるユニットセルのことを表す．すなわち，直方体で表すことができるユニットセルの中で最小のものである．ただし，コンベンショナルセルは必ずしも周期構造を表す最小単位というわけではない．周期構造を表す最小単位のユニットセルは一般にプリミティブセル(primitive cell)と呼ばれる．

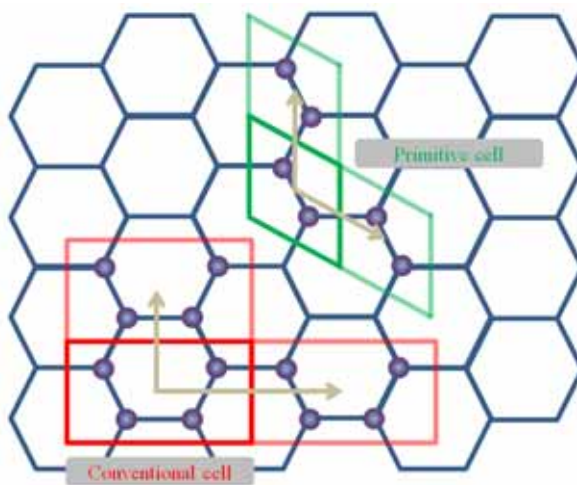


Fig. 2-3 Conventional cell (red) and Primitive cell (green) of graphene.

例としてグラフェンの場合を Fig. 2-3 に挙げる．図中の赤で囲まれたセルがコンベンショナルセル，緑で囲まれたセルがプリミティブセルである．このように，コンベンショナルセル中には原子が4つ入っている一方でプリミティブセルの中には原子は2つ入っており，後者がユニットセルとして最小単位であることがわかる．しかし，コンベンショナルセルは直交的な並進操作によって結晶構造を表せることから，プリミティブセルに比べて扱いやすいという利点がある．

例に挙げたグラフェンと同様に，シリコンなどのダイヤモンド構造もプリミティブセル内の原子は2つである．なお，ダイヤモンド構造の並進対称性は FCC 構造と等しく，FCC 構造のプリミティブセル内に原子が2個入ったものと同様である．

2.3 分子動力学法

本研究では MD 法を用いて原子の変位 \mathbf{u} と原子の速度 \mathbf{u}' の時間発展を計算することで，フォノンの緩和時間 τ を導出する．緩和時間の導出手法に関しては 2.5 節で詳細を記し，本節では MD 法の計算条件について述べる．

MD 法は原子間相互作用をポテンシャル関数で表し，それによる原子間力をニュートン方程式で解く古典力学的なシミュレーション方法である．そのため，原子間の相互作用を表すポテンシャル関数を用意することになる．シリコンのポテンシャルは Tersoff ポテンシャル⁽⁴⁹⁾ や Environment dependent ポテンシャル⁽⁵⁰⁾ などがあるが，シリコンの物性を良く表すことで知られており，熱伝導のシミュレーションで最もよく使用されている Stillinger Weber (SW) ポテンシャル⁽⁵¹⁾ を本研究では用いた．SW ポテンシャルは式(2.2)に示す二体の項と式(2.3)に示す三体の項から成り立つ．また，ここで用いたポテンシャルのパラメータ⁽⁵¹⁾ を Table 2-1 に示す．

$$\phi_2(r_{ij}) = A_{ij}\varepsilon_{ij} \left[B_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{p_{ij}} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{q_{ij}} \right] \exp\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}-a_{ij}\sigma_{ij}} \right) \quad (2.2)$$

$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda_{ij}\varepsilon_{ij} [\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_{0ijk}]^2 \exp\left(\frac{\gamma_{ij}\sigma_{ij}}{r_{ij}-a_{ij}\sigma_{ij}} \right) \exp\left(\frac{\gamma_{ik}\sigma_{ik}}{r_{ik}-a_{ik}\sigma_{ik}} \right) \quad (2.3)$$

Table 2-1 Stillinger Weber potential parameters⁽⁵¹⁾.

ε [eV]	σ [Å]	A	λ	γ	$\cos\theta_0$	A	B	p	q
2.1683	2.0951	1.80	21.0	1.20	-0.3333333	7.049556277	0.6022245584	4	0

また，SW ポテンシャルにはゲルマニウムのパラメータ⁽⁵²⁾ やシリコンゲルマニウム間のパラメータ⁽⁵³⁾ もあるが，本研究では格子定数や原子の平衡位置座標に関わる煩雑さを避けるため，ポテンシャルパラメータにはすべてシリコンの値を用いた．シリコンとゲルマニウムのポテンシャルパラメータはほとんど変わらない⁽⁵¹⁾⁻⁽⁵³⁾ こと，また，シリコンゲ

ルマニウム合金において、原子のポテンシャルパラメーターの差よりも質量の差の方が熱伝導現象に与える影響に関して支配的である⁽⁴⁴⁾⁽⁵³⁾ことから、この近似は妥当なものである。

次に、本研究で用いた分子動力学法の計算条件について述べる。時刻みは1ステップ0.5 fsとし、運動方程式はベルレ法によって積分した。境界条件には周期境界を適用し、5 ps 温度制御をして定温状態にした後にミクロカノニカルアンサンブル下で6,553,600ステップのシミュレーションを行った。なお、いずれの系の場合も、温度依存性を考察する際以外は温度は300 Kである。計算する物性に対する計算セルの大きさの影響を考察するため、シリコン結晶のコンベンショナルセル (Fig. 2-2) を x, y, z 各方向に4つ ($n_u=4$) 配置した原子512個から成る系、6つ ($n_u=6$) 配置した原子1728個から成る系、8つ ($n_u=8$) 配置した原子4096個から成る系の3つを用いた。シリコンゲルマニウム合金の系においては x, y, z 各方向に4つ ($n_u=4$) 配置した原子512個から成る系でシミュレーションを行った。また、緩和時間 τ の計算は熱揺らぎの影響によりノイズが比較的大きいことから、各ケースに対して初期条件の異なるシミュレーションを30回を行い、アンサンブル平均値を求めた。

2.4 格子動力学法

群速度 v を求めるために LD 法を用いてフォノン分散関係を計算する。また、NMP を用いて緩和時間 τ を求める際に用いる角周波数 ω と偏向ベクトル e もここで求める。LD 法は原子間に働く力を調和的なポテンシャルで表し、運動方程式を解くことで格子振動を解析する手法である。LD 法の概略図を Fig. 2-4 に示す。

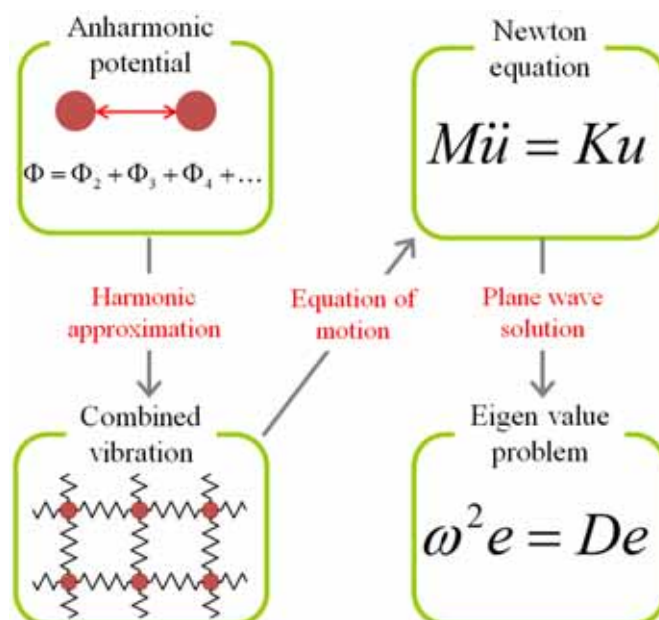


Fig. 2-4 Flow chart of the lattice dynamics method.

以下に LD 法の具体的な手順を記す。現実の結晶中の原子間ポテンシャルを Taylor 展開した時、非調和すなわち平衡位置からの変位に対して 3 乗またはそれ以上にエネルギーが比例する効果が存在するが、解析的にこれを解くことは困難である。一方で、LD 法では 2 次までの効果のみを考慮することにより、バネマス系として扱い運動方程式を構築する。結晶の並進対称性を考慮すると 1 つのプリミティブセル内の原子のみを対象として運動方程式を構築すれば十分である。プリミティブセル内の質量が m である原子 b が α 方向に受ける力は、プリミティブセル a' の原子 b' が α' 方向に動くことによる力の総和であることから、 u を原子の変位、 t を時間、 Φ を原子間力定数(バネ定数)とすることで、運動方程式は

$$m_b \frac{d^2 u_b^\alpha}{dt^2} = - \sum_{a',b',\beta} \Phi_{b,a'b'}^{\alpha,\alpha'} u_{a'b'}^{\alpha'} \quad (2.4)$$

となる。この時、総和は原子間ポテンシャルを構成する全ペアに関して行う。結晶中の基準振動を考える場合、変位 u の解は次の式のような平面波解となる。

$$u_{ab}^\alpha = \frac{1}{\sqrt{m_b}} \varepsilon_b^\alpha \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ab} - \omega t)] \quad (2.5)$$

なお、ここで ε はプリミティブセル内の基準振動の偏向ベクトルの成分を、 \mathbf{r} は原子の平衡位置座標ベクトルを、 \mathbf{k} は波数ベクトルを、 ω は角振動数をそれぞれ表す。式(2.5)を式(2.4)に代入することで、式(2.6)を得る。

$$\omega^2 \varepsilon_b^\alpha = \sum_{a',b',\alpha'} \frac{1}{\sqrt{m_b m_{b'}}} \Phi_{b,a'b'}^{\alpha,\alpha'} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{a'b'} - \mathbf{r}_{b'})] \varepsilon_{b'}^{\alpha'} \equiv \sum_{b',\alpha'} D_{ab'}^{\alpha,b'}(\mathbf{k}) \varepsilon_{b'}^{\alpha'} \quad (2.6)$$

したがって、プリミティブセル内の全原子の全方向に関する運動方程式は、式(2.6)を行列表記した方程式[式(2.7)]の固有値問題に帰結する。

$$\omega^2 \mathbf{e} = \mathbf{D} \mathbf{e} \quad (2.7)$$

ただし、 \mathbf{D} はダイナミカルマトリクス、 \mathbf{e} は偏向ベクトルである。ダイナミカルマトリクス \mathbf{D} は式(2.6)にある D の定義の要素を用いて構築できる。また、偏向ベクトル \mathbf{e} は ε を要素とするベクトルである。このようにして得たダイナミカルマトリクス \mathbf{D} の固有値問題を解くことで、固有値である角周波数 ω と固有ベクトルである偏向ベクトル \mathbf{e} を得ることができる。

本研究のシリコンの LD 計算には、SW ポテンシャルを基底状態の平衡原子位置からの変位に関して Taylor 展開し、高次の項を無視することで得た調和ポテンシャルを用いる。シリコンは基本単位胞に原子を 2 つ、また空間自由度を 3 つ有することにより、1 つの \mathbf{k} あたり 6 つの分枝 s を有する。

2.5 フォノンの緩和時間の計算手法

フォノンの緩和時間は物質の熱伝導特性を表す点で重要なパラメータである。その理由には、1)MD 法に比べて大規模な系のフォノン輸送を扱えるボルツマン輸送方程式において緩和時間は衝突項を表現することができ必要不可欠であり、2)緩和時間と群速度との積である平均自由行程はナノ構造におけるサイズ効果を検証する上で有用である、等といったこ

とが挙げられる．しかし，緩和時間はフォノンの輸送特性の理解にとって重要である一方で，比熱や群速度と異なり，その導出は容易なものではない．本節では MD 法を用いた緩和時間の導出法である NMP⁽³²⁾⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾⁽⁴⁸⁾ と SED⁽²⁶⁾⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾ についての解説をする．これらはいずれも非調和的なポテンシャルによって構成される結晶構造においてフォノンのエネルギー(フォノンの数)の平衡位置からのずれは指数関数的に減衰していくという仮定を元に行っている⁽³⁴⁾⁽⁴⁸⁾．しかし，理論の基礎は同様である一方で，その具体的な手法は大きく異なる．

