

分子動力学法によるシリコン結晶のモード依存フォノン輸送解析*

堀 琢磨^{*1}, 志賀 拓磨^{*1}, 丸山 茂夫^{*2}, 塩見 淳一郎^{*3}

Mode-dependent phonon transport analysis of silicon crystal by molecular dynamics method

Takuma HORI^{*4}, Takuma SHIGA, Shigeo MARUYAMA, and Junichiro SHIOMI

^{*4} Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656 Japan

In this work, we have investigated phonon transport in silicon crystal using molecular dynamics and lattice dynamics methods. The phonon relaxation time is derived from molecular phase space trajectories through two different analysis methods using normal mode projection and spectral energy density. By performing the calculations for wavevectors spanning the entire first Brillouin zone, we find that these two relaxation-time calculation methods give almost the same results despite the fundamental difference in the underlying theories. With the obtained phonon relaxation time and group velocity calculated by lattice dynamics method, we have quantified the contribution from each phonon mode to the overall thermal conductivity. In addition, by calculating the cumulative thermal conductivity, we have quantified contributions to thermal conductivity from phonons with different mean free paths to gain insight into the scale effect of heat conduction in nanoscale.

Key Words : Thermal Conductivity, Silicon, Molecular Dynamics, Lattice Dynamics, Phonon, Relaxation Time

1. 緒 言

シリコン結晶は電子・エネルギーデバイスにおける半導体材料として広く使われており、その熱物性の理解はデバイスの性能を予測・制御する上で重要である。特に、デバイスの高出力化、微細化、多機能化が進むにつれて、フォノンの挙動に基づいた微視的な理解が求められている。ここでフォノンとは、格子振動を量子化したものであり、シリコンをはじめとする多くの半導体において熱は主にフォノンによって輸送される。例えば、高出力及び微細化する電子デバイスの性能最適化に向けては、上昇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。特に、電子・フォノン相互作用のモード選択性によって、発生する熱エネルギーがフォノンのモードに依存するため⁽¹⁾、フォノンのモードごとの緩和現象の理解が必要となる。また、多機能化するシリコンの応用の1つとして挙げられる熱電変換デバイスにおいては、ナノ構造⁽²⁻⁶⁾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が、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⁽⁷⁾。

固体の熱伝導をフォノン粒子の気体運動として微視的に描写したフォノン気体モデルでは、熱伝導率は気体運動論的と同様に比熱、群速度、緩和時間（又は平均自由行程）によって記述できる。これらの物性のうち、最も導出が困難であるとされる緩和時間に関しては、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が⁽⁸⁻¹¹⁾、近年になり摂動論に基づく非調和格子動力学(Anharmonic Lattice Dynamics, ALD)法によって、より厳密な緩和時間の計算が行われるようになっている⁽¹²⁾。また、分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法を用いた熱伝

* 原稿受付 0000年00月00日

^{*1} 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)

^{*2} 正員, フェロー, 東京大学大学院工学系研究科

^{*3} 正員, 東京大学大学院工学系研究科

E-mail: shiomi@photon.t.u-tokyo.ac.jp

導解析においても、従来は揺動散逸定理に基づいたGreen-Kubo法⁽¹³⁻¹⁶⁾や、温度勾配を課す直接法^(15,16)による計算が主であったが、最近ではフォノンの観点からのシミュレーションが数多く報告されている⁽¹⁷⁻²³⁾。特に、MD法によって得られる位相空間内での原子の軌跡からフォノンの緩和時間を計算する手法が発展しており^(17,18,20-22)、ALD法では困難である異種元素がランダムに混合した合金系や、原子間ポテンシャルの高次の項が影響する系への応用が期待される。

上述の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^(20,21)、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。そこで本研究では、異なる2つ手法を用いて、シリコン結晶のフォノン緩和時間をブリルアンゾーン内に存在する全てのフォノンモードに対して計算する。これによって、手法間の整合性を検証した上で、シリコン結晶におけるフォノンモードごとの熱伝導への寄与を明らかにする。さらに、フォノンの平均自由行程ごとの熱伝導への寄与として整理することで、平均自由行程と同等又はそれ以下のスケールのナノ構造における界面の熱伝導への影響を考察する。

