

論文の内容の要旨

Atomistic study of vibrational and transport properties of phonons with first-principles anharmonic lattice model

(第一原理非調和格子モデルを用いた
フォノン振動・伝導特性の原子論的研究)

氏名 只野 央将

1 本研究の動機および目的

熱伝導率はマイクロ・ナノスケール材料の性能を左右する重要な物理量であることから近年注目を浴びている。例えば、微細化が進む集積回路では発熱がデバイスの信頼性や効率を低下させることから、より効果的な冷却システムが求められている。そのための材料として、例えば熱伝導率が高く熱力学的にも安定なカーボンナノチューブに期待が集まっている。また、次世代のエネルギー問題に対する取り組みの一つとして、高効率の熱電変換材料を求める研究が盛んに行われているが、熱電変換材料の性能は電子の輸送係数のみならず、格子熱伝導率が極めて重要な役割を担っていることが知られている。格子熱伝導率が低いほど性能指数 ZT が向上する傾向があるため、表面や界面構造の導入や非調和性の高い構造を用いた格子熱伝導率の低減とそれに伴う ZT の向上が試みられている。

上述のような新奇材料をより効率的に探索するためには、実験だけではなく理論的なアプローチも欠かせない。特に密度汎関数理論 (DFT) と近年の計算機が目覚ましい発展により、さまざまな輸送係数を非経験的に見積もることが可能になりつつある。ところで、電子系の輸送係数は比較的複雑な系においても見積もりが可能である一方、フォノン (格子振動) 伝導率の見積もりは、その高い計算コストから、単純な系に限られていた。そのため、例えば理論的に ZT を見積もる場合においても、格子熱伝導率はコントロールパラメータとして扱われる事が多く、その結果理論と実験結果の関連づけを困難にしている。

以上のような課題を乗り越え、理論的な性能予測の信頼性を高めるため、我々は固体のフォノン伝導

率を第一原理的に計算するための枠組みを開発した。我々の手法では、まず比較的小規模の第一原理計算の結果を参照として汎用的なモデル関数を構築する。次に、そのモデルと多体摂動論あるいは分子動力学法を組み合わせることで格子熱伝導率の見積もりを行う。本手法の妥当性はバルクシリコンで確認し、その後、非常に複雑な構造をもつ熱電材料 I 型クラスレートにおいてもその有用性を示した。

2 計算手法

固体中で各原子はおのおのの平衡点を中心に振動していると仮定する。原子の変位 $\{u_i\}$ が十分小さければ、系のポテンシャルエネルギーを以下のように Taylor 展開で近似することが可能である。

$$V - V_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{ij} u_i u_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \Phi_{ijk} u_i u_j u_k + \frac{1}{4!} \sum_{i,j,k,\ell} \Phi_{ijkl} u_i u_j u_k u_\ell + \dots$$

ここで添字 i には原子の番号と変位方向の情報が含まれている。各次数の結合定数 $\{\Phi\}$ は調和および非調和の原子間力定数 (IFC) であり、これらは原子種や結晶構造に依存するパラメータである。上記のモデルを我々は非調和格子モデル (ALM) と呼び、そのパラメータを第一原理的に決定する。具体的には、DFT の枠組みで様々な変位において原子に働く力をサンプルし、ALM による力が DFT の結果を最も上手く再現するように IFC を決定する。ALM はパラメータに関して線形関数なので、パラメータの推定は線形最小自乗問題に帰着できる。我々の手法では、任意次数のパラメータを推定することが可能であり、DFT によるサンプリングをより効率よく行うために第一原理分子動力学 (FPMD) を用いている。

得られた調和および非調和 IFC をもとに、我々は Boltzmann 輸送方程式 (BTE) もしくは非平衡分子動力学法 (NEMD) を用いて格子熱伝導率の見積もりを行う。BTE では緩和時間近似を採用し、フォノン緩和時間として 3 次の非調和項に起因する 3 フォノン相互作用のみを考慮する。BTE では低温で重要になるフォノンの量子統計性を考慮することが可能である一方、高温で重要な 4 次以上の非調和項の効果を考慮することは計算コストの観点から困難である。そのため高次非調和項の効果が重要になる場合には、NEMD に代表される分子動力学法が有用となる。NEMD 法は表面や界面系への適用も容易である一方、BTE にくらべてサイズ依存性が顕著で特に熱伝導率が高い系では注意が必要である。