2.5.1 Normal Mode Projection

固体の振動は基底である基準モードに分解が可能である．NMPを用いた方法では，MD法で計算した原子の変位 \mathbf{u} と速度 \mathbf{u}' の時間発展と，LD法で計算した角周波数 ω と偏向ベクトル \mathbf{e} を用いて緩和時間 τ を求める．MD法における固体のシミュレーションでは，原子は決められたポテンシャル関数による力を受けて振動をするが，それらを基準振動，すなわちフォノンの固有モードごとに分解し，それぞれの τ を計算する．具体的な手順は，1)MD法で計算した \mathbf{u} と \mathbf{u}' を，LD法により導出した \mathbf{e} を基に波数 \mathbf{k} と分枝 s の固有モードに投影することで式(2.6) (2.7)に示す q q' を求め 2)LD法で求めた ω を用いて各モードのエネルギー E_{NMP} を式(2.8)のように計算し，3)その時間変化の自己相関関数を指数関数でフィッティングすることで τ を求める．なお，MD法によって得た変位と速度には50ステップ(25 fs)おきの情報を用いた．これはシリコンの最大周波数は20 THzであるから，それ以上に細かく時間幅をとってもさらに高い周波数についての情報を得ることにしかならないからである．この条件は次節のSEDに関して同様に適用した．

$$q(\mathbf{k}, s) = \sum_{a,b}^{N,n} \sqrt{\frac{m_b}{N}} \mathbf{u}(a, b) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, s, b) \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(a, b)] \quad (2.8)$$

$$q'(\mathbf{k}, s) = \sum_{a,b}^{N,n} \sqrt{\frac{m_b}{N}} \mathbf{u}'(a, b) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, s, b) \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(a, b)] \quad (2.9)$$

$$E_{NMP}(\mathbf{k}, s) = \frac{\omega^2(\mathbf{k}, s) q^*(\mathbf{k}, s) q(\mathbf{k}, s)}{2} + \frac{q'^*(\mathbf{k}, s) q'(\mathbf{k}, s)}{2} \quad (2.10)$$

以上の操作をブリルアンゾーン内の全ての波数 \mathbf{k} と分枝 s に対して行うことで，全てのフォノンの τ を計算することができる．なお，式(2.8)と(2.9)中の \mathbf{r} ， m ， N ， n はそれぞれ，原子の平衡位置座標，質量，単位胞の数，単位胞内の原子数を表す．

2.5.2 Spectral Energy Density

SEDを用いることで，MD法で計算した原子の速度 \mathbf{u}' から緩和時間 τ を求めることができる⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾．この手法では，式(2.10)のようにMD法で計算した \mathbf{u}' を時間方向に離散フーリエ変換して格子振動の周波数成分を求め，各成分を2乗することでエネルギースペクトル，すなわ

ちSEDを計算する．

$$E_{SED}(\omega) = \left| \int \mathbf{u}'(\mathbf{t}) e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (2.11)$$

Figure 2-5(a)の一例のように，SEDは広い周波数の範囲でフォノンのモード数に相当する多くのピークを有する．これらのピークをFig. 2-5(b)のように1つずつローレンツ関数[式(2.11)]でフィッティングすることで τ の周波数依存性が求められる．

$$\frac{1}{\pi} \frac{\zeta}{(\omega - \omega_0)^2 + \zeta^2} \quad (2.12)$$

ここで，フィッティングしたローレンツ関数の半値幅の逆数が τ に相当する．空間に対してフーリエ変換することで波数 k ごとに分解することも可能であるが⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾，本研究では簡単のため時間方向のフーリエ変換のみを行った．

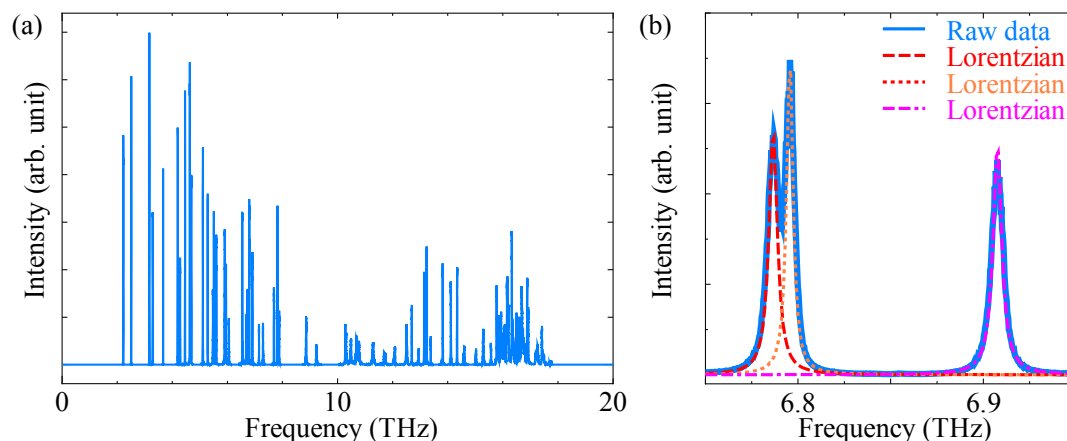


Fig. 2-5 Spectral energy density (SED) of silicon crystal at 300 K. (a) A typical SED in the entire frequency regime. (b) A blow-up of SED fitted by multiple Lorentz functions.

2.6 Green-Kubo 法

Green-Kubo 法は MD 法を用いて熱伝導率を計算する手法である．温度勾配をかけて非平衡的な系を作る直接法とは異なり，平衡状態にある系の熱伝導率を求めることができる．また，一般に周期境界条件を課した系に用いる．本研究では式(2.1)に示すフォノンガスモデルに基づく熱伝導率を主要なものとして扱うが，比較のためにこの Green-Kubo 法を一部の条件に対して用いて熱伝導率を求める．

以下に Green-Kubo 法を用いた熱伝導率の算出方法を示す．この手法ではまず，平衡状態の中で揺らぎとして存在する熱流を得る必要がある．熱流ベクトル J の定義を式(2.13)に示す．

$$\mathbf{J} = \frac{1}{V} \left[\sum_a e_a \mathbf{v}_a + \frac{1}{2} \sum_{a < a'} \mathbf{f}_{aa'} \cdot (\mathbf{v}_a + \mathbf{v}_{a'}) \mathbf{r}_{aa'} \right] \quad (2.13)$$

ここで、 V は系の体積、 a は原子の番号、 e は原子の力学的エネルギー、 \mathbf{f} は原子間に働く力ベクトル、 \mathbf{v} は原子の速度ベクトル、 \mathbf{r} は原子間の位置ベクトルである。以上の式(2.12)の時間発展を MD 法によって求め、式(2.14)に示すように自己相関関数を取りそれを積分することで熱伝導率を得ることが出来る。

$$\kappa = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^\infty P(t) dt \quad (2.14)$$

なお、自己相関関数 P の具体的な操作を以下の式(2.15)に示す。

$$P(t) = \frac{1}{T} \int_0^T \mathbf{J}(t + \tau) \cdot \mathbf{J}(\tau) d\tau \quad (2.15)$$

具体的な計算条件を述べる。まず、熱流の出力間隔はシリコンの最大周波数 20THz に対して十分に細かくするため、5 ステップ(2.5 fs)おきにした。計算時間は緩和時間の計算と同様に 6,553,600 ステップ(約 3 ns)とし、自己相関関数を求める全体の計算時間 T はその 1/2 (約 1.5 ns)とした。また、式(2.14)では相関関数を無限の時間まで積分しているが、実際には有限の時間の情報しかないことから、積分する範囲を決めなければならない。この積分範囲については次章 3.6 節で述べる。

3 結果と考察：シリコン結晶

3.1 Normal Mode Projection を用いたモード依存性を含めた緩和時間

本節では NMP によって求めた緩和時間について述べる．シリコンの単位胞を xyz 方向に 4 つ ($n_u=4$) , 6 つ ($n_u=6$) , 8 つ ($n_u=8$) 配置した系の緩和時間の周波数依存性をそれぞれ Fig. 3-1 , Fig. 3-2 , Fig. 3-3 に示す．各図において, (a)は逆数プロット, (b)は両対数プロットである．

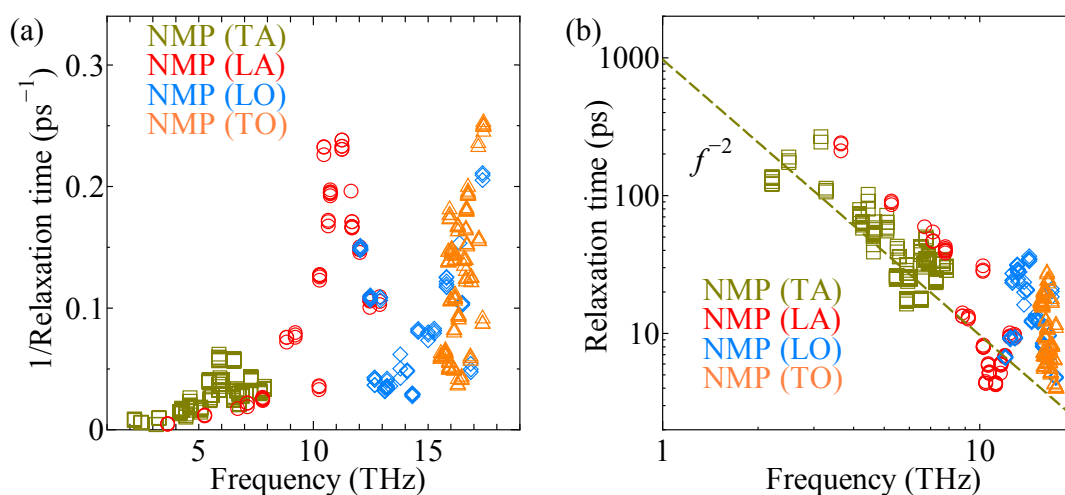


Fig. 3-1 Frequency dependent phonon relaxation time in each branch obtained by NMP in (a) inverse scale and (b) log scale. The size of the system is $n_u=4$.

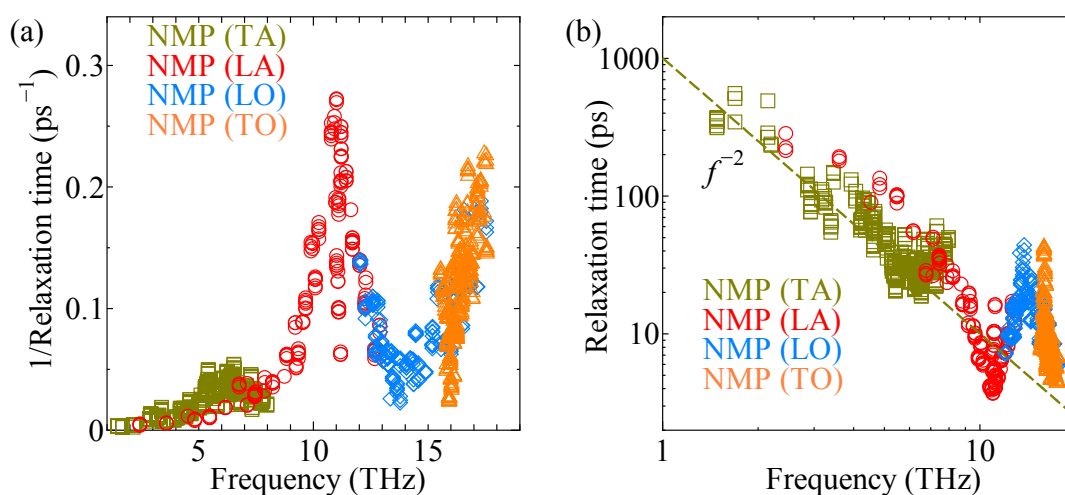


Fig. 3-2 Frequency dependent phonon relaxation time in each branch obtained by NMP in (a) inverse scale and (b) log scale. The size of the system is $n_u=6$.