2. 計算方法

2.1 フォノン輸送解析

本研究ではフォノン気体モデルに基づいて、MDシミュレーションで得られる原子の位相空間における軌跡からフォノンの輸送物性及び熱伝導率を計算する。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)に示すように、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 \mathbf{k} と分枝 s ごとに足し合わせることで表わされる。

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

MD法で取り扱う古典極限においては、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⁽¹²⁾、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^(17,18,20-22)。本研究では、その中からNormal Mode Projection(NMP)を用いた方法^(17,18,20,21)とSpectral Energy Density (SED)を用いた方法⁽²²⁾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 \mathbf{e} と、MD法で計算した原子の平衡位置からの変位 \mathbf{u} と速度 \mathbf{u}' から τ を求める。一方、後者の方ではMD法で計算した \mathbf{u}' のみを用いて τ を計算することができる。これらのフォノン輸送解析法のフローチャートを図1に示す。

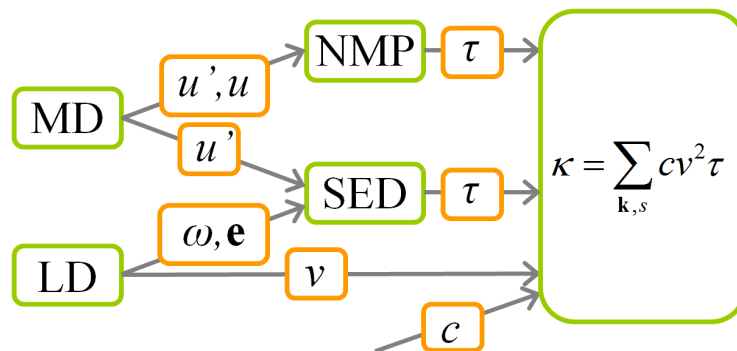


Fig. 1 Flow chart of the phonon transport analysis.

2・2 分子動力学(MD)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。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。本研究ではシリコンの物性を良く表すことで知られる Stillinger Weber (SW)ポテンシャル⁽²⁴⁾を用いた。SW ポテンシャルは式(2)に示す二体の項と式(3)に示す三体の項から成り立つ。

$$\phi_2(r_{ij}) = A_{ij}\epsilon_{ij}\left[B_{ij}\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{p_{ij}} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{q_{ij}}\right]\exp\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}-a_{ij}\sigma_{ij}}\right), \quad (2)$$

$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda_{ijk}\epsilon_{ijk}[\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_{0ijk}]^2 \exp\left(\frac{\gamma_{ij}\sigma_{ij}}{r_{ij}-a_{ij}\sigma_{ij}}\right)\exp\left(\frac{\gamma_{ik}\sigma_{ik}}{r_{ik}-a_{ik}\sigma_{ik}}\right). \quad (3)$$

ここで用いたポテンシャルのパラメータ⁽²⁴⁾を表 1 に示す。

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。時間刻みは 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、温度 300 K で 5 ps 温度制御した後にマイ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。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、シリコン結晶の慣用単位胞 (図 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。また、 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 回行い、アンサンブル平均値を求めた。

Table 1 Stillinger Weber potential parameters⁽²⁴⁾.

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

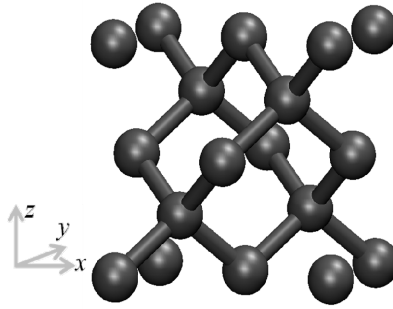


Fig. 2 A conventional unit cell of silicon crystal.