3 バルクシリコンの熱伝導計算

我々はバルクシリコンに前述の手法を適用し、その妥当性を検証した。始めに、高温 (500 K, 1000 K) における FPMD を行い変位と力のデータを蓄えた。そのデータをもとに、3 次から 6 次までの非調和 IFC を推定した。得られた 3 次および 4 次 IFC の精度は先行研究と遜色がないこと、サンプリング温度への依存性は小さいことを確認した。また、フィッティングの際に 5 次、6 次の補正項を考慮しない場合、3 次や 4 次のパラメータがやや過小評価される事も明らかにした。得られた IFC を BTE および NEMD と組み合わせることで熱伝導率を評価した。得られた温度依存性を図 1 に示す。図からわかるように BTE による計算結果は実験値と非常に良く一致している。このことから、高温の FPMD の結果をもとに推定したパラメータの精度に関しては満足できると言える。

NEMD では熱流方向に有限サイズ L_z のシミュレーションセルを用意し、セルの両端に温度差を設けることで非平衡状態が達成される。長時間シミュレーションの後に系が定常状態に達すれば、Fourier の

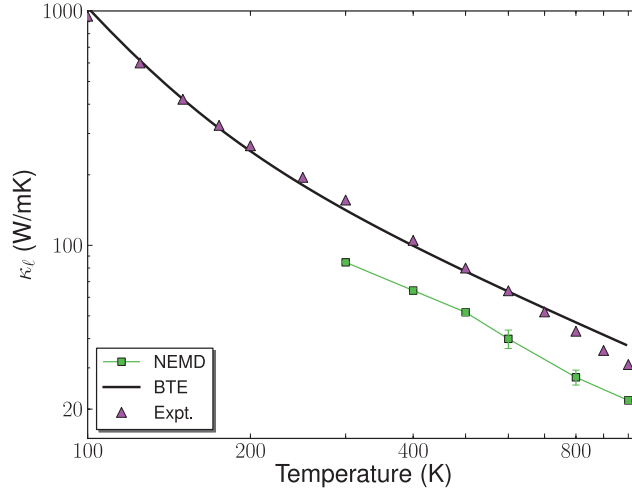


図1 バルクシリコンにおける格子熱伝導率の温度依存性。計算 (BTE:実線, NEMD:四角) および測定値 (三角) の比較。

法則から熱伝導率 $\kappa_{\ell}(L_z)$ が得られる。ところで、平均自由行程 ℓ が L_z より大きなフォノンには有限サイズ効果の影響を大きく受けるため、 L_z/ℓ が小さい領域では熱伝導率のサイズ依存性が顕著になる。図1におけるNEMDの結果は、 $L_z = 138, 207, 276$ nm における $\kappa_{\ell}(L_z)$ から外挿によって $\kappa_{\ell}(\infty)$ を見積もった値を示している。バルクシリコンの平均自由行程は非常に長く (数 μm)、そのため L_z/ℓ が十分に大きくとれないことが過小評価の一因として考えられる。

4 I型クラスレートにおけるフォノン特性の第一原理計算

I型クラスレート化合物は次世代の熱電材料として注目を浴びている物質であり、ユニットセルに54原子を含む複雑な構造を持っている。構造は12面体および14面体を構成するケージ原子とそれら多面体で構成される籠に内包されるゲスト原子から構成される。I型クラスレートの熱伝導率は非常に低く、籠内のゲスト原子の稼働領域と格子熱伝導率に相関が見られることが知られている。ところが、ゲスト原子が熱伝導率に与える影響については合意が得られていない。BTEに基づく簡単な解析によると、熱伝導率 κ は比熱 C 、群速度 v および緩和時間 τ を用いて $\kappa = \frac{1}{3}Cv^2\tau$ と書ける。I型クラスレート化合物の低い熱伝導率は、群速度の低下によってもたらされるのか、あるいは緩和時間の減少によるものなのかを理解することは非常に重要である。