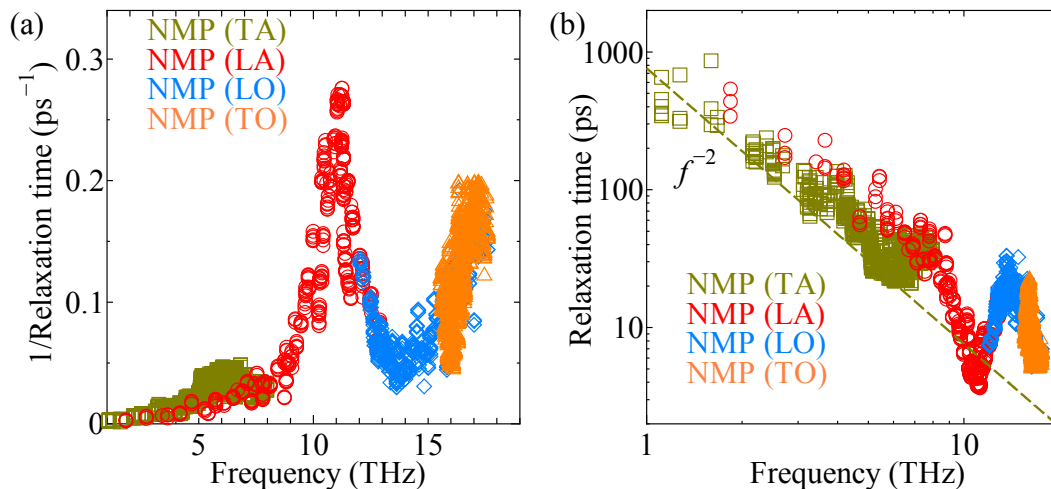


Fig. 3-3 Frequency dependent phonon relaxation time in each branch obtained by NMP in (a) inverse scale and (b) log scale. The size of the system is $n_u=8$.

Figure 3-1 に見られるように，フォノン緩和時間の周波数依存性は，異なるフォノン分岐のデータから構成されるにも関わらず，比較的連続的な分布を示す．低周波数領域の TA 分岐の τ を Klemens の理論的予測⁽¹⁶⁾に基づいて周波数 f の-2 乗でフィッティングした結果，図中の直線で示すように概ね一致した．一方，高周波数領域では， $f=10$ THz 以上で変曲を伴う比較的複雑な分布を有することを確認した．

また，図中の TA は Transverse Acoustic (横波音響)分岐，LA は Longitudinal Acoustic (縦波音響)分岐，LO は Longitudinal Optical (縦波光学)分岐，TO は Transverse Optical (横波光学)分岐を表す．これらに着目すると，それぞれの分岐，特に音響分岐と光学分岐では周波数依存性に大きな違いがあることがわかる．

3.2 Normal Mode Projection と Spectral Energy Density の比較

2.5 節にあるように，NMP と SED を用いた 2 つの方法はともに特定のフォノンモードに属する物理量の緩和を計算する方法であるが，対象とする物理量が異なる．具体的には，NMP を用いた方法が速度と変位のエネルギー，すなわち運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和を取り扱うのに対して，SED を用いた方法は速度，つまり運動エネルギーのみを扱う．極低温などの原子間相互作用が調和的と見なせる場合は運動エネルギーとポテンシャルエネルギーにエネルギーが等分配されるが，その他の温度領域では原子間ポテンシャルの非調和性が無視できないことから，両者への等分配は自明ではなく NMP と SED を用いた緩和時間計算の結果が一致するとは限らない．NMP 又は SED を用いて緩和時間 τ を計算した例は過去にいくつかあるが^{(26) (32)-(37) (48)}，2 つの手法を比較した例はない．

上述の考察を基に、本研究では2つの方法の比較を行った。NMPとSEDを用いてシリコンの単位胞を xyz 方向に4つ($n_u=4$)、6つ($n_u=6$)、8つ($n_u=8$)配置した系の緩和時間の周波数依存性をFig. 3-4、Fig. 3-5、Fig. 3-6に示す。各図において、Fig. 3-1、Fig. 3-2、Fig. 3-3と同様に、(a)は逆数プロット、(b)は両対数プロットである。

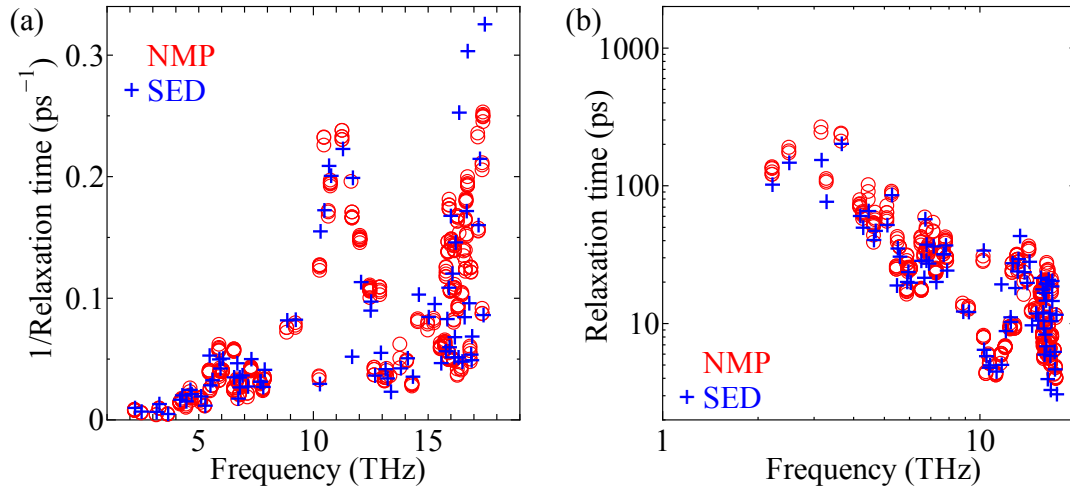


Fig. 3-4 Comparison of frequency dependent phonon relaxation time obtained by SED and NMP in (a) inverse scale and (b) log scale. The size of the system is $n_u=4$.

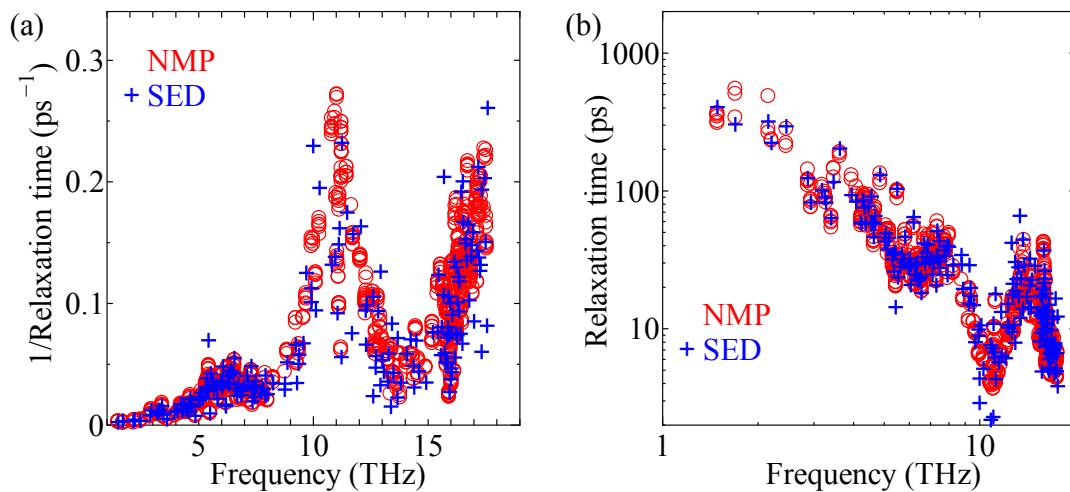


Fig. 3-5 Comparison of frequency dependent phonon relaxation time obtained by SED and NMP in (a) inverse scale and (b) log scale. The size of the system is $n_u=6$.

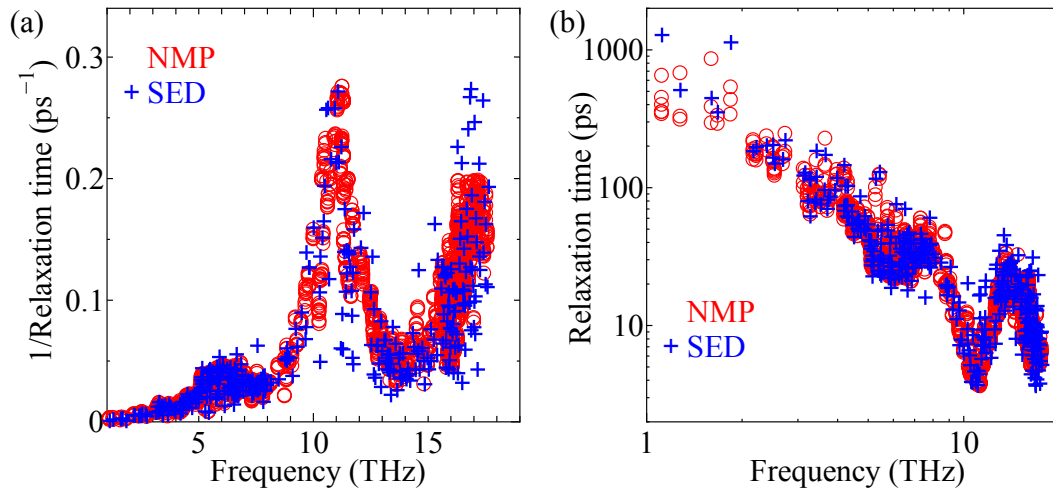


Fig. 3-6 Comparison of frequency dependent phonon relaxation time obtained by SED and NMP in (a) inverse scale and (b) log scale. The size of the system is $n_u=8$.

これらの結果から，SED と NMP によって得られた τ は全周波数領域において良く一致することが明らかになった．このことから，運動エネルギーとポテンシャルエネルギーは 300 K において等分配されており，300 K よりも非調和性の弱い温度領域である 0~300 K においては本論文で示したものと同様に NMP と SED は一致すると考える．高周波領域では NMP と SED の値のずれが比較的大きい箇所があるが，Fig. 2-5(a)からわかるように SED のピークが高周波領域では密集しているため，フィッティングの際のピークの分解が困難であることが原因である．

3.3 Lattice Dynamics 法によるフォノン分散関係と群速度の計算

LD 法によって分散関係を計算することでフォノン分散関係の微分値である群速度 \mathbf{v} を得た．シリコンのような 3 次元構造をした結晶の場合，1 つの波数 \mathbf{k} あたり xyz の 3 つの方向の $\mathbf{v}=(v_x, v_y, v_z)$ が存在する．しかし，対称性を考慮すると 1 つの方向の群速度成分の計算から全方向の \mathbf{v} が得られる．

Figure 3-7 に Brillouin ゾーン内の x 方向のフォノン分散関係と v_x の計算結果の一例を示す．(a)は対称線 $\mathbf{k}=(0,0,0) \sim (1,0,0)$ ，(b)は対称線 $\mathbf{k}=(0,0.5,0) \sim (1,0.5,0)$ ，(c)は対称線 $\mathbf{k}=(0,0.5,0.5) \sim (1,0.5,0.5)$ に沿ったフォノン分散関係と v_x である．これらの比較からフォノン分散関係と群速度は選択する対称線によって波数依存性が大きく異なることがわかる．このことから，特定のフォノン（対称性や波数）群の輸送物性に基づいて全体の熱伝導率を見積もる手法⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾の限界が見て取れる．従って本研究では，Brillouin ゾーン内の全ての \mathbf{k} における \mathbf{v} を計算した．なお，Fig. 3-7 に示すフォノン分散関係と群速度は連続的な波数 \mathbf{k}