2・3 格子動力学(LD)法

群速度 \mathbf{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 \mathbf{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。図 3 に LD 法の概略図を示す。原子間ポテンシャルを調和関数で近似した場合、運動方程式は線形になり解析解を得ることができる。実際は、連成振動の運動方程式をたて、変位 \mathbf{u} に平面波解 $\exp[i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)]$ を代入することで、ダイナミカルマトリクス \mathbf{D} の固有値問題に帰結する。なお、ここで \mathbf{r} は原子の平衡位置、 t は時間を表す。 \mathbf{D} の固有値がフォノンの振動数に、固有ベクトルが各原子の変位の大きさと方向を表す \mathbf{e} となる。従って、平面波解に含まれる \mathbf{k} を変えて計算を行うことで、 \mathbf{k} と ω の関係、すなわちフォノン分散関係を得られる。最後に、フォノン分散関係の微分値 $\partial\omega/\partial\mathbf{k}$ を計算することで、 \mathbf{v} を得ることが出来る。

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テイラー展開し、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。

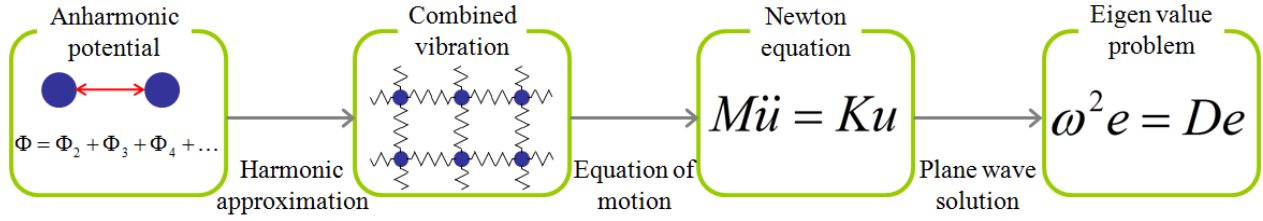


Fig. 3 Flow chart of the lattice dynamics method.

2・4 Normal mode projection (NMP)

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^(17,18,20,21)。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(4)、(5)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 を式(6)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。

$$q(\mathbf{k}, s) = \sum_{a,b}^{N,n} \sqrt{\frac{m_b}{N}} \mathbf{u}(a, b) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, s, b) \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(a, b)] \quad (4)$$

$$\dot{q}(\mathbf{k}, s) = \sum_{a,b}^{N,n} \sqrt{\frac{m_b}{N}} \dot{\mathbf{u}}(a, b) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, s, b) \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(a, b)] \quad (5)$$

$$E(\mathbf{k}, s) = \frac{\omega^2(\mathbf{k}, s) q^*(\mathbf{k}, s) q(\mathbf{k}, s)}{2} + \frac{\dot{q}^*(\mathbf{k}, s) \dot{q}(\mathbf{k}, s)}{2} \quad (6)$$

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(4)と(5)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 Spectral Energy Density (SED)

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⁽²²⁾。この手法では、式(7)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⁽¹⁹⁾。

$$E(\omega) = \left| \int \dot{\mathbf{u}}(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (7)$$

図4の(a)に一例を示すように、SEDは広い周波数の範囲でフォノンモード数に相当する多くのピークを有する。これらのピークを図4の(b)のように1つずつローレンツ関数[式(8)]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。

$$f(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \quad (8)$$

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 \mathbf{k} ごとに分解することも可能であるが⁽²²⁾、本研究では簡便のため時間方向のフーリエ変換のみを行った。

