

# 論文審査の結果の要旨

氏名 只野 央 将

格子熱伝導率は電子輸送係数と共に、①集積回路などに用いる極微材料の冷却効率や②熱電変換材料の性能係数  $ZT$  等に影響を及ぼす重要な基本物理量である。電子輸送係数の非経験的予測へ向けての試みは進展しているものの、格子熱伝導率に関しては、これまで比較的簡単な系に対する研究に限られてきた。包括的な計算を、格子熱伝導率に関しても行えることは重要である。本学位請求論文（以下、本博士論文と記す）では、格子熱伝導率の第一原理計算に関する二つの手法を提唱し、それらを格子熱伝導率が大きく異なる固体結晶（シリコンと熱電材料 I 型クラストレート）に適用することにより、定量的な計算が可能であることについて述べられている。また、それぞれの計算手法の特徴が具体的に示されている。

本博士論文は英語で書かれており、8つの章より構成されている。第1章から第4章までは導入部である。まず第1章では、熱伝導率の説明とこれまでの理論予測の事例に関して紹介されている。また、先行研究に対する本博士論文の位置づけについてされている。第2章は、本博士論文で用いる密度汎関数理論や原子間力の計算に関する紹介に充てられている。第3章では、原子間力にもとづいてフォノンの調和項および非調和項を計算するための手法が、結晶の対称性の取り扱いを含めて説明されている。第4章は、フォノンの基本的性質についての紹介に充てられている。

博士論文の主要な結果は、第5章から第7章にまとめられている。

第5章では、フォノンの第一原理計算結果を用いて格子熱伝導率を求めるための、二つの計算手法について述べられている。一つ目は、調和フォノン系を非摂動系とし、非調和項によるフォノン散乱の影響を、ボルツマン方程式の緩和時間近似に基づき求める方法である。計算された緩和時間とフォノンの群速度から格子熱伝導率を求めることができる。二つ目は、温度差を与えたフォノン系に対して非平衡分子動力学計算を行い、熱流の平均値を求める方法である。熱流と温度差の比から格子熱伝導率を求めることができる。この二つの方法の長所、短所についての議論もされている。

第6章では、シリコン結晶に対して行った結果について述べている。まず、フォノンの調和項および非調和項を第一原理分子動力学計算から求める方法について紹介し、得られた結果が実験値をよく再現している事を確認している。また、フォノン系を3から6次までの非調和項で近似するときの精度について詳細な確認を行っている。さて、計算結果であるが、ボルツマン方程式において3次までの非調和項を用いた場合、100Kから800Kまでの広い温度範囲において、格子熱伝導率の実験値を良く再現する事が示

されている。すなわち、この系に対する定量計算を可能にするという当初の目標が達成されている。次に、非平衡分子動力学計算結果について述べてある。計算結果のサイズ依存性が大きいので、データを補外して結果を得ているが、その結果は系統的に実験結果をやや下回っていることが示されている。その原因は、補外の精度が不十分であるとしている。この結果は、シリコンのような散乱長の大きな系での非平衡分子動力学計算には超大規模な計算が必要となり、あまり効率が良くないことを示唆している。

第7章では、I型クラストレートに適用した結果について述べている。非平衡分子動力学計算を適用した場合、この系が小さな散乱長を持つゆえ、サイズ依存性が弱く、しかも格子熱伝導率の実験値を良く再現できることが示されている。また、低温領域では、ボルツマン方程式を用いた計算も実験値をよく再現できることが示されている。さらに、この結晶にBa原子をゲスト原子として導入した時の格子熱伝導率の計算を行い、それが著しく小さくなる事を見出した。この変化の原因を突き止めており、その理由が、フォノン群速度よりも、フォノン緩和時間に対して、ゲスト原子による影響が大きいことにあるとしている。

最後の第8章では、得られた結果がまとめられた。

以上、各章の紹介と共に本博士論文で得られた知見を解説した。本博士論文は、格子熱伝導度に関する先駆的理論研究として意義あるものと認められる。この物理量を第一原理的に計算する手法を提案し、格子熱伝導度が大きいシリコンと、それが小さいクラストレートに対して定量的に実験を再現しただけでなく、ゲスト原子の影響についての新しい知見を得ることに成功している。今後、同手法を様々な結晶に適用してより深い理解を得ることは今後の重要な課題であるが、本博士論文はその理論研究の端緒となるものと期待される。以上の評価により、審査員全員が学位論文として十分なレベルにあり、博士（理学）の学位を授与できると判断した。

なお、本博士論文の第3章と第6章の内容は、共同研究者との共同研究を含むが、それはPhysical Review B誌で公表されている。本博士論文提出者が主体となって計算および結果の解釈を行ったものであり、本博士論文提出者の寄与が十分であると判断される。またこの件に関して、共同研究者の常行真司氏、合田義弘氏から同意承諾書が提出されている。