に関するものを示しているが，MD法の系のサイズは有限であることから，実際には取り得る k は離散的になる．

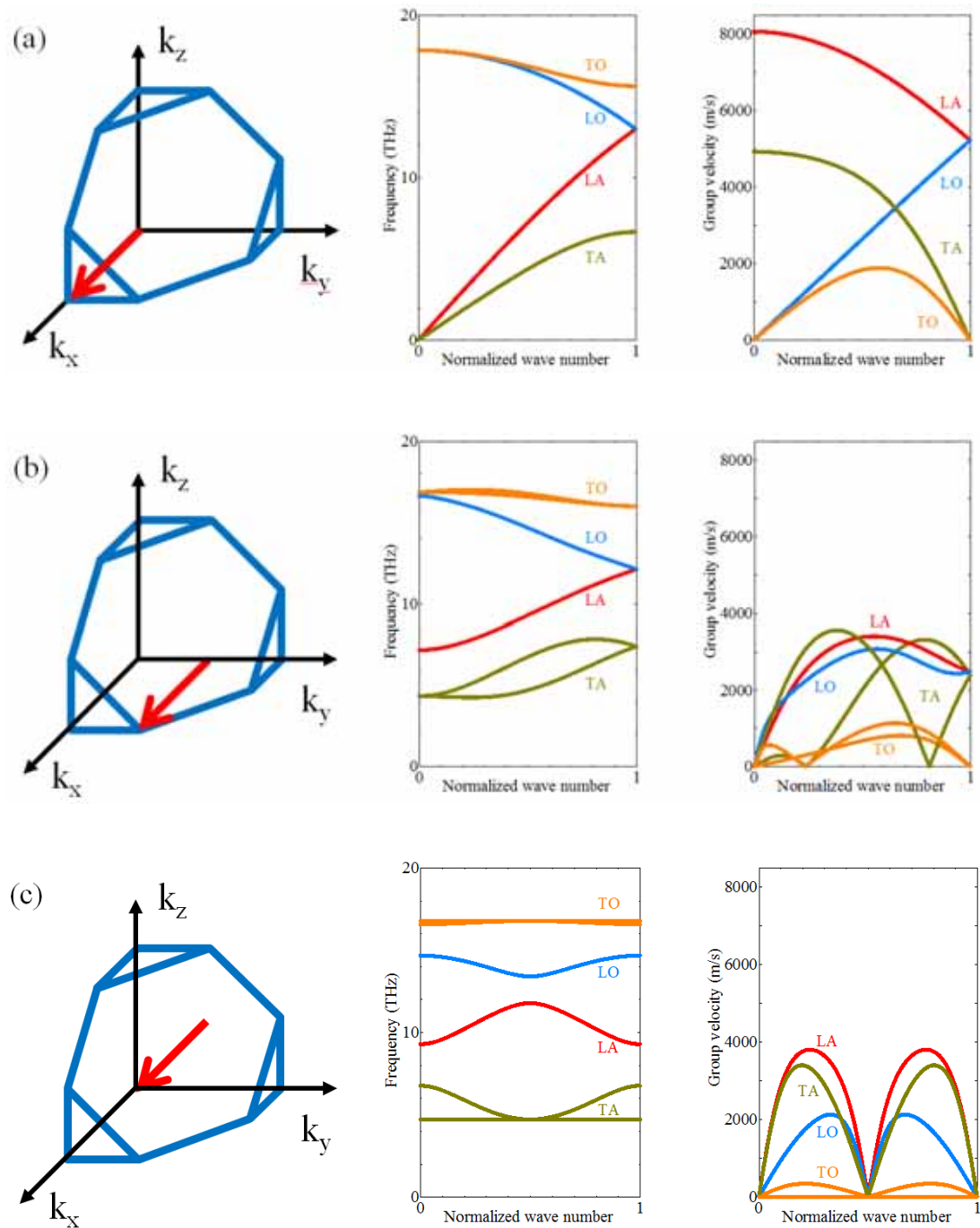


Fig. 3-7 Illustrations of the Brillouin zone, phonon dispersion and group velocity, $(k_x, k_y, k_z) =$ (a) $(0,0,0) \sim (1,0,0)$, (b) $(0,0.5,0) \sim (1,0.5,0)$ and (c) $(0,0.5,0.5) \sim (1,0.5,0.5)$.

3.4 フォノン気体モデルに基づく熱伝導率

式(2.1)に従い, 比熱 c , 緩和時間 τ , 群速度 \mathbf{v} から熱伝導率 κ を求めた. c はボルツマン定数 k_B と体積 V を用いて $c=k_B/V$, \mathbf{v} は 3.3 節で求めたものを, τ は 3.1 節で NMP を用いた手法により計算したものをそれぞれ用いた. ただし, \mathbf{v} は xyz 方向それぞれの勾配を持つため, [100]や[111]等の面方位によって大きさが異なる. 本研究では \mathbf{v} に関しては, $|\mathbf{v}|^2=v_x^2+v_y^2+v_z^2$ のように絶対値用いた. これらの c, τ, \mathbf{v} により計算した κ の結果を表 2 に示す. 本研究ではバルク結晶を再現するために周期境界条件を課しているが, 計算セルの大きさによって存在し得る波数 \mathbf{k} が限定されるため, κ の計算セルサイズへの依存性を検証する必要がある⁽¹⁶⁾. 計算の結果, Table 3-1 に示すように本研究で取り扱ったパラメータ領域では熱伝導率のサイズ依存性は殆ど見られなかった. これは, \mathbf{k} の数, すなわち状態の数の増分と体積 V の増分によるモードあたりの c の減少が釣り合ったからであると考えられる. なお, 熱伝導率の値は $330 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度となったが, SW ポテンシャルから求められる熱伝導率は, ポテンシャル関数の不完全性により実験値よりも大きくなることが知られている⁽²²⁾. なお, Green-Kubo 法との比較については次節で行う.

熱伝導率 κ への分枝 s ごとの寄与は平均すると TA が 56.4%, LA が 34.7%, LO が 8.1%, TO が 0.8% となった. ただし, TA, TO は横波であり, それぞれ 2 つの分岐 s を有するので κ の大きさを比較する場合, LA, LO とそのまま比較することはできない. この分岐の縮退を考慮した場合, TA 分岐 1 つあたりの熱伝導率への寄与は 28.2% となり, LA 分岐 (34.7%) が最も κ に寄与していることがわかる. 本結果は, NMP を用いてシリコン結晶 (SW ポテンシャル) のフォノン緩和時間計算を行った先行研究⁽¹⁶⁾で得られた各分岐の熱伝導率への寄与 (TA 分岐が 34%, LA 分岐が 56%) と大きく異なる. これは, 先行研究では特定の対称性を満たす波数群しか扱っておらず, 全ての波数を扱う本研究に比べて LA 分岐の寄与が過大に評価されたためと考えられる. Acoustic 分岐の寄与がこのように熱伝導に大きく寄与する一方, Optical 分岐は LO と TO を合わせても 10% に満たず, 熱伝導にほとんど寄与しないことがわかった.

Table 3-1 Thermal conductivity ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) of each mode for different simulation cell sizes.

	4 units	6 units	8 units
TA	180.1	189.6	184.2
LA	119.8	111.6	109.8
LO	27.8	26.3	25.5
TO	2.9	2.6	2.5
Total	330.5	330.1	322.2

ここで、平均自由行程に依存したフォノンの熱伝導率への寄与を明らかにするべく、累積熱伝導率(Cumulative thermal conductivity) κ_c ⁽¹³⁾⁽⁵⁵⁾を計算した。式(9)に表すように κ_c は平均自由行程 $\Lambda=0$ から $\Lambda=\Lambda_0$ までのフォノンの熱伝導率への寄与を累積したものである。

$$\kappa_c = \frac{1}{3} \int_0^{\Lambda_0} c |v| \Lambda d\Lambda \quad (3.1)$$

Figure 3-8 に本研究で計算したフォノンの比熱 c 、群速度 v 、緩和時間 τ 、平均自由行程 $\Lambda=|v|\tau$ を用いた κ_c を示す。この結果から、計算セルが大きくなるほど曲線が滑らかになることがわかる。これは、計算セルが大きいくほど存在できるフォノンモードの数が増えるためである。このように得た κ_c から、Fig. 3-9 のような長さスケール L のナノグレインから構成される結晶構造⁽⁴⁾におけるフォノン輸送への界面の影響を考察することができる。 Λ が L より十分小さい場合、Fig. 3-9(a)のようにグレイン内部のフォノンの輸送特性はフォノン散乱に支配され拡散的になり、界面の影響は比較的小さいと考えられる。一方、 Λ が L より十分大きい場合、Fig. 3-9(b)のようにフォノンはグレイン内部では散乱せず弾道的に輸送され、その結果正味の輸送特性は界面での散乱特性に大きく影響される。したがって、 κ_c の Λ への依存性を得ることで、例えば $L=0.1 \mu\text{m}$ の場合、 $50 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程の熱伝導能をもったフォノンは界面の影響を然程受けずに物質内を移動するが、残りの $280 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 分の熱伝導能を持ったフォノンは界面での散乱の影響を受けやすいことがわかる。ただし、より定量的な議論のためには、界面でのフォノンの散乱や透過についての情報が必要である。フォノンの界面透過関数を求める手法としては、グリーン関数法⁽⁵⁶⁾や wave packet 法⁽⁵⁷⁾などがあり、これらと本研究のフォノン輸送解析を組み合わせた手法の開発が今後の課題となる。

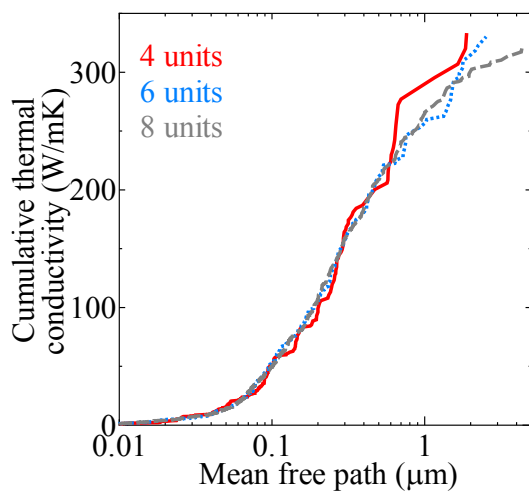


Fig. 3-8 Size dependence of cumulative thermal conductivity of silicon at 300 K with respect to the phonon mean free path calculated using normal mode projection (NMP).

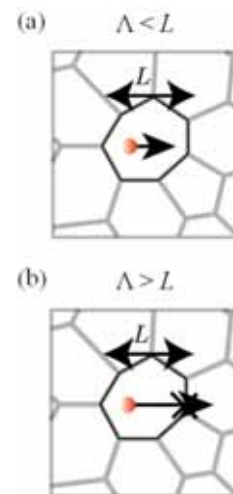


Fig. 3-9 Diagram of nanostructured materials with nanograin size (a) larger and (b) smaller than the phonon mean free path.

3.5 Green-Kubo 法による熱伝導率

3.5 節で求めたフォノン気体モデルに基づく熱伝導率はいくつかの仮定を用いることで Green-Kubo 法による熱伝導率と一致する⁽⁵⁸⁾。本節ではそれらの手法を用いて熱伝導率をそれぞれ求め、その一致を確認する。

Green-Kubo 法では式(2.14)に示す無限時間の積分が必要であるが、2.6 節で述べたように実際のシミュレーション上の制約から無限の時間をとることはできず、有限の積分範囲を決めなければならない。シミュレーションセルはシリコンの単位胞を $4 \times 4 \times 4 (n_u=4, 512 \text{ 個})$ 並べた系で行った、積分範囲を変えた時の自己相関関数[式(2.14)]の例を Fig. 3-10 に示す。なお、緩和時間の計算と同様、30 回のアンサンブル平均をとった。このように、積分範囲を短い 0.5 ns 以下の時は熱流束の自己相関の情報量が少ないので熱伝導率が過小に評価されてしまう。一方で、積分範囲が長い領域は自己相関に用いる熱流束の情報が少ないためその分ノイズが大きくなってしまいう可能性がある。そこで、本研究では 0.75 ns から 1.25 ns の情報を平均し、その値を熱伝導率とした。この結果、Green-Kubo による熱伝導率は 326 W/mK となり、フォノン気体モデルに基づく熱伝導率 331 W/mK と良く一致することがわかった。

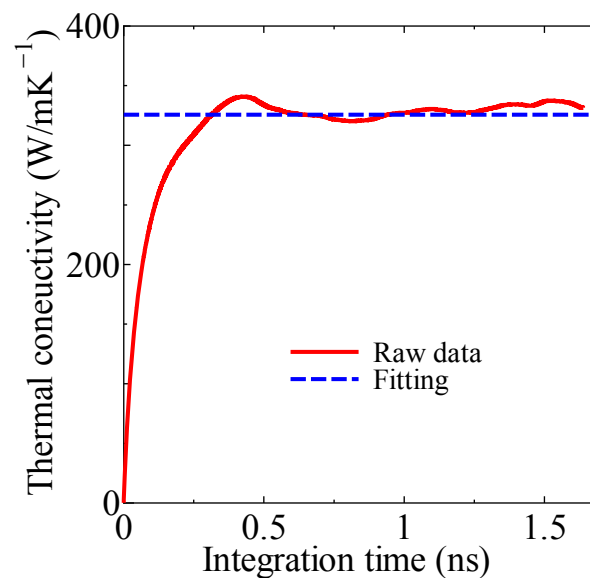


Fig. 3-10 The integration of heat current autocorrelation function.