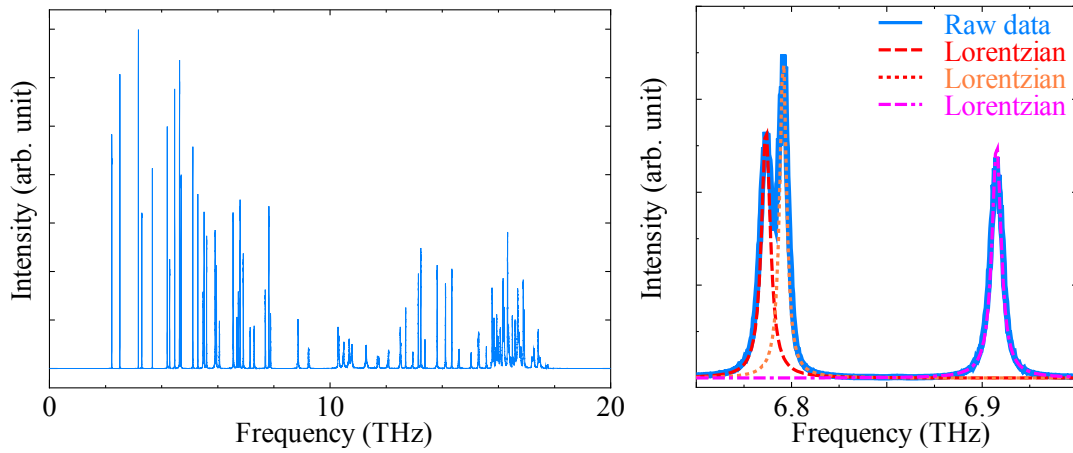


Fig. 4 Spectral energy density (SED) of silicon crystal at 300 K.

(a) A typical SED in the entire frequency regime. (b) A blow-up of SED fitted by multiple Lorentz functions.

3. 結果と考察

3・1 LD法を用いた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.

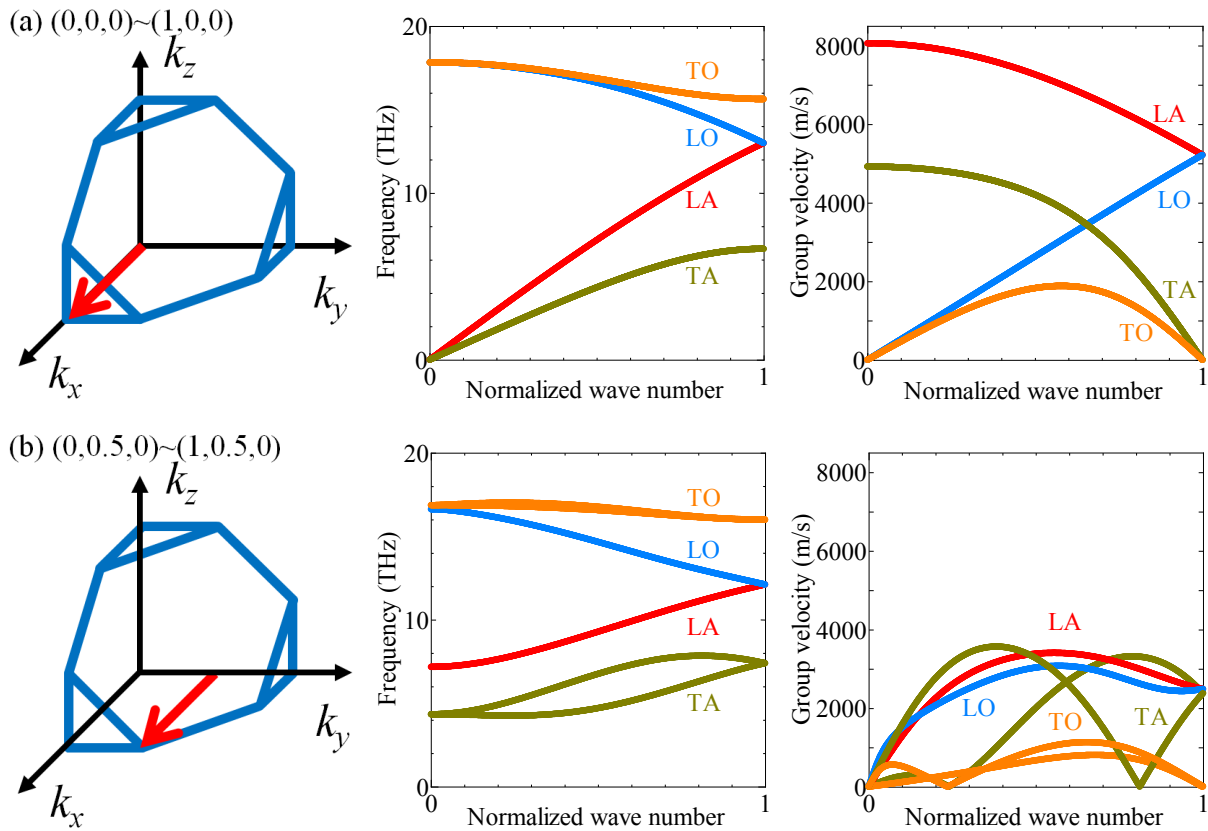


Fig. 5 Illustrations of the Brillouin zone, phonon dispersion and group velocity for along the symmetry lines

