

# 研究終了報告書

## 「フォノンの粒子性・波動性を利用したスペクトル・エンジニアリング」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：志賀 拓磨

### 1. 研究のねらい

熱輸送の指向性制御やスイッチング、熱遮蔽など、熱機能を有する材料やデバイス開発が望まれている。このような熱機能を原子・分子架橋などの極限系だけではなく、既存材料や技術の範囲内で実現するためには、微視的な熱輸送機構に基づいた界面やナノ構造デザインが必要となる。また熱機能材料・デバイス単体の重要性もさることながら、電子や光、スピンドバイスにおける放熱や断熱、エネルギー変換などの熱特性に対するニーズも高く、他のデバイスとの親和性が高い、稼働環境にロバストな熱機能材料やデバイスを創出していかなければならない。一般的に熱の制御の難易度は高いため、上述した熱機能を実現するためには、熱キャリアの輸送特性・形態、特に熱輸送スペクトルに基づいた研究を実施する必要がある。

様々な熱キャリアの中でも特にフォノン（格子振動）の輸送に関する研究は近年目覚ましい発展を遂げており、第一原理に基づいた熱伝導解析法やポンプ・プローブ法によって、幅広い周波数帯・平均自由行程領域のフォノンが熱伝導に寄与することが明らかになった。これにより、構造制御による熱電性能の飛躍的な改善や材料の超低熱伝導率化など、スペクトルに基づいた熱輸送制御に展開している。スペクトル・エンジニアリングによる熱輸送制御を推進し、将来の持続可能な社会および高度情報化社会・産業に革新をもたらす熱機能材料・デバイス創出につなげるためには、フォノンの粒子的な性質に加えて、干渉や共鳴などフォノンの波動性を積極的に利用した熱伝導制御を実施しなければならない。そこで本研究では、密度汎関数法や分子シミュレーションを用いることで、幅広い周波数領域におけるフォノン輸送の素過程を理解し、輸送原理に基づいた高度な構造制御によって、熱スイッチや熱ダイオード、高コヒーレント・フォノン材料の創成を目指す。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

ナノ構造化による熱伝導率の温度依存性変調、具体的には高温で熱伝導率が温度上昇に応じて増加する熱伝導率の性の温度依存性の発現可能性をフォノンの粒子性と波動性の観点から検証した。シリコンやシリコンカーバイド、ダイヤモンドなど高熱伝導材料を母材としたナノ構造化バルク材料（ナノ多結晶）に対して第一原理熱伝導解析を実施した結果、ナノ多結晶に含まれる界面によって、音響フォノンの熱伝導への寄与を抑え、相対的に高周波数フォノンの熱伝導への寄与を高めることができれば、熱容量の温度依存性を利用して、熱伝導率の正の温度依存性を発現することが可能であることを明らかにした。特定の温度領域で正の温度依存性を発現するためには、熱伝導に寄与する低周波数フォノンの周波数・平均自由行程領域における輸送スペクトルを制御する必要があり、そのためにはフォノンの粒子性に加えて、界面など微小空間において干渉や共鳴などのフォノンの波動性を積極的に利用したナノ構造制御が鍵になることを示した。

フォノン構造による熱伝導制御のシナリオが成立するためにはフォノンがコヒーレント状態でなければならないが、超格子や空孔を有する二次元薄膜などのフォノン構造において、フォノン・コヒーレンスがどのような構造周期や温度で保たれているのかを判断するのは難しい。フォノンのエネルギーと運動量に関する線幅に着目し、フォノンのコヒーレンス性を判定するための定性的な理論の構築を行った。熱抵抗に最も支配的な3フォノン散乱を考え、運動量の線幅が平均自由行程の逆数程度であること、また対象としているフォノンのエネルギーが熱エネルギーと同程度と仮定することで、コヒーレント・インコヒーレント遷移に対応する温度と構造周期の関係を明らかにした。また、フォノン構造によって可能となる熱伝導制御の理論限界を明らかにするべく、原子構造を露わに考慮した格子動力学計算を行い、極薄膜の熱伝導解析を実施した。その結果、薄膜表面に局在した表面フォノンが薄膜中の熱伝導を大幅に律速していることが明らかになり、熱フォノンクスにおいて表面フォノンを通じた熱伝導抑制または促進が可能であることを示した。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 「フォノンの粒子性・波動性を活用した熱伝導性の変調」