3.6 熱伝導率の温度依存性

過去の理論計算⁽¹⁷⁾によると、フォノンの緩和時間 τ は温度の逆数に比例する。しかし、そういった理論計算は現実の物質を簡易的に捉えるために、高次の項の非調和性を無視して

いる．また，ALD 法による緩和時間の計算でも理論計算と同様に 4 次以上の非調和性を考慮しないことが一般的であり，温度の逆数に比例する．

そこで，分子動力学法によって 3.1 節と同様に NMP を用いた緩和時間計算を 300 K，500 K，700 K，900 K の温度で行い，比較した．シミュレーションセルは計算コストが低いことから $4 \times 4 \times 4 (n_u=4)$ の大きさとした．以下の Fig. 3-11 にその結果を示す．この結果から，高温になるに従って緩和時間が減少することが確認できた．

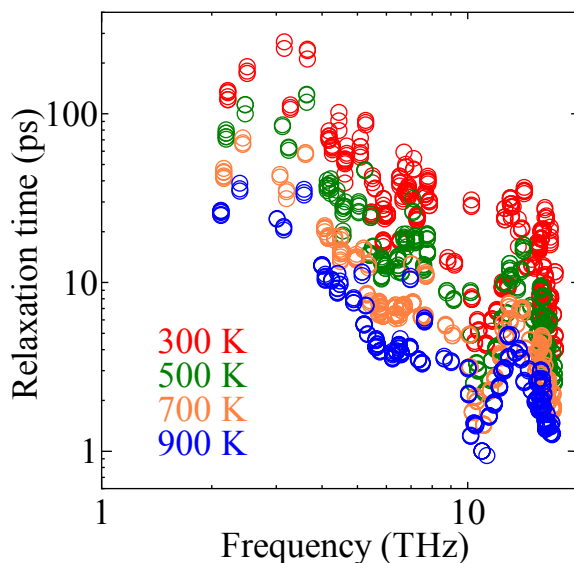


Fig. 3-11 Temperature dependence of the phonon relaxation time obtained by NMP in $n_u=4$ silicon crystal.

次に，Fig. 3.11 にある緩和時間を用いて，熱伝導率の温度依存性を求めた．群速度に関しては 3.4 節と同様に，温度依存性が小さいことから LD 法によって得たものをそのまま用いた．以下の Fig. 3-12 と Table 3-2 にその結果を示す．Figure 3-12 の図中の直線は $\kappa=CT^a$ によるフィッティング線である．いずれも $a=1.5$ から 1.6 となった．この結果は過去に行われた MD 法の結果と一致した⁽³⁶⁾．また，理論計算⁽¹⁷⁾ ($a=1$)とはいくらか異なる値であるが，この理由は高次の非調和性に由来するものと考えられる．また，温度が変わることでモードごとの熱伝導率への寄与の割合が変わることがなく，どのモードも同じ温度依存性を持つことがわかった．

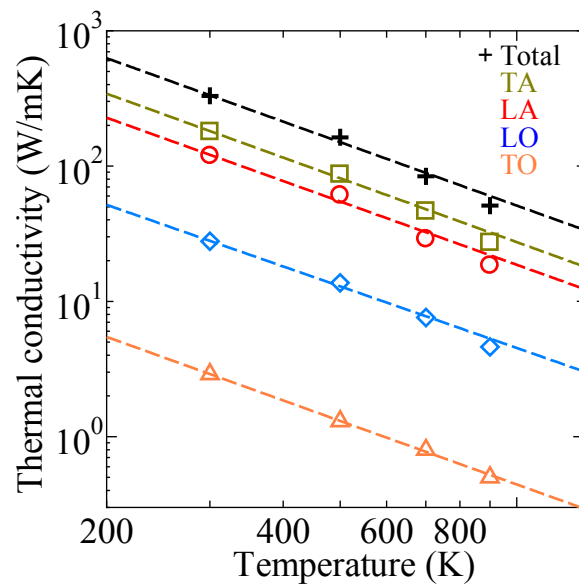


Fig. 3-12 Temperature dependence of the mode thermal conductivity obtained by NMP in $n_u=4$ silicon system.

Table 3-2 Temperature dependence of thermal conductivity ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) of each mode.

	300 K	500 K	700 K	900 K
TA	180.1	87.1	46.5	27.3
LA	119.8	61.1	29.0	18.5
LO	27.8	13.7	7.6	4.6
TO	2.9	1.3	0.8	0.5
Total	330.5	163.2	83.9	51.0

4 結果と考察：シリコンゲルマニウム合金系

4.1 合金とは

合金はシリコンゲルマニウムに限らず熱電変換素子にとって基本的な熱伝導低減の手段である。しかし、これまで合金化によるフォノンの緩和時間への影響は理論的な理解に留まっている。そこで本研究では3章で用いた算出法によって合金系における緩和時間を求めた。なお、実験的、シミュレーション的に合金系では異種原子の分布には偏りは存在せず、結晶構造を崩さないことが知られている⁽⁵⁹⁾。また、そういった系の場合、結晶構造内の異種原子の分布は熱伝導率に影響を与えず、合金の割合のみによって決定することが経験的には知られている⁽²⁶⁾。したがって、本研究ではシリコン結晶を基準にランダムに原子をゲルマニウムに様々な割合で置換し、1つの割合に対して1ケースのみ解析した。また、計算負荷を考慮して系は $4 \times 4 \times 4$ の大きさ(原子512個)とし、温度は300 Kで行った。

4.2 Spectral Energy Density による緩和時間

まず、本節ではSEDによって得た緩和時間の結果を示す。SEDは速度の時間発展の情報のみで緩和時間を計算することができるので、合金系でも純結晶の系と同様に計算が可能である。なお、シリコン原子が512個の系($\text{Si}_{512}\text{Ge}_0$)を基準とし、それらのうちゲルマニウム原子に1個置き換えた系($\text{Si}_{511}\text{Ge}_1$)と、5個置き換えた系($\text{Si}_{507}\text{Ge}_5$)を対象とした。

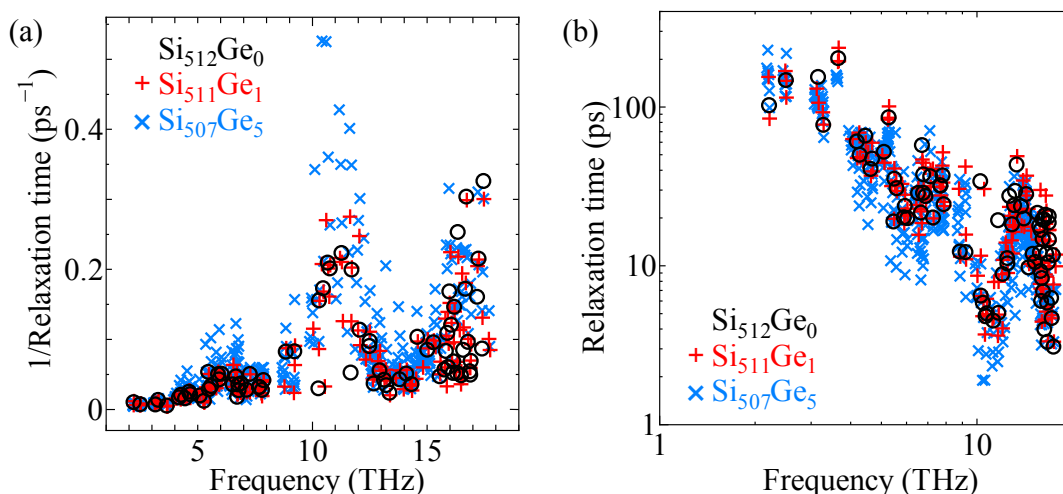


Fig. 4-1 Frequency dependent phonon relaxation time of silicon germanium alloy crystals obtained by SED (a) inverse scale and (b) log scale. The size of the system is $n_u=4$.

Figure 4-1 にその結果を示す．この図から，大まかな傾向は純結晶系と合金系で違いはないが，合金化によって高周波数領域で顕著に緩和時間が減少することがわかった．また，異種原子を混入させることで空間的な対称性がなくなり縮体が解けることで，独立なモードが増加した．

一方で，この手法には問題点があることがわかった．Figure 2-5 に示したように SED は速度をフーリエ変換することで得たパワースペクトルのピークを 1 つずつフィッティングする手法であるが，ピークが余りも多い場合，互いに重なりあって分離が困難になる欠点を持つ．

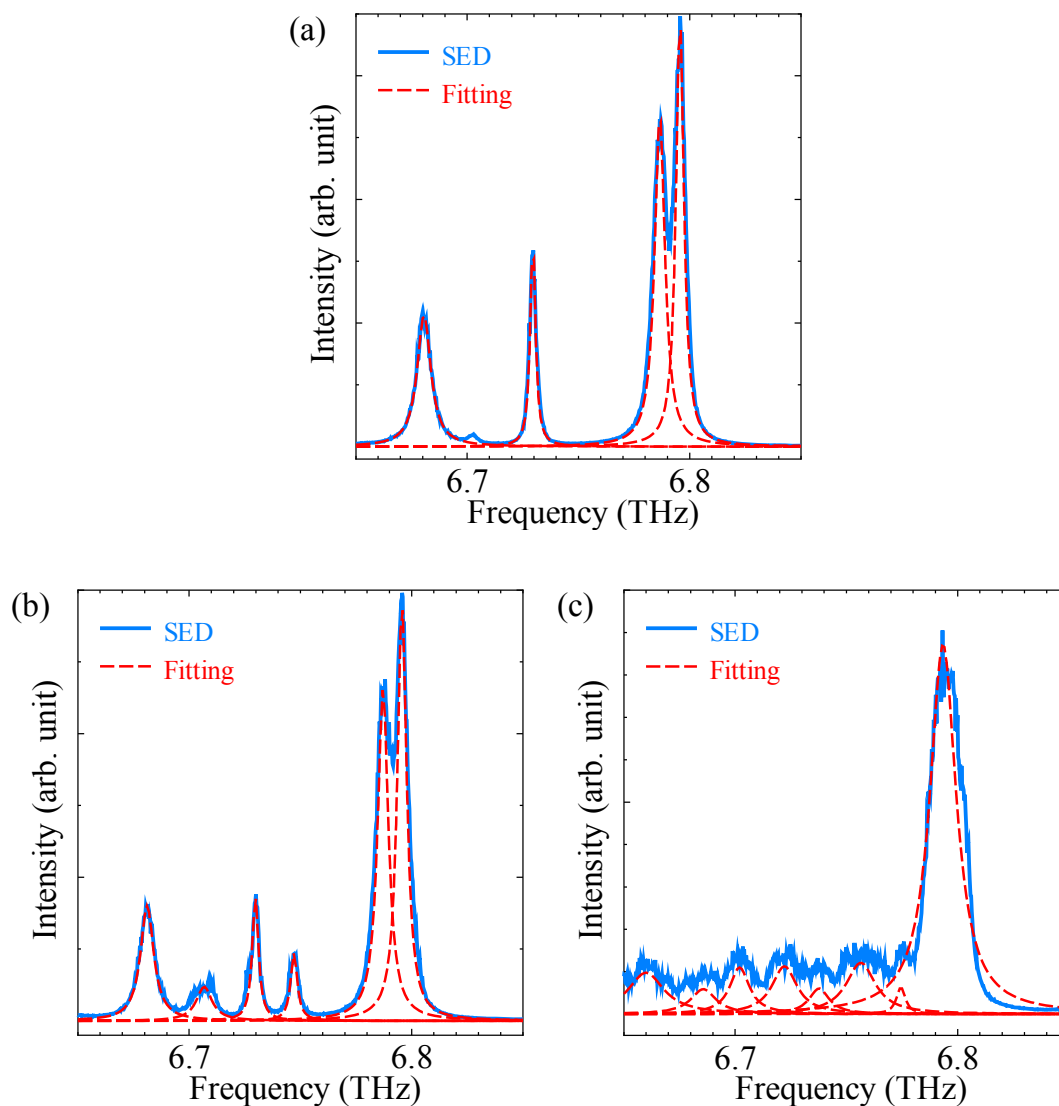


Fig. 4-2 Blow-up of spectral energy density (SED) of silicon germanium crystals at 300 K.