(a) $(0,0,0) \sim (1,0,0)$ and (b) $(0,0.5,0) \sim (1,0.5,0)$.

図8にブリルアンゾーン内の 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 $\mathbf{k}=(0,0.5,0)\sim(1,0.5,0)$ 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^(20,21)の限界が見て取れる。従って本研究では、ブリルアンゾーン内の全ての \mathbf{k} における \mathbf{v} を計算した。なお、MD法の系のサイズは有限であることから、取り得る \mathbf{k} は離散的になる。

3・2 NMPとSEDによるフォノン緩和時間の計算

2.3節と2.4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^(17,18,20-22)、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。図6、図7、図8に、シリコンの単位胞を xyz 方向に4、6、8つ配置した系の緩和時間の周波数依存性を示す。各図において(a)は両対数プロット、(b)は逆数プロットである。また、TAはTransverse Acoustic(横波音響)分枝、LAはLongitudinal Acoustic(縦波音響)分枝、LOはLongitudinal Optical(縦波光学)分枝、TOはTransverse Optical(横波光学)分枝を表す。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。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、図4(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。

図6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分枝の τ をKlemensの理論的予測⁽⁸⁾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。

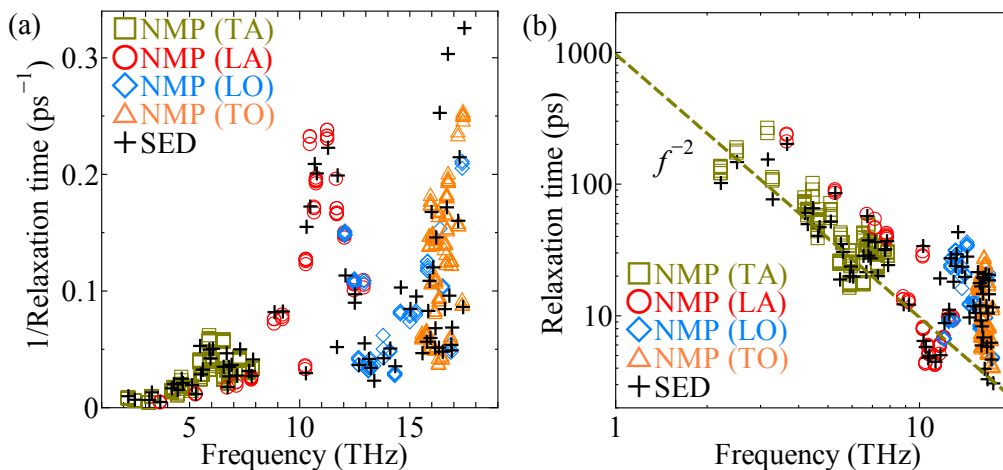


Fig. 6 Comparison of frequency dependent relaxation time obtained by SED and NMP in

(a) inverse scale and (b) log scale. The size of the system is $n_u=4$.