気体分子運動論に基づいて正の温度依存性を発現するためのストラテジを考える。低温における熱伝導率の温度依存性は熱容量に起因し、温度の三乗則に従うことはよく知られている。これは線形分散を有する音響フォノンによるものであるが、構造制御によって低周波数フォノンの熱伝導への寄与を抑え、熱輸送スペクトル変調できれば熱容量の増加による熱伝導率の増加が高温側で実現する。ただし、高周波数フォノンの熱伝導率への寄与が相対的に高いため、熱伝導率が立ち上がるオンセット温度( $T_{\text{onset}}$ )と熱伝導率の極大値( $k_{\text{max}}$ )はトレードオフの関係にある(図 1(a))。熱伝導率の正の温度依存性が高温領域、とくに室温付近で発現するためにはもともと高い熱伝導率を有する材料が望まれる。そこで本研究ではシリコン、シリコンカーバイド、ダイヤモンドを対象とした。また、第一原理に基づいた熱伝導解析を採用した。

ナノ多結晶中の界面におけるフォノン輸送を粒子的に取り扱う場合を考える。上述した効果により、粒径の減少によって熱伝導率が最大となる温度( $T_{\text{max}}$ )が高温にシフトすること、 $k_{\text{max}}$ が単調的に減少していることがわかる。熱伝導に寄与するフォノンの周波数は幅広く、また熱伝導は材料に依存するため単純ではないが、ナノ多結晶中の界面によるフォノン散乱が支配的であれば、 $k_{\text{max}}$ は粒径の逆数に比例する(図 1(b))。三つの材料のうち、シリコンはこの傾向を示しているが、ダイヤモンドの場合には粒径依存性の冪数は1より小さくなり、0.6程度であることがわかった。 $k_{\text{max}}$ に対して、 $T_{\text{max}}$ の粒径依存性も同様に検証した結果、材料には強く依存せず、 $T_{\text{max}}$ が粒径の-0.3乗に比例していることが明らかとなった。

一般的に低周波数フォノンは界面の微小構造の特徴的な長さスケールに対して十分長い波長を有する。したがって、ナノ構造界面に粒子を埋め込む、合金化するなどの構造制御を施すことで、フォノンの波動性を活用することができる。このことを考慮して再度正の温度依存性を検証したところ、急峻な熱伝導率の温度依存性が得られた(図 1(c))。最後にこれまでの結果を踏まえてどの粒径が正の温度依存性において有効かを検証した。 $k_{\text{max}}$ と $T_{\text{max}}$ ともに大きく熱伝導率の立ち上がりが急峻である場合が理想的である。 $k_{\text{max}}$ と $T_{\text{max}}$ の粒径依存性

は逆の傾向を示し、互いにトレードオフの関係にあるから、ある粒径で極値を有する可能性がある。この定量評価のための評価関数として、 $k_{\max}$  と  $T_{\max}$ 、冪数の 3 重積を用いた結果、ダイヤモンドの場合にはフォノンの粒子性のみを考慮した場合には 150 nm、波動性も考慮した場合には 4.5  $\mu\text{m}$  が正の温度依存性において効果的であることがわかった。