(a) $\text{Si}_{512}\text{Ge}_0$ (b) $\text{Si}_{511}\text{Ge}_1$ (c) $\text{Si}_{507}\text{Ge}_5$.

Figure 4-2 に示す図は、それぞれ(a)Si₅₁₂Ge₀、(b)Si₅₁₁Ge₁、(c)Si₅₀₇Ge₅のSEDの一部の拡大図である。Si₅₁₂Ge₀[Fig. 4-2(a)]の純結晶系に関してはピークの分離が十分に上手くいっていることがわかる。また、Si₅₁₁Ge₁[Fig. 4-2(b)]に関しても分離は概ねできているように考えられる。一方でSi₅₀₇Ge₅[Fig. 4-2(c)]については、モード数があまりにも多く、正確な分離が難しくなっている。従って、Fig. 4-1 に示す緩和時間の結果は信頼性に欠く。加えて、さらに異原子を混入させる割合を増した場合、縮体が解けることで独立なモード数も増える。したがって、分離が一段と困難になると予想されるため、この手法の発展性と応用性は合金系に関しては限定的であると考えられる。

4.3 単位胞を拡張した Normal Mode Projection による緩和時間

4.2 節で述べたように、SED によって緩和時間を導出する手法には限界がある。従って、もう1つの緩和時間導出手法である、NMP を用いた方法をシリコンゲルマニウム合金系へ適用する。

式(2.7)と式(2.8)に示したように、NMP では波数ベクトルと偏向ベクトルによってそれぞれプリミティブセルとその中の原子を判別し、格子振動を基準モードに分解している。しかし、Fig. 4-3 に示すような合金系の場合は純結晶系の持つ並進対称性は失われてしまうため、NMP は純結晶系と同じ形では適用できない。

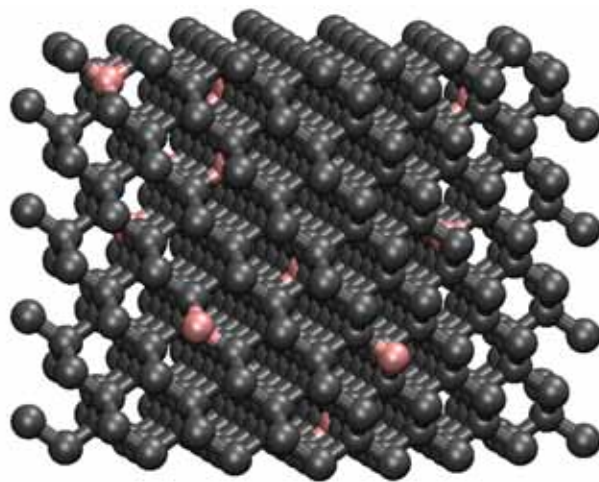


Fig. 4-3 Super cell of the silicon germanium alloy crystal, $n_u=4$.

ここでシミュレーションを実際に行う Fig. 4-3 のようなセルをスーパーセル(super cell)と呼ぶ。前述のように合金系では純結晶系の対称性が失われ、このスーパーセルが最小単位のセルになる。そこで、いままでのように原子 2 つからなるセルをプリミティブセルと捉えず、新たにスーパーセルを 1 つのプリミティブセルと捉えることで、NMP の式(2.7)と式(2.8)は

$$q(\mathbf{k}, s) = \sum_{a,b}^{N,n} \sqrt{\frac{m_b}{N}} \mathbf{u}(a, b) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, s, b) \quad (4.1)$$

$$q'(\mathbf{k}, s) = \sum_{a,b}^{N,n} \sqrt{\frac{m_b}{N}} \mathbf{u}'(a, b) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, s, b) \quad (4.2)$$

という形になる．この式からわかるように，スーパーセルそのものが 1 つのプリミティブセルとなるので，波数は 0 以外存在しなくなり，波数の項がなくなる．

このようにプリミティブセルを拡張した NMP と従来の原子 2 つからなるセルをプリミティブとみなした NMP は結晶構造の最小単位が異なるだけなので，シリコン純結晶の場合，その緩和時間は一致しなければならない．そこで，比較のためにシリコン 512 個からなる純結晶系の緩和時間をそれぞれの手法で得た．Figure 4-4 にその結果を示す．

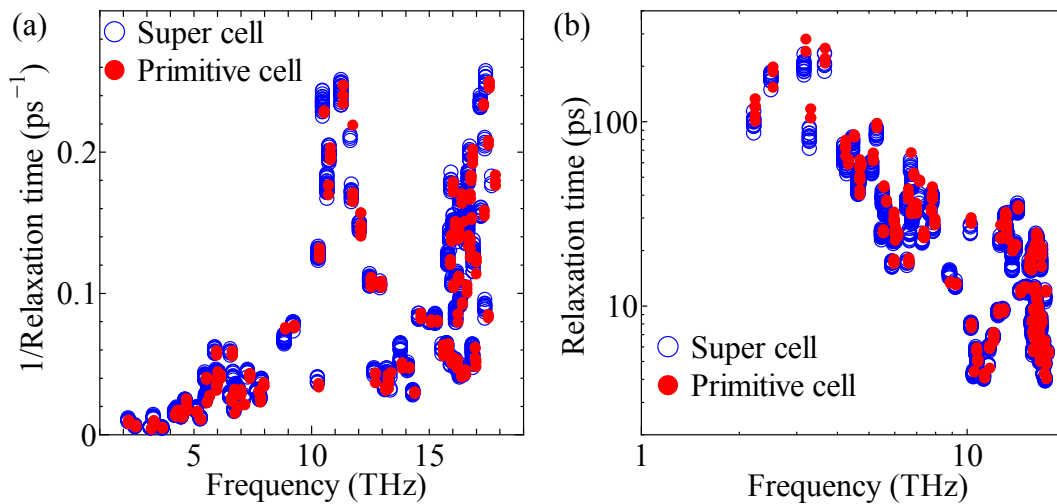


Fig. 4-4 Comparison of phonon relaxation times of silicon crystal ($n_u=4$) obtained by NMPbased on super cell and primitive cell. (a) inverse scale and (b) log scale.

このように両者は良い一致を示した．したがって，このプリミティブセルを拡張した NMP の手法の妥当性が示された．誤差はいくらも見られるがその値は無視できる程度である．なお，誤差の原因はダイナミカルマトリクスの固有値問題を解いて偏向ベクトル \mathbf{e} を導く過程の数値的なものに由来すると考える．

次に，プリミティブセルを拡張した NMP を用いて合金系の緩和時間を求めた．本研究では以下の Table 3-2 に示すシリコンゲルマニウムの割合の系を解析の対象とした．Table 3-2 は上から，系の中のシリコンの数，ゲルマニウムの数，ゲルマニウムが占める原子の割合，合金系の質量の平均値をそれぞれ示している．Figure 4-5 に合金系の緩和時間の結果を示す．まず，(a) に示す低濃度(0~1%)の合金の場合，緩和時間の分布に大きな違いは現れないが，縮体が解けて独立な周波数成分が増えていくことがわかる．また，(d) から原子の平均質量が増加することによって全体的に周波数が小さくなっていくことがわかる．

Table 3-2 Fraction of the SiGe alloy crystals.

Si (atoms)	512	511	508	496	448	384	256	128	0
Ge (atoms)	0	1	4	16	64	128	256	384	512
Ge fraction (%)	0.00	0.20	0.78	3.13	12.50	25.00	50.00	75.00	100.00
Average mass	28.09	28.19	28.48	29.65	34.33	40.57	53.05	65.53	78.01

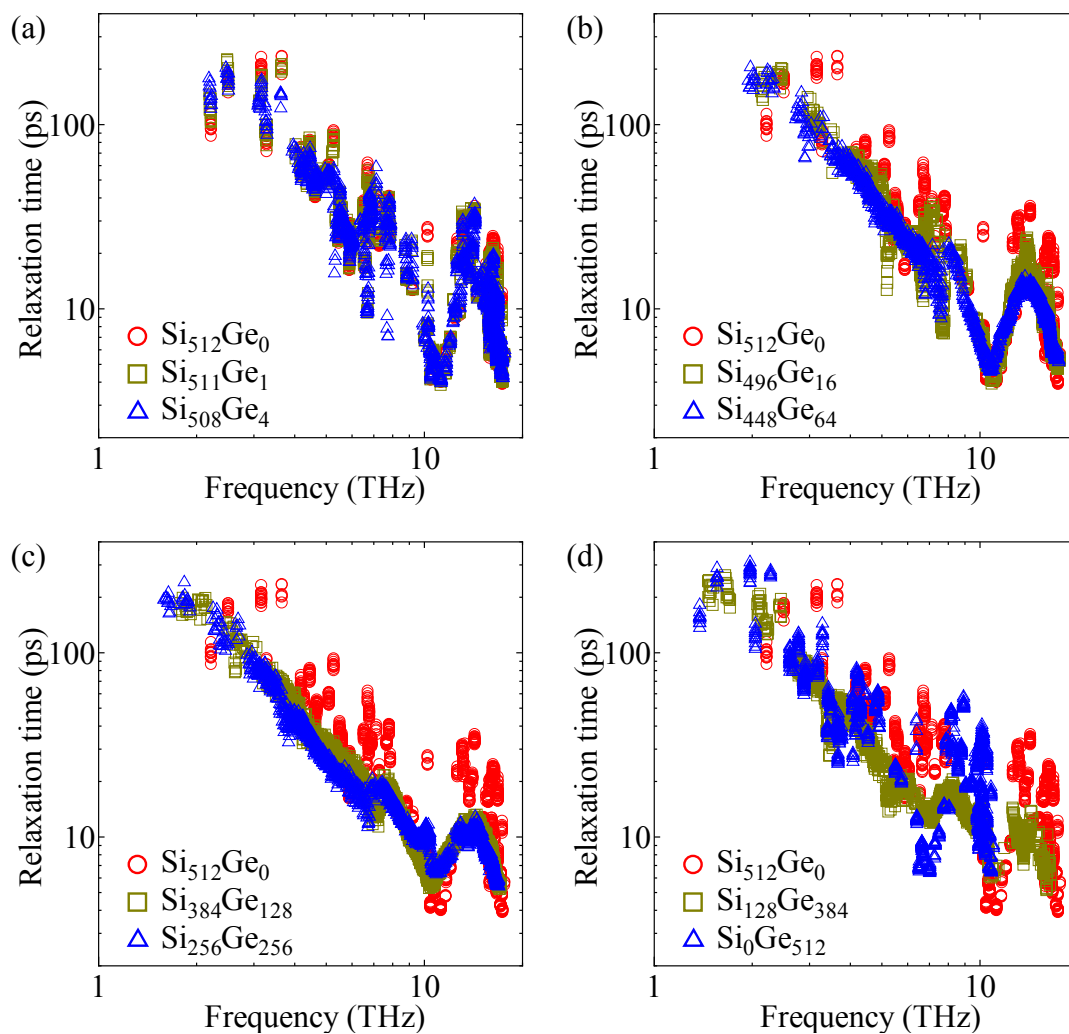


Fig. 4-5 The frequency dependent phonon relaxation time of silicon germanium alloy crystals obtained by NMP in various alloy crystals. The size of the system is $n_u=4$.

しかし, Fig. 4-5 に示した図からは合金濃度による変化の傾向をつかむことは困難である. そこで, 合金効果の全体的な傾向をつかむため, 各濃度での緩和時間の平均をとった. Figure 4-6 にその結果を示す. なお, 図中の x 軸にある Average mass は Table 2-1 に準ずる. また, 全体的な質量の変化を差し引いた合金化(系内部の質量差)自体の効果を考察するため, Average mass の質量を持った純結晶系の緩和時間も求めた. Figure 4-6 に示すように, 全ての原子の質量を変化させる純結晶系では, 質量を重くすることで緩和時間は増加していく. 一方で合金系の場合はゲルマニウムの濃度が低い時(~1%), 合金化による緩和時間の低下が顕著に表れることが分かる. また, 1~3% に極小値が現れ, その後は純結晶系と同様, 平均的な質量が大きくなる効果によって緩和時間が大きくなっていく. このように, 様々な合金濃度の系で緩和時間を求めた結果, 系全体の平均的質量の効果と, 系内部の原子間の質量差による効果が顕著に表れることがわかった.