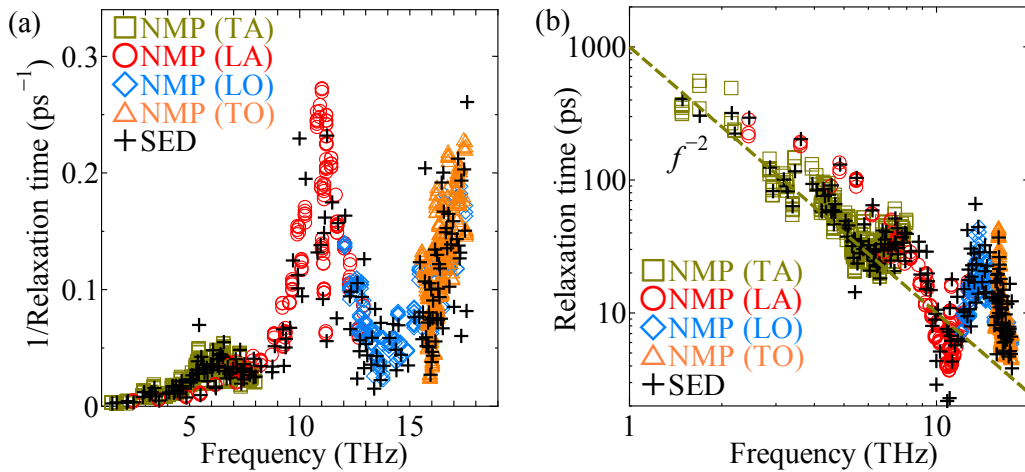


Fig. 7 Comparison of frequency dependent relaxation time obtained by SED and NMP in (a) inverse scale and (b) log scale. The size of the system is $n_u=6$.

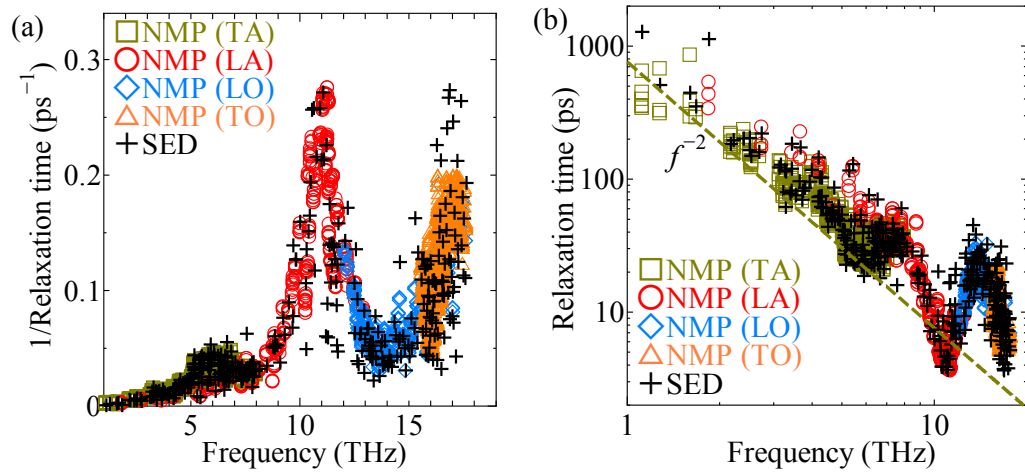


Fig. 8 Comparison of frequency dependent relaxation time obtained by SED and NMP in (a) inverse scale and (b) log scale. The size of the system is $n_u=8$.

3.3 フォノン気体モデルに基づく熱伝導率

式(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 3.1 節で求めたものを、 τ は 3.2 節で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。本研究では等方的な仮定の下、 $v^2=v_x^2+v_y^2+v_z^2$ のように平均した値を用いた。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、表 2 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。

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⁽²¹⁾ 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

ならず、全ての波数を扱う本研究に比べて LA 分枝の寄与が過大に評価されたためと考えられる。Acoustic 分枝の寄与がこのように熱伝導に大きく寄与する一方、Optical 分枝は 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 2 Thermal conductivity ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) of each mode and simulation cell size.

	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 ⁽⁷⁾を計算した。 κ_c は式(9)に表すように平均自由行程 $\Lambda=0$ 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。

$$\kappa_c = \frac{1}{3} \int_0^{\Lambda_0} cv\Lambda d\Lambda \quad (9)$$

図9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、図10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、図10(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、図10(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、 $50 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程の熱伝導能を持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⁽²⁵⁾や wave packet 法⁽²⁶⁾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。