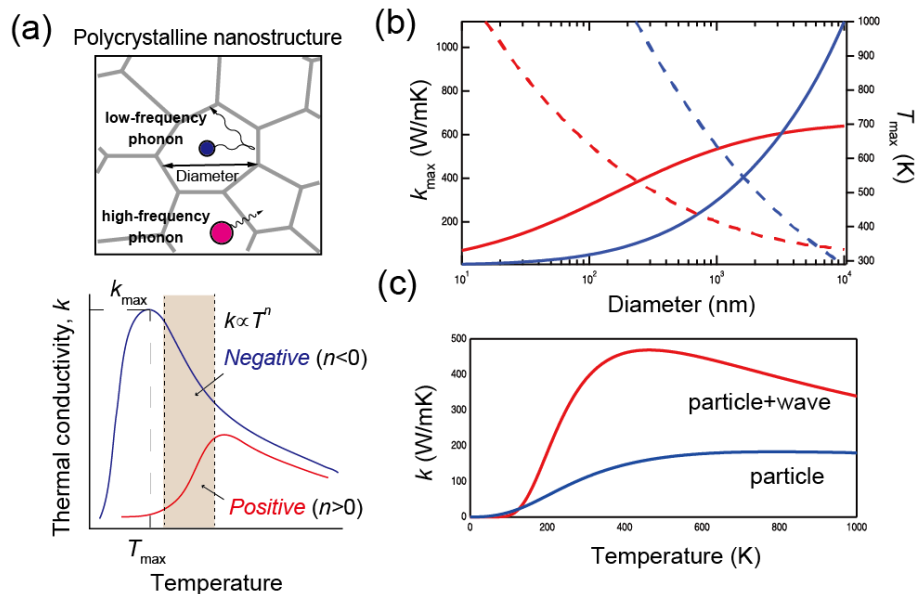


図 1 (a) ナノ多結晶を用いた熱伝導の温度依存性制御のストラテジ。(b) ダイヤモンド・ナノ多結晶における  $k_{\max}$  と  $T_{\max}$  の粒子依存性。実線は  $k_{\max}$ 、破線はそれぞれ  $T_{\max}$  を示す。また、青は粒子性のみを考慮した場合。赤は粒子性と波動性の両方を考慮した場合。(c) ダイヤモンド・ナノ多結晶の熱電率の温度依存性。

#### 研究テーマ B 「表面フォノンによる極薄膜材の熱伝導抑制」

空孔を有する二次元薄膜フォノンニック構(二次元フォノンニック結晶)によって可能となる熱伝導制御の理論限界を明らかにするべく、極薄膜材の原子構造を露わに考慮した格子動力学計算を実施し、 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$  の 3 種類の代表的な表面および 10 nm 程度までの膜厚を有する極薄膜シリコンの面内熱伝導を解析した。格子動力学計算で得られた  $\langle 111 \rangle$  面、5.5 nm の極薄膜の固有ベクトルから計算したモード逆参与率(Inverse Participation Ratio)をマッピングした分散関係を図 2(a)に示す。ゾーンフォールディング効果を考慮すると、高周波数領域の分散関係はバルクのものと同様一致しているが、S1-S5 でラベルされた表面フォノンが存在している。S1、S2 は表面フォノンであり、固有ベクトルよりそれぞれレイリー波、ラブ波である。次に極薄膜シリコンの面内熱伝導率の膜厚依存性を評価したところ(図 2(b))、面内熱伝導率は膜厚の増加に対して単調的に増加しているが、増加傾向は、薄膜熱伝導でこれまで広く用いられてきた Fuchs-Sondheimer 理論と異なることが分かった。フォノン-フォノン散乱を詳細に解析した結果、この差が表面フォノンと薄膜内部・全体に振動が分布するフォノンの散乱に由来することが明らかになった。

実際に、この散乱チャンネル閉じて熱伝導率スペクトルを解析した結果(図 2(c))、スペクトル強度および周波数依存性はバルクの熱伝導率と同様の傾向を示すことが確認された。以上