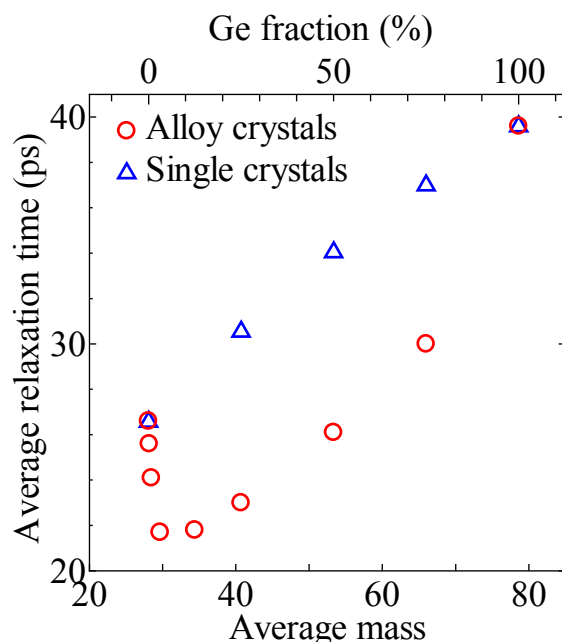


Fig. 4-6 Averaged phonon relaxation time of pure and alloyed crystals, obtained by NMP.

Alloy system(red) and pure system(blue).

4.4 分散関係と群速度

群速度を得るためにはフォノン分散関係を求める必要がある. 分散関係は 3.3 節のシリコン純結晶の場合と同様に LD 法を用いることで得られるが, プリミティブセルが拡張される点で異なる. 3.3 節の場合プリミティブセル中の原子の数は 2 個であるが, 4.3 節で示したように合金系ではスーパーセルと一致するのでプリミティブセル中の原子の数は 512 個となり, そのため分散関係中で 1 つあたりの波数に存在する分枝の数は 6 点から 1536 点に増

える．以下の Fig. 4-7 に，プリミティブセルを拡張した LD 法による合金系のフォノン分散関係の一部の領域(0~4 THz)を示す．図中の(a)は $\text{Si}_{512}\text{Ge}_0$ (Ge fraction 0 %)の純結晶系，(b)は $\text{Si}_{448}\text{Ge}_{64}$ (Ge fraction 12.50 %)の合金系である．なお，合金系はスーパーセルをプリミティブセルとしているため，実際に存在するモードは Fig. 4-7 に示した分散関係のうち Γ 点(波数 $k=0$ の点)のみである．図中の(a)と(b)を比べることで，合金化による分散関係の変化が明確に確認できる．

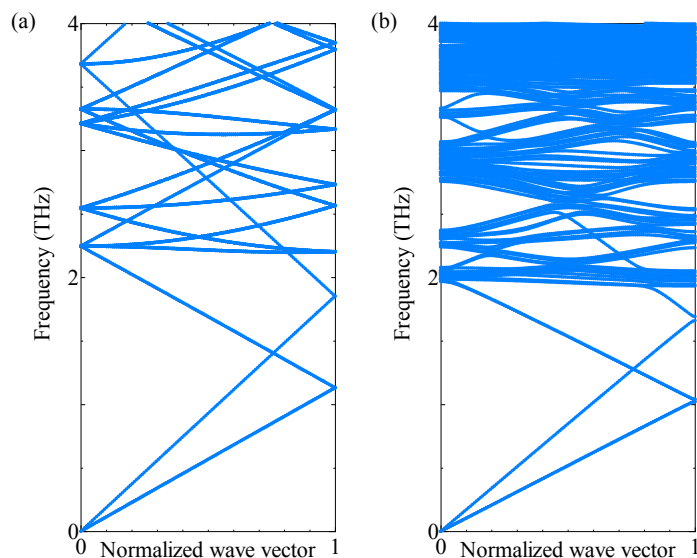


Fig. 4-7 Blow up of the phonon dispersion relations of alloy crystals.
(a) $\text{Si}_{512}\text{Ge}_0$ (Ge fraction 0 %) and (b) $\text{Si}_{448}\text{Ge}_{64}$ (Ge fraction 12.5 %).

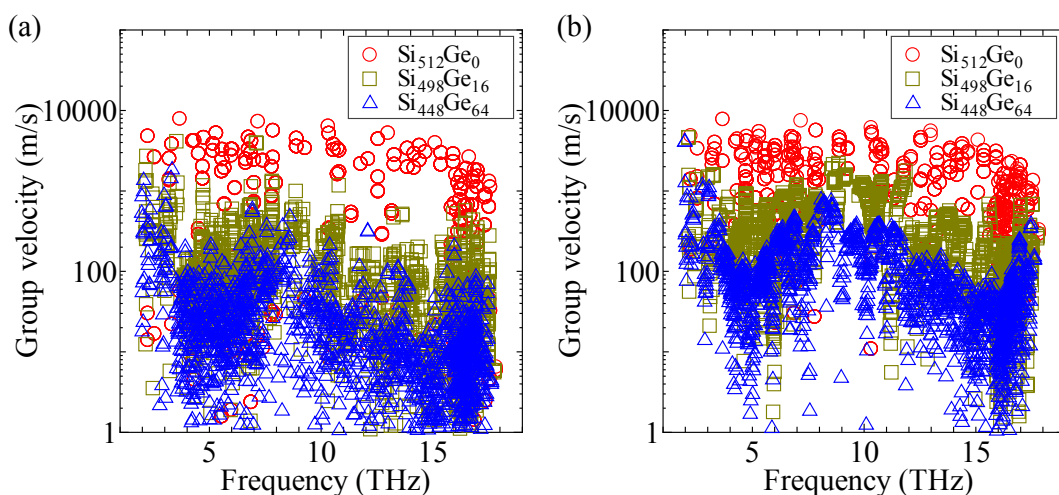


Fig. 4-8 Group velocity of alloy crystals, $\text{Si}_{512}\text{Ge}_0$ (Ge fraction 0 %), $\text{Si}_{498}\text{Ge}_{16}$ (Ge fraction 3.13 %), $\text{Si}_{448}\text{Ge}_{64}$ (Ge fraction 12.5 %), (a) case 1 and (b) case 2.

次に、フォノン分散関係から群速度を求める。群速度は勾配であるので、 Γ 点付近の分散関係を数値的に微分することで得られる(case 1)。その結果を Fig. 4-8(a)に示す。この図から、合金化による群速度の低減が観察できた。しかし Γ 点付近は Fig. 4-7(b)からわかるように、勾配がほぼ 0 となっており全体的なフォノン分散関係の勾配の値を代表していない。これはスーパーセルが小さいことに起因する。そのため、疑似的に Γ 点付近以外の情報も用いるため、 Γ 点に限らず Fig. 4-7 に示した波数の領域全てを考慮した群速度を求めた (case 2)。具体的には、群速度 v を Fig. 4-7 に示した端数の Γ 点の角周波数 ω_{Γ} と X 点 ($\mathbf{k}=1$) の角周波数 ω_X を用いて、

$$v = \frac{\omega_{\Gamma} - \omega_X}{\pi a} \quad (4.3)$$

としたものを求めた。なお、 a はスーパーセルの格子定数である。Figure 4-8(b)にその結果を示す。(a)に比べて合金化による群速度の低減効果は強くないことがわかる。

4.5 熱伝導率および累積熱伝導率

4.3 節で得た緩和時間と 4.4 節で得た 2 種類の群速度を用いて、フォノン気体モデルに基づく熱伝導率を求めた。Figure 4-9 に示す緩和時間は各手法で求められたシリコン純結晶の値で規格化した。

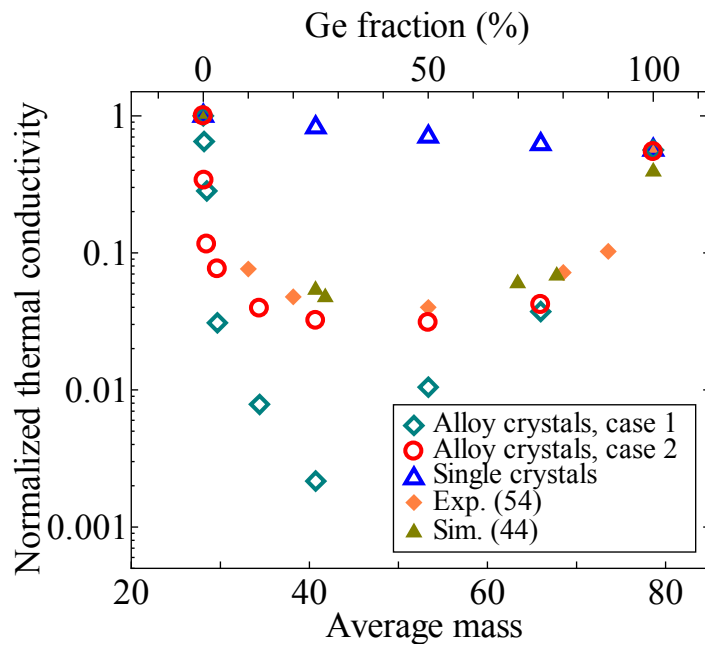


Fig. 4-9 Thermal conductivity of the alloy crystals, compared with experiments and previous simulations. Thermal conductivity was normalized by the values of pure silicon obtained by each methods.

この図から, case 2 の群速度を用いた場合の熱伝導率の合金濃度依存性は過去の実験⁽⁵⁴⁾や MD 法を利用した手法である直接法で求めたもの⁽⁴⁴⁾と良い一致を示した. このことから, 本研究によって得た熱伝導率は現実の合金化による熱伝導率低減効果を良く再現すると考える.

ここで, ナノ構造のサイズによる影響を検証するため, 累積熱伝導率(Cumulative thermal conductivity) κ_c を導入した. ここでは累積熱伝導率は簡単のため式(4.4)に表すように x 方向にのみ着目したものをを用いる.

$$\kappa = \int_0^{\Lambda_0} c|v_x|\Lambda d\Lambda \quad (4.4)$$

Figure 4-10 に各合金濃度(ゲルマニウムの割合)におけるフォノンの比熱 c , x 方向の群速度 v_x , 緩和時間 τ , 平均自由行程 $\Lambda=|v_x|\tau$ を用いた累積熱伝導率 κ_c を示す. この結果から, 合金系における熱伝導率 κ のサイズ依存性の考察が可能となる. 例えば $0.1 \mu\text{m}$ の大きさのシリコン純結晶(0%)の場合, 全体のうち約 70%分の熱伝導能をもったフォノンは界面や表面で散乱をしやすいということがわかる. 一方で合金(3.1%)の場合, そのようなフォノンの割合は約 40%分に低下する. このように, 合金濃度の割合によってサイズによる効果が変わるということを数値的に得た.

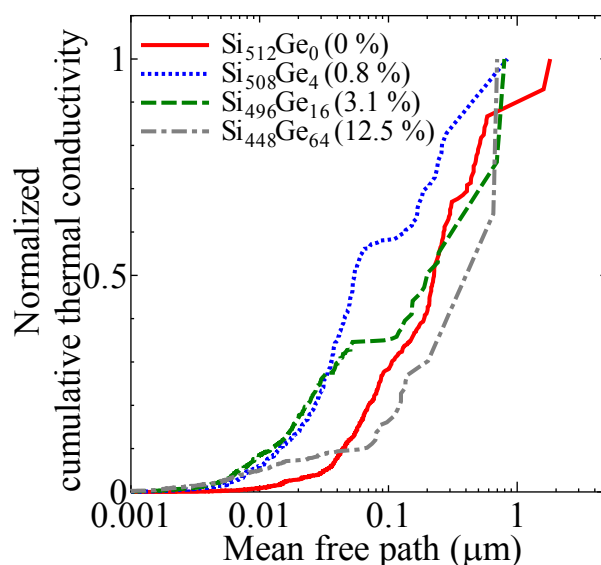


Fig. 4-10 The cumulative thermal conductivity of pure and alloyed crystals.