我々は、本研究の重要な課題としてI型クラスレート化合物の格子熱伝導率を第一原理的に見積もった。Ba₈Ga₁₆Ge₃₀ (BGG) を主な計算対象とし、実験で観測される対称性を仮定してIFCの計算を行った。さらに、シリコンの場合と同様にBTEおよびNEMDによる熱伝導率の見積もりを行った。その結果 $T = 100$ K における格子熱伝導率としてBTEとNEMDでそれぞれ0.82および 1.4 ± 0.2 W/mK という値を得た。現実の構造の不規則性を考慮すると、これらの値は実験値の1.1–1.9 W/mKと非常に一致を示していると言える。また、熱伝導率の低いクラスレートでは L_z/ℓ を十分大きくとれるのでNEMDの精度が期待でき、さらには、ユニットセルが大きいのでBTEよりも計算効率が高くなることを確認した。

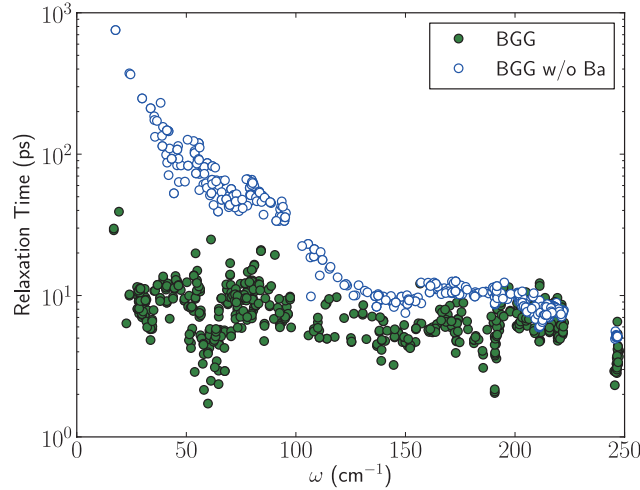


図2 $B_8Ga_{16}Ge_{30}$ (filled circle) および $Ga_{16}Ge_{30}$ (open circle) におけるフォノン緩和時間の振動数依存性。 $T = 100$ K.

ゲスト原子の効果を検討するため、我々は BGG 系の第一原理計算の結果を用い、Ba ゲストを除いた $Ga_{16}Ge_{30}$ 系の ALM を構築した。このような取り扱いが許されるのは、ケージ原子間の相互作用に比べてケージ-ゲスト間相互作用が非常に弱いためである。ゲスト無しモデルに対し BTE に基づく解析を行った結果、フォノンの緩和時間 τ が BGG 系と比較して一桁以上上昇することが明らかになった (図 2)。低エネルギーのフォノンはゲスト原子の影響をより強く受けていることが図からわかる。一方、ゲスト原子の有無は群速度に大きな変化もたらさないことも明らかになった。すなわち、I 型クラスレーターの低い熱伝導率は、ケージ-ゲスト間相互作用によりフォノン群速度よりもむしろフォノン緩和時間が低下することによってもたらされるといえる。さらに我々は Ba 原子のポテンシャル局面が double-well 構造を持つ $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ に対しても振動解析を行い、BGG との違いについて解析を行った。

5 まとめと展望

本研究では、第一原理に基づく非調和格子モデルの構築および Boltzmann 輸送方程式あるいは非平衡分子動力学法との組み合わせによる格子熱伝導率計算の枠組みを開発した。本手法はバルクシリコンの様な単純な系から I 型クラスレート化合物のような複雑な系まで適用可能であり、二桁も値の異なる熱伝導率を定量的に計算できることを確認した。また、第一原理計算に基づく数値実験から、I 型クラスレートではケージ-ゲスト間相互作用によるフォノン緩和時間の大幅な減少が熱伝導率低下の重要な要素であるという示唆が得られた。本手法はバルク系のみでなく表面系や界面系にも適用可能であるため、例えばナノワイヤにおいて表面構造が熱伝導率に与える影響や、特にデバイス接続面において重要な界面熱抵抗などを非経験的に取り扱うことが可能になると期待できる。