のことから表面フォノンの状態密度は小さいものの、表面フォノンが薄膜熱伝導を強く抑制することが初めて明らかになった。さらに表面フォノン-薄膜内部・全体に振動が分布するフォノンの散乱頻度を分散関係にマッピングした結果、2 THz 帯に存在する S1 と S2 表面フォノンと 4 THz 帯の薄膜内部・全体に振動が分布するフォノンの散乱頻度が大きくなっていることがわかった(図 2(d))。エネルギー保存の観点から考えると、散乱頻度が大きくなっている散乱は二つの表面フォノンとそれ以外のフォノンが関連した 3-フォノン散乱チャンネルである。本計算では極薄膜を対象としたが、フォノン散乱計算におけるブリュアンゾーン積分を効率化することで、二次元フォノン結晶への適用が可能である。空孔が存在する場合には、薄膜表面だけではなく、空孔表面にも表面フォノンが存在する可能性がある。表面フォノン励起の促進・抑制を行うことで、フォノン結晶による高度な熱伝導制御性につながることを期待される(論文投稿中)。

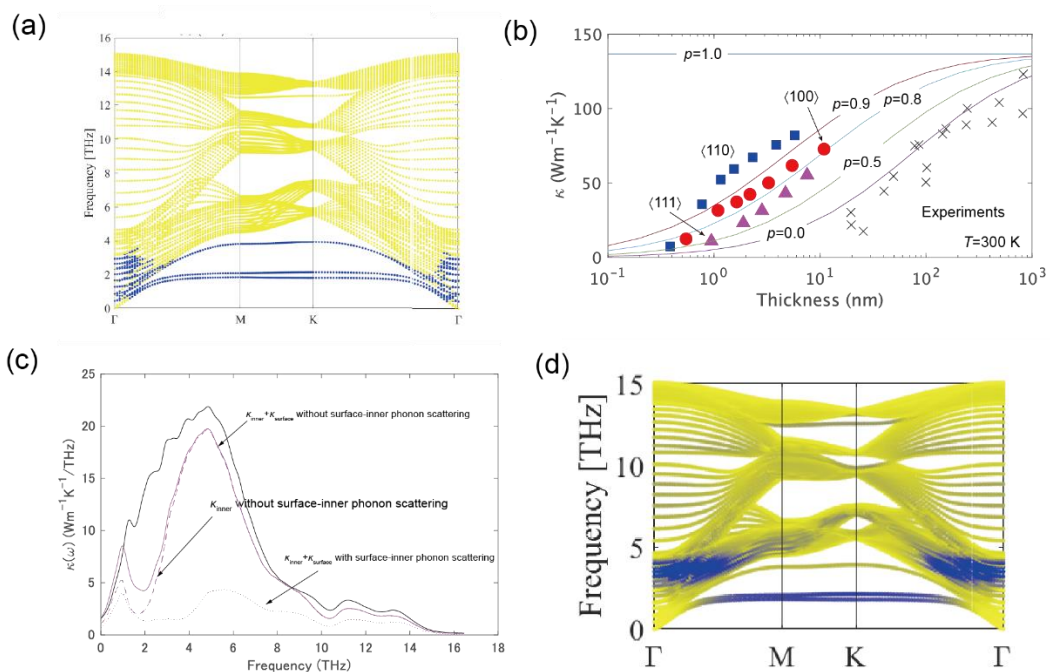


図 2 (a)  $\langle 111 \rangle$ 面、5.5 nm 膜厚の極薄膜のモード参与率を射影したフォノン分散関係。(b) 3 種類の面方位の極薄膜の熱伝導率の膜厚依存性(室温)。(c)  $\langle 111 \rangle$ 面、5.5 nm 膜厚の極薄膜の室温における熱伝導率スペクトル。(d)  $\langle 111 \rangle$ 面、5.5 nm 膜厚の極薄膜における表面-内部フォノンの散乱頻度を射影した分散関係。

### 研究テーマ C 「フォノン・コヒーレントの定性的な理論構築」

フォノン構造による熱伝導制御のシナリオが成立するためには、フォノンがコヒーレント状態でなければならないが、コヒーレンスがどのような構造周期や温度で保たれているかを判断するのは難しい。そこで本項目ではフォンスペクトルのエネルギーと運動量の線幅に着目して、コヒーレント判定条件に関する定性的な理論の構築を行った。熱抵抗に最も支配的な 3-フォノン散乱を考えると、エネルギー保存と(結晶)運動量保存を同時に満たさなければならないが、これが成立するためにはフォノンの周波数と緩和時間の積が十分に大き