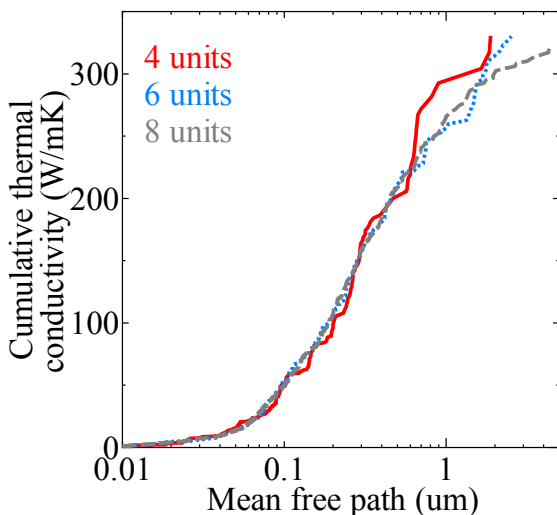


Fig. 9 Size dependence of cumulative thermal conductivity of silicon at 300 K with respect to the phonon mean free path calculated using normal mode projection (NMP).

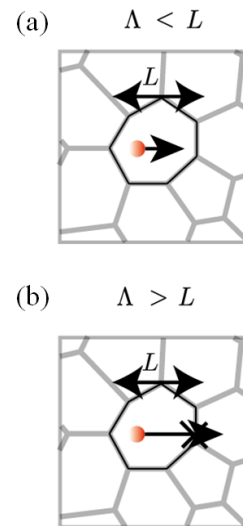


Fig. 10 Diagram of nanostructured materials with nanograin size (a) larger and (b) smaller than the phonon mean free path.

4. 結 語

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、シリコン結晶の熱伝導解析を行った。格子動力学法を用いてフォノンの固有状態及び群速度を計算し、さらに分子動力学法を用いてシリコンのフォノンの緩和時間を計算した。緩和時間の計算は Normal Mode Projection と Spectral Energy Density を用いた2つの方法で行い、両者の結果がよく一致することを確認した。フォノンの周波数に対する緩和時間の分布を計算し、低周波数領域では Klemens のべき乗則に従うが、高周波数領域においては変曲を伴う比較的複雑な分布を示すことがわかった。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。その結果、Longitudinal Acoustic 分枝の熱伝導への寄与が最も大きく、全体の熱伝導率 $330 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ のうちの 35 %程度を占めることが明らかになった。一方で、Optical 分枝はほとんど熱伝導に寄与しないことがわかった。なお、これらの計算において、熱伝導率の計算セルのサイズへの依存性は殆ど見られなかった。最後に、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示唆を得た。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(2360178)、GCOE プログラム「機械システム・イノベーション国際拠点」、豊田理化学研究所の補助によって行われた。

文 献

- (1) Pop, E., Dutton, RW., Goddson KE., “Monte Carlo simulation of Joule heating in bulk and strained silicon”, *Applied Physics Letters*, Vol. 86, Issue 8, (2005), pp. 082101 1-3.
- (2) Majumdar, A., “Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures”, *Science*, Vol. 303, No. 5659, (2004), pp. 777-778.
- (3) Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T., O’Quinn, B., “Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit”, *Nature*, Vol. 413, No. 6856, (2001), pp. 597-602.
- (4) Poudel, B., Hao, Q., Ma, Y., Lan, Y., Minnich, A., Yu, B., Yan, X., Wang, D., Muto, A., Vashae, D., Chen, A., Liu, J., Dresselhaus, MS., Chen, G., Ren, Z., “High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys”, *Science*, Vol. 320, No. 5876, (2008), pp. 634-638.
- (5) Hochbaum, AI., Chen, R., Delgado, RD., Liang, W., Garnett, EC., Najarian, M., Majumdar, A., Yang, P., “Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires” *Nature*, Vol. 451, No. 7175, (2008), pp 163-167.
- (6) Tang, J., Wang, HT., Lee., DH., Farady, M., Huo, Z., Russell, TP., Yang, P., “Holey silicon as an Efficient Thermoelectric Material”, *Nano Letter*, Vol. 10, No. 10, (2010), pp 4279-4283.
- (7) 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, Vol. 50, No. 211, (2011), pp. 21-28.
- (8) Klemens, PG, “The thermal conductivity of dielectric solids at low temperatures”, *Proceeding of the Royal Society London A*, Vol. 208, No. 1092, (1951), pp. 108-133.
- (9) Herring, C., “Role of low-energy phonons in thermal conduction”, *Physical Review*, Vol. 95, Issue 4, (1954), pp. 954-965.
- (10) Callaway, J., “Model for lattice thermal conductivity at low temperatures”, *Physical Review*, Vol. 113, Issue 4, (1959), pp. 1046-1051.
- (11) Holland, MG, “Analysis of lattice thermal conductivity”, *Physical Review*, Vol. 132, Issue 6, (1963), pp. 2461-2471.
- (12) Broido, DA., Ward, A., Mingo, N., “Lattice thermal conductivity of silicon from empirical inter atomic potentials”, *Physical Review B*, Vol. 72, Issue 72, (2005), pp. 014308 1-8.
- (13) Volz, SG, Chen, G., “Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity of silicon crystals”, *Physical Review B*, Vol. 61, Issue 4, (2000), pp. 2651-2656.
- (14) Murakawa, A., Ishii, H., Kakimoto, K., “An investigation of thermal conductivity of silicon as a function of isotope concentration by molecular dynamics”, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 267, Issue 3, (2004), pp. 452-457.