5 結論

分子動力学法に基づくモード依存フォノン輸送解析法を用いて、シリコン結晶とシリコンゲルマニウム合金結晶のフォノン輸送解析を行った。

まず、シリコン結晶のフォノンの緩和時間の計算を Normal Mode Projection を用いた方法で行い、緩和時間の周波数依存性を得た。加えて、Spectral Energy Density を用いた方法でも緩和時間を計算し、Normal Mode Projection を用いた方法の結果とよく一致することを確認した。また、Normal Mode Projection により計算したフォノン輸送物性を基に各フォノンモードの熱伝導率への寄与を求めた。さらに、フォノンの平均自由行程と熱伝導率への寄与の関係を求めることで、近年熱電変換材料として注目されているナノグレインにより構成される結晶材料において、どの程度の熱伝導能をもったフォノンが拡散又は弾道的に振る舞うかを見積もり、界面による潜在的な熱伝導低減効果に関する傾向を得た。例えば 0.1 μm のナノグレインにより構成される結晶材料の場合、界面による散乱の影響を、全体のうち約 30% の熱伝導能を持ったフォノンは受けにくく、残りの 70% の熱伝導能を持ったフォノンは受けやすいということがわかった。

次に、シリコン結晶で用いた手法を応用し、シリコンゲルマニウム合金結晶のフォノンの緩和時間を得た。この結果、合金効果によりフォノンの緩和時間が低下すること、熱伝導率の低減効果が実験値を再現することを確認した。さらに、フォノンの平均自由行程と熱伝導率への寄与の関係を求め、界面による潜在的な熱伝導低減効果を得た。特に、合金濃度の割合によって界面の影響を受けるフォノンの割合が大きく変わることを明らかにした。

謝辞

担当教員の塩見先生には公私問わず随分とお世話になりました。ありがとうございます。
また、研究室の長として色々とお支えてくださった丸山先生に感謝いたします。

千足さん、エリックさん、渡辺さん、寺尾さん、島田さんには研究や備品、事務関係等、
諸々の事柄で助けていただきました。

桂さんとジェームスさんには計算機関係ではずいぶんと頼りにさせていただきました。

志賀さん、研究に関することやボストンでの生活でもお世話になり、感謝いたします。
来年からもよろしくお願い致します。また、井ノ上さんやその他の博士の方々からも多岐
に渡る事柄においてお世話になりました。

飛田君はテーマが近いことから、雑談を交えて良く研究の話をする機会があり、私にと
って有意義な時間でした。中村君やその他の M2 の同級生も含め、東京に立ち寄るときは是
非、顔を出していただきたいです。

M1 と B4 の皆さん、次は君たちの番です。覚悟してください。

家族を始めとする、私をこれまで支えて下さった全ての方々に御礼申し上げます。
今後ともよろしくお願い致します。

参考文献

- (1) 庄司正弘, “伝熱工学”, 東京大学出版会.
- (2) 荒木信幸, “フーリエの法則と非フーリエ熱伝導”, *伝熱*, **50**, 1 (2011).
- (3) N. W. Aschcroft, N. D. Mermin, “Solid State Physics”, Thomson Learning.
- (4) C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, John Wiley & Sons.
- (5) J.J. Sakurai, “現代の量子力学(上)”, 吉岡書店.
- (6) G. P. Srivastava, “Physics of Phonon”, Taylor & Francis.
- (7) E. Pop, R. W. Dutton, K. E. Goddson, “Monte Carlo simulation of Joule heating in bulk and strained silicon”, *Applied Physics Letters*, **86**, 082101 (2005).
- (8) A. Majumdar, “Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures”, *Science*, **303**, 777 (2004).
- (9) B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, A. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. F. Ren, “High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys”, *Science*, **320**, 634 (2008).
- (10) A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, “Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires” *Nature*, **451**, 163 (2008).
- (11) J. Tang, H. T. Wang, D. H. Lee, M. Farady, Z. Huo, T. P. Russell, P. Yang, “Holey silicon as an Efficient Thermoelectric Material”, *Nano Letters*, **10**, 4279 (2010).
- (12) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O’Quinn, “Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit”, *Nature*, **413**, 597 (2001).
- (13) 塩見淳一郎, “ナノスケールにおける半導体のフォノン熱伝導”, *伝熱*, **50**, 21 (2011).
- (14) M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J. P. Fleurial, P. Gogna, “New directions for low-dimensional thermoelectric materials”, *Advanced Material*, **19**, 1043 (2007).
- (15) 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.
- (16) P. G. Klemens, “The thermal conductivity of dielectric solids at low temperatures”, *Proceeding of the Royal Society London A*, **208**, 108 (1951).
- (17) C. Herring, “Role of low-energy phonons in thermal conduction”, *Physical Review*, **95**, 954 (1954).
- (18) J. Callaway, “Model for lattice thermal conductivity at low temperatures”, *Physical Review*, **113**, 1046 (1959).
- (19) M. G. Holland, “Analysis of lattice thermal conductivity”, *Physical Review*, **132**, 2461 (1963).

- (20) O. Delaire, J. Ma, K. Marty, A. F. May, M. A. McGuire, M. H. Du, D. J. Singh, A. Podlesnyak, G. Ehlers, M. D. Lumsden, and B. C. Sales, "Giant anharmonic phonon scattering in PbTe", *Nature Materials*, **10**, 614 (2011).
- (21) J. E. Turney, E. S. Landry, A. J. H. McGaughey, C. H. Amon, "Predicting phonon properties and thermal conductivity from anharmonic lattice dynamics calculations and molecular dynamics simulations", *Physical Review B*, **79**, 064301 (2009).
- (22) D. A. Broido, A. Ward, N. Mingo, "Lattice thermal conductivity of silicon from empirical inter atomic potentials", *Physical Review B*, **72**, 014308 (2005).
- (23) A. Ward, D. A. Broido, "Intrinsic phonon relaxation times from first-principles studies of the thermal conductivities", *Physical Review B*, **81**, 085205 (2010).
- (24) K. Esfarjani, G. Chen, H. Stokes, "Heat transport in silicon from first-principles calculations", *Physical Review B*, **84**, 085204 (2011).
- (25) Z. Tian, K. Esfarjani, J. Shiomi, A. S. Henry, G. Chen, "On the importance of optical phonons to thermal conductivity in nanostructures", *Applied Physics Letters*, **99**, 053122 (2011).
- (26) J. Shiomi, K. Esfarjani, G. Chen, "Thermal conductivity of half-Heusler compounds from first principles calculations", *Physical Review B*, **84**, 104302 (2011).
- (27) T. Shiga, J. Shiomi, J. Ma, O. Delaire, T. Radzyński, A. Lusakowski, K. Esfarjani, G. Chen, "Microscopic mechanism of low thermal conductivity in lead-telluride", submitted.
- (28) S. G. Volz, G. Chen, "Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity of silicon crystals", *Physical Review B*, **61**, 2651 (2000).
- (29) P. K. Schelling, S. R. Phillpot, P. Keblinski, "Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity", *Physical Review B*, **65**, 144306 (2002).
- (30) D. P. Sellan, E. S. Landry, J. E. Turney, A. J. H. McGaughey, C. H. Amon, "Size effects in molecular dynamics thermal conductivity predictions", *Physical Review B*, **81**, 214305 (2010).
- (31) J. Shiomi, S. Maruyama, "Molecular dynamics of diffusive-ballistic conduction in single-walled carbon nanotubes", *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, 2005 (2008).
- (32) A. J. H. McGaughey, M. Kaviany, "Quantitative validation of the Boltzmann transport equation phonon thermal conductivity model under the single-mode relaxation time approximation", *Physical Review B*, **69**, 094303 (2004).
- (33) J. A. Thomas, J. E. Turney, R. M. Iutzi, C. H. Amon, A. J. H. McGaughey, "Predicting phonon dispersion relations and lifetimes from the spectral energy density", *Physical Review B*, **81**, 081411 (2010).
- (34) Z. Ong, E. Pop, J. Shiomi, "Reduction of phonon lifetimes and thermal conductivity of a carbon nanotube on amorphous silica", *Physical Review B*, **84**, 165418 (2011).
- (35) 飛田翔, 志賀拓磨, 丸山茂夫, 塩見淳一郎, "カーボンナノチューブ/ポリマー複合材の熱伝導における界面フォノン散乱の影響", *日本機械学会論文集(B編)*, (in press).

- (36) A. S. Henry, G. Chen, "Spectral phonon transport properties of silicon based on molecular dynamics simulations and lattice dynamics", *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, **5**, 141 (2008).
- (37) J. V. Goicochea, M. Madrid, C. Amon, "Thermal properties for bulk silicon based on the determination of relaxation times using molecular dynamics", *ASME Journal of Heat Transfer*, **132**, 012401 (2010).
- (38) J. E. Turney, A. J. H. McGaughey, and C. H. Amon, "In-plane phonon transport in thin films", *Journal of Applied Physics*, **107**, 024317 (2010).
- (39) D. P. Sellan, J. E. Turney, A. J. H. McGaughey, and C. H. Amon, "Cross-plane phonon transport in thin films", *Journal of Applied Physics*, **108**, 113524 (2010).
- (40) A. J. H. McGaughey, E. S. Landry, D. P. Sellan, and C. H. Amon, "Size-dependent model for thin film and nanowire thermal conductivity", *Applied Physics Letters*, **99**, 131904 (2011).
- (41) A. Murakawa, H. Ishii, K. Kakimoto, "An investigation of thermal conductivity of silicon as a function of isotope concentration by molecular dynamics", *Journal of Crystal Growth*, **267**, 452 (2004).
- (42) S. Maruyama, Y. Igarashi, Y. Taniguchi, J. Shiomi, "Anisotropic heat transfer of single-walled carbon nanotubes", *Journal of Thermal Science and Technology*, **1**, 138 (2006).
- (43) M. Zebarjadi, K. Esfarjani, J. Yang, Z. F. Ren, G. Chen, "Effect of filler mass and binding on thermal conductivity of fully filled skutterudites", *Physical Review B*, **82**, 195207 (2010).
- (44) A. Skye, P. K. Schelling, "Thermal resistivity of Si-Ge alloys by molecular-dynamics simulation", *Journal of Applied Physics*, **103**, 113524 (2008).
- (45) S. Tamura, "Isotope scattering of dispersive phonon in Ge", *Physical Review B*, **84**, 858 (1982).
- (46) J. Garg, N. Bonini, B. Kozinsky, N. Marzari, "Role of disorder and anharmonicity in the thermal conductivity of silicon-germanium alloys", *Physical Review Letters*, **106**, 045901 (2011).
- (47) T. Shiga, *et al.*, to be submitted.
- (48) A. Ladd, B. Moran, W. G. Hoover, "Lattice thermal conductivity: A comparison of molecular dynamics and anharmonic lattice dynamics", *Physical Review B*, **34**, 5058 (1986).
- (49) J. Tersoff, "New empirical approach for the structure and energy of covalent systems", *Physical Review B*, **37**, 6991 (1988).
- (50) M.Z. Bazant, Efthimios Kaxiras, "Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon", *Physical Review B*, **56**, 8542 (1997).
- (51) F. H. Stillinger, T. A. Weber, "Computer simulation of local order in condensed phases of silicon", *Physical Review B*, **31**, 5262 (1985).
- (52) K. Ding, H. C. Andersen, "Molecular-dynamics of amorphous germanium", *Physical Review B*, **34**, 6987 (1986).

- (53)M. Laradji, D. P. Landau, B. Dunweg, “Structural properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys: A Monte Carlo simulation with the Stillinger-Weber potential”, *Physical Review B*, **51**, 4894 (1995).
- (54)B. Abeles, “Lattice thermal conductivity of disorderd semiconductor alloys at high temperatures”, *Physical Review B*, **131**, 1906 (1963).
- (55)C. Dames, G. Chen, “Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano”, CRC Press.
- (56)Mingo, N., Yang, L., “Phonon transport in nanowires coated with an amorphous material: An atomistic Green’s function approach”, *Physical Review B*, **68**, 245406 (2003).
- (57)Schelling, PK., Phillpot, SR., Keblinski, P., “Phonon wave-packet dynamics at semiconductor interfaces by molecular-dynamics simulation”, *Applied Physics Letters*, **80**, 2484 (2002).
- (58)J. Li, “Modeling Microstructural Effects on Deformation Resistance and Thermal Conductivity”, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, (2000).
- (59)P. C. Weakliem, E. A. Carter, “Surface chemical reactions studied via ab initio-derived molecular dynamics simulations: Fluorine etching of Si(100)”, *Physical Review B*, **98**, 737 (1993) .