く、また波数の線幅が逆格子ベクトルよりも十分に小さくなければならない(Ioffe-Regel 極限)。波数の線幅が平均自由行程の逆数に程度であり、対象としているフォノンのエネルギーが熱エネルギーと同程度と仮定すると、コヒーレントであるための温度  $T$  と構造周期  $a$  はディラック定数  $\hbar$  と群速度  $v_g$ 、ボルツマン定数  $k_B$  を用いて  $T < (2\pi \hbar v_g / k_B) a^{-1}$  の関係を満たさなければならない。これは特定のフォノンに対して導かれたものであるから、様々な周波数帯のフォノンに対する適用可能性を検証する必要がある。したがって、超格子を対象として異なる超格子周期と温度において熱伝導率計算を行い、熱伝導率が極小値をとる超格子周期  $a$  とその温度  $T$  の関係を求めることで、構築した関係式の妥当性を検証した。

具体的には、図 3(a,b)の模式図に示すとおり、温度を固定し周期を変えながら熱伝導率を計算する。低温であれば熱伝導率は超格子周期が増加するほど減少し、長い超格子周期において極小値を取ったのちに熱伝導率が上昇することが予想される。一方、高温では熱伝導率が極小値をとる超格子周期は短くなるはずである。熱伝導率が減少(増加)する場合は、コヒーレント(インコヒーレント)フォノンが支配的であるから、熱伝導率が極小値をとる超格子周期でコヒーレント・インコヒーレント遷移が生じるといいよい。したがって、熱伝導率が極小値をとる超格子周期と温度の二次元マップを作成し、構築した関係式と比較を行った(図 3(c))。ベンチマークテストとして、質量差 Lennard-Jones 超格子を考えた。非平衡分子動力学法を用いた熱伝導計算では、熱流方向は超格子の面外方向( $z$ )とし、能勢-フーバー法を用いて両端の熱浴の温度制御を行なった。質量比 4 に対して、熱伝導率が極小値をとる超格子周期と温度を抽出したところ(図 3(d))、2種類のフォノン群速度  $v_g=1800$  m/s、 $v_g=900$  m/s を用いた理論モデルと概ね一致する傾向が得られた。しかし、本計算では仮想結晶を対象としたものであることから、GaAs/AlAs 超格子などの現実系などでも同様の検証を行う必要がある(論文投稿中)。

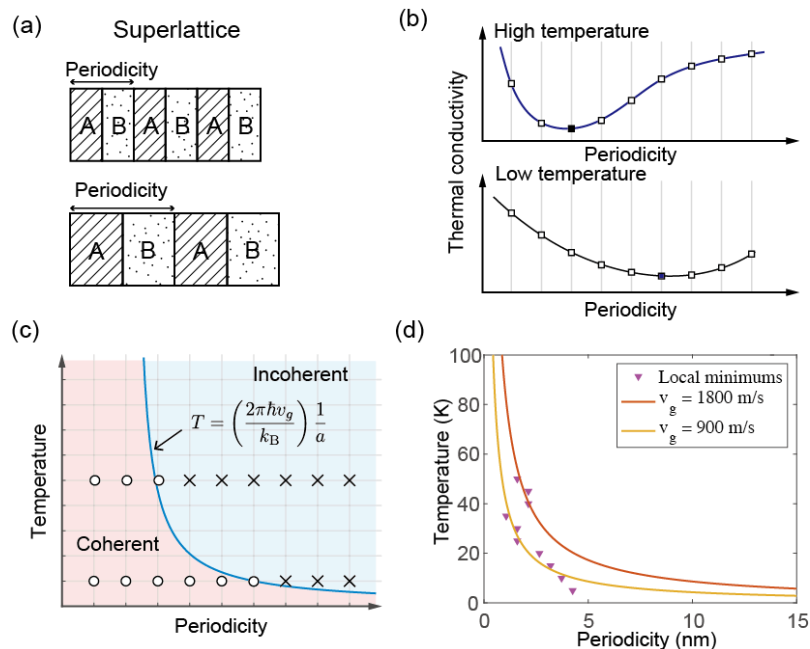


図 3 (a) 異なる周期を有する超格子の模式図。(b,c) フォノン・コヒーレンス判定の戦略。(d) 質量差 Lennard-Jones 超格子のコヒーレンス・インコヒーレンスマッピング。