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
- (15) Schelling, PK., Phillpot, SR., Keblinski, P., "Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity", *Physical Review B*, Vol. 65, Issue 14, (2002), pp. 144306 1-12.
 - (16) Sellan, DP., Landry, ES., Turney, JE., Mcgaughey, AJH., Amon, CH., "Size effects in molecular dynamics thermal conductivity predictions", *Physical Review B*, Vol. 81, Issue 21, (2010), pp. 214305 1-10.
 - (17) Ladd, A., Moran, B., Hoover, W.G., "Lattice thermal conductivity: A comparison of molecular dynamics and anharmonic lattice dynamics", *Physical Review B*, Vol. 34, Issue 8, (1986), pp. 5058-5064.
 - (18) McGaughey, AJH., Kaviani, M., "Quantitative validation of the Boltzmann transport equation phonon thermal conductivity model under the single-mode relaxation time approximation", *Physical Review B*, Vol. 69, Issue 9, (2004), pp. 094303 1-12.
 - (19) Shiomi, J., Maruyama, S., "Non-Fourier heat conduction in a single-walled carbon nanotubes: Classical molecular dynamics simulations", *Physical Review B*, Vol. 73, Issue 20, (2006), pp. 205420 1-7.
 - (20) Henry, AS., Chen, G., "Spectral phonon transport properties of silicon based on molecular dynamics simulations and lattice dynamics", *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, Vol. 5, No. 2, (2008), pp. 141-152.
 - (21) Goicochea, JV, Madrid, M., Amon, C., "Thermal properties for bulk silicon based on the determination of relaxation times using molecular dynamics", *ASME Journal of Heat Transfer*, Vol. 132, Issue. 1, (2010), pp. 012401 1-11.
 - (22) Thomas, JA., Turney, JE., Iutzi, RM., Amon, CH., McGaughey, AJH., "Predicting phonon dispersion relations and lifetimes from the spectral energy density", *Physical Review B*, Vol. 81, Issue 8, (2010), pp. 081411 1-4.
 - (23) 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, (2010), pp. 1879-1883.
 - (24) Stillinger, FH., Weber, TA., "Computer simulation of local order in condensed phases of silicon", *Physical Reveiw B*, Vol. 31, Issue 8, (1985), pp. 5262-5271.
 - (25) Mingo, N., Yang, L., "Phonon transport in nanowires coated with an amorphous material: An atomistic Green's function approach", *Physical Review B*, Vol. 68, Issue 24, (2003), pp. 245406 1-12.
 - (26) Schelling, PK., Phillpot, SR., Keblinski, P., "Phonon wave-packet dynamics at semiconductor interfaces by molecular-dynamics simulation", *Applied Physics Letters*, Vol. 80, Issue 14, (2002), pp. 2484-2486.