

論文の内容の要旨

論文題目 フォノン気体モデルに基づいた熱電変換材料の熱伝導解析

氏 名 志賀 拓磨

1. 緒言

熱電変換効率は無次元性能指数(ZT)によって特徴づけられる。 ZT は材料の電気および熱物性の両方に依存し、 $ZT=(S^2\sigma/\kappa)T$ で表される。ここで S は Seebeck 係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率、 T は絶対温度である [1]。 $ZT>1$ が熱電変換の実用水準であるが、多くの材料がこれを下回っているため、本格的な実用化に至っていないのが現状である [2]。しかしながら近年、新しい材料探索指針や材料制御方法が提案され、それに伴って $ZT>1$ を超える実験結果も報告されるようになった。この背景にはマイクロ・ナノスケールにおける材料加工、合成技術、および測定技術の目覚ましい進展がある。

さらなる ZT の向上のためには、微視的かつ正確な電気および熱輸送の理論解析が必要であり、その中でも特に、拡散性が強く、制御が難しい熱伝導の解析が不可欠である。また実験的には、合金化などの構造制御によって、格子熱伝導率を低減することで ZT の改善が図られていることから、単結