### 3. 今後の展開

微小空間でフォノンの粒子性と波動性を利用した熱伝導制御は特殊な界面ではなく、一般的なナノ構造界面に適用できる。このフォノンの性質を念頭に置くことで、熱整流性や熱指向性などの熱機能性を有したデバイスと、マイクロ・ナノエレクトロニクスにおける熱設計に展開することが可能である。さらに、本さがけ研究によって、フォノン構造で重要となるフォノンのコヒーレンス(可干渉性)が保持されるための定性的な理論の構築と、フォノン構造を露わに考慮した熱伝導解析法の確立が見えてきた。熱伝導制御が可能となるフォノン構造の同定など、構造制御による熱伝導制御(フォノン熱制御)の本質に迫った基礎研究を継続して進めていきつつ、フォノンの粒子性と波動性が混在した空間・時間スケールにおける熱輸送を利用した熱デバイスの創出に取り組んでいく。

### 4. 自己評価

本さがけ研究の中心的なテーマであるフォノンの粒子性と波動性を積極的に活用したこれまでにない挑戦的な研究を、と定例会議や領域会議でコメントを頂き、小手先ではなく本質に迫った研究を進めてきた。その過程で、フォノンコヒーレンスやフォノン結晶の熱伝導解析、外場による熱伝導制御などマイルストーンとなる多くのテーマを創出したが、さがけ期間中に論文化などの成果を出し、各テーマを完結するには至らなかった。しかし、全期間自ら研究を行い、また領域内外の研究者と広く連携しながら、主体的かつ積極的に熱制御領域の発展に貢献したことは評価できる。本さがけで創出したテーマは次世代熱制御の要素技術であることから、今後も本研究を推進していくとともに、構築した強固な共同研究ネットワークのもとで実験的実証や産学連携による社会実装を目指す。

### 5. 主な研究成果リスト

#### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 1件

1. Takuma Shiga and Junichiro Shiomi, Modulating temperature dependence of thermal conductivity by nanostructuring, Japanese Journal of Applied Physics. 2018, 57, 120312

熱伝導率は一般的に低温では温度の三乗、高温では温度の逆数に従う。高温で熱伝導率を増加させるためには相転移などを用いなければならないが、ナノ構造化によって熱輸送スペクトルを制御し、熱伝導率の温度依存性を変調させることが可能である。本研究では高熱伝導材料のナノ多結晶を考え、ナノ構造界面におけるフォノンの粒子性・波動性が与える影響を検証し、室温付近で熱伝導率が増加するナノ多結晶の粒径範囲を同定した。

#### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

#### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 森田 路真、志賀拓磨「極薄膜シリコンの非調和格子動力学解析」第40回熱物性シンポジウム(2019)

2. 志賀 拓磨 「熱フォノンクス実現に向けた熱伝導解析」第 81 回応用物理学会 秋季学術講演会 10p-Z13-2 (2020) (招待講演)
3. 第 42 回(2020 年度)応用物理学会解説論文賞(対象論文: M. Nomura, J. Shiomi, T. Shiga, and R. Anufreiv, Jpn. J. Appl. Phys. 2018, 57, 080101.)
4. 寺田 行彦、志賀 拓磨 「ねじれグラフェンの弾道熱輸送解析」日本機械学会論文集 86 巻, 892 号, p. 20-00292 (2020).
5. 志賀 拓磨, 南谷 英美, 市川 達基, 安倍 知奈実, 山下 雄一郎, 八木 貴志, 竹歳 尚之, 重里 有三, 柏木 誠 「Allen-Feldman 理論に基づいたアモルファス  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の熱伝導率の密度依存性評価」第 41 回日本熱物性シンポジウム (2020).