

不規則系におけるナノスケール熱輸送のシミュレーション解析

Yijia WU, Anilkumar Chirag

東京大学 大学院工学系研究科

1. はじめに

固体材料における熱輸送の理解は、熱マネジメント技術における材料設計および最適化にとって極めて重要である。結晶においては、熱輸送は伝播性フォノンによって担われるとするフォノンガスモデル(phonon gas model: PGM)によって良く記述され、半古典的なボルツマン輸送方程式(Boltzmann Transport Equation: BTE)を用いることで効果的な解析が可能である。しかしながら、界面や結晶粒界、不純物、あるいは完全な非晶質化といった構造的無秩序が導入されると、フォノン輸送の挙動は大きく変化する。これは、散乱の増加や振動モードの局在化などの機構に起因している。特に完全非晶質材料においては、熱輸送は伝播的な性質から逸脱し、振動エネルギーのランダムウォーク的な拡散に支配される。

近年では、局在モードおよび拡張モード、さらにそれらの結合を考慮した 2 チャネルモデルが提案され、非晶質系における熱輸送の理解に向けた理論的枠組みが構築されつつある。しかしながら、現時点では依然として多様な無秩序材料に対して統一的な物理描像を提供するには至っておらず、さらなる理論的および数値的検討が求められている。

このような無秩序構造が熱キャリアの輸送をいかに抑制するかについて理解を深めることは、熱伝導の制御および最適化の観点から重要であり、熱絶縁材やバリアコーティングなど、先進的な熱マネジメント技術の開発に広く応用可能である。そのためには、振動モードごとの詳細な熱輸送メカニズムの解析が不可欠であり、高性能計算(HPC)の活用が重要な役割を果たす。

本研究では、不規則性が導入された代表的な 2 つの系、すなわちグラファイト層間化合物(Graphite

Intercalation Compounds: GICs)および不純物導入アモルファスシリコン(a-Si)を対象に、非平衡分子動力学(NEMD)法および振動モード解析を用いた熱輸送特性の比較解析を行う。

2. FeCl₃-黒鉛層間化合物における熱輸送解析

本研究では、グラファイトおよびその FeCl₃-グラファイト層間化合物(Graphite Intercalation Compounds: GICs)における熱伝導率挙動の理解をさらに深めることを目的として、層間構造(Stage-n)ごとの特性を詳細に調査した。ここでの「Stage-n」とは、隣接する FeCl₃ 層の間に存在するグラフェン層の数を意味する。

非平衡分子動力学(NEMD)法を用いたこれまでの解析により、熱伝導率が Stage 数に対して構造依存的な非単調な傾向を示すことが明らかとなった。このメカニズムを解明するために、スペクトルエネルギー密度(SED)解析を行い、周波数および波数に依存したフォノンの分散関係を抽出した。これにより、フォノンの平均自由行程およびコヒーレンス長といった熱輸送に関わる重要な物理量を定量的に算出した。その結果、純粋なグラファイトと比較して平均自由行程は減少し、コヒーレンス長は増加する傾向が確認され、FeCl₃ 層間化に伴う熱伝導率の抑制メカニズムに新たな知見を提供した(図 1a,b)。

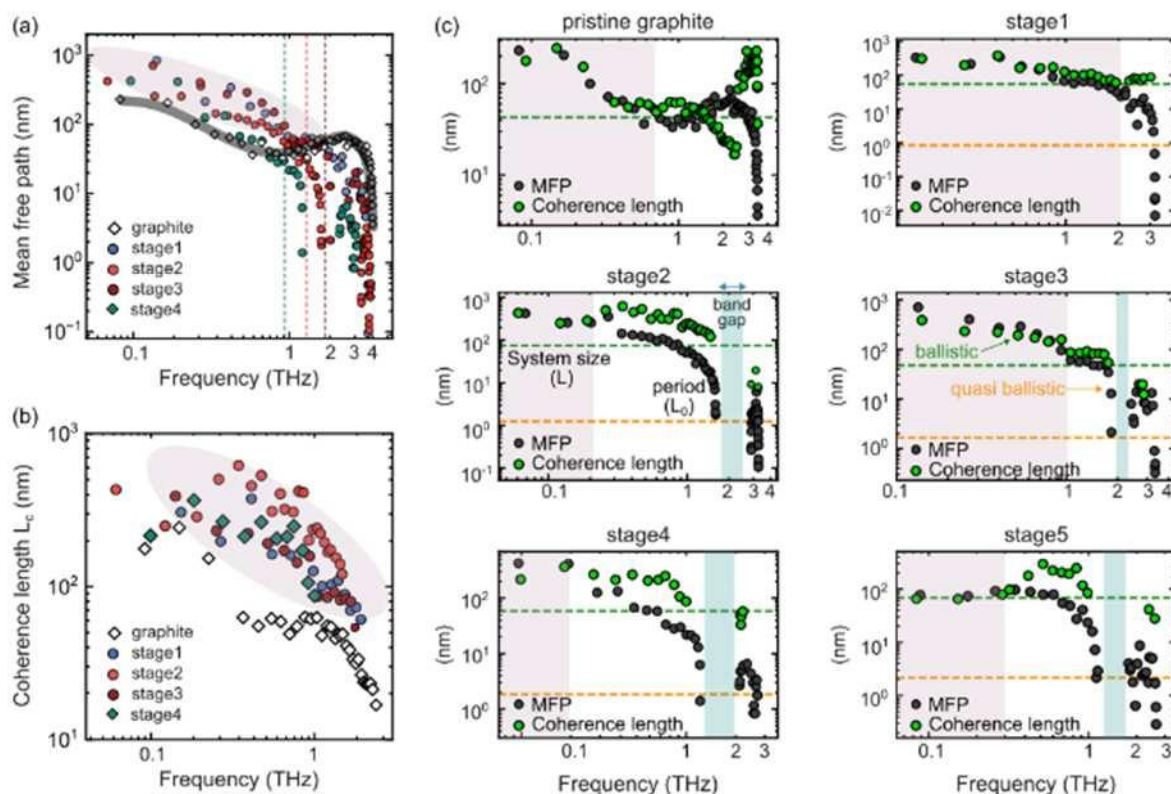


図1: グラファイト層間化合物 (GIC) の各ステージにおける熱輸送特性の比較。a) 各 Stage GIC における平均自由行程の周波数依存性の比較。b) 各 Stage GIC におけるコヒーレンス長の比較。c) 各 Stage GIC における平均自由行程およびコヒーレンス長の直接比較。

3. 不純物導入によるアモルファスシリコンの熱輸送特性

アモルファスシリコン (a-Si) における不純物の影響を評価するため、非平衡分子動力学 (NEMD) シミュレーションを実施し、熱輸送特性の変化を調査した。非晶質材料においては、熱伝導は伝播モード(propagons)と非伝播モード(diffusons)の双方によって担われており、不純物がこれらの振動モードに及ぼす影響を定量的に評価することは困難とされている^[1,2]。

本研究では、Si 原子の一部をランダムに質量が2倍の Si 同位体に置換することで不純物を導入し、異なる原子濃度 (at%) に対してその影響を解析した。その結果、10 at%の不純物濃度において熱伝導率は10~20%減少し、この傾向は実験結果とも良い一致を示した(図 2a)。密度状態 (Density of States) の計算からは、この熱伝導率

の低下は質量効果による音速の低下ではなく、他の要因によるものであることが示唆された。

興味深いことに、純粋系と不純物導入系において同程度の熱伝導率を予測する Allen-Feldman 理論^[2]では、本研究で観測された熱伝導率の顕著な抑制を説明することができなかった。そこで、固有モード分解 (Normal Mode Decomposition: NMD) を用いた解析を行った結果、リラクゼーション時間は大きく変化していないことが示された(図 2b)。一方、固有モードに基づく参加率 (Participation Ratio: PPR) の計算により、不純物の導入によって振動モードの局在化が顕著に強まっていることが明らかとなった。このモードの局在化こそが、熱伝導率低下の主要因であると考えられる。

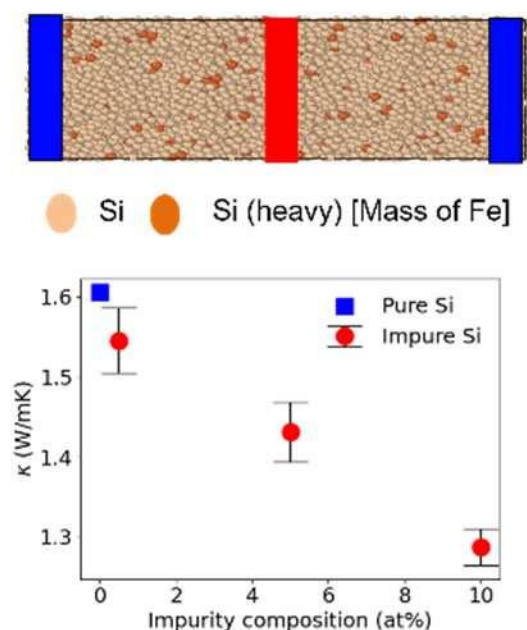


図 2：重い Si 同位体を導入したアモルファス Si (a-Si) に対する NEMD 計算結果。10 at%の不純物濃度において、熱伝導率が約 10～20%低下することが確認された。

4. おわりに

本研究では、 FeCl_3 層間化合物 (GICs) および不純物導入アモルファスシリコン (a-Si) を対象に、非平衡分子動力学 (NEMD) 法および振動モード解析を用いて熱輸送特性を評価した。GICs においては、層間構造の違いに起因するコヒーレント輸送からインコヒーレント輸送への遷移が明らかとなった。一方、a-Si では、不純物導入によって振動モードの局在化が強まり、それが熱伝導率の抑制に寄与していることが確認された。これらの結果は、構造的無秩序がフォノン輸送に及ぼす影響を定量的に理解するうえで有用であり、将来的な熱マネジメント材料の設計に向けた有益な知見を提供するものである。

参考文献

- (1) J.M. Larkin et al., Phy. Review B., 89, 144303 (2014)
- (2) P. B. Allen et al., Philosophical Magazine, 79, 11-12 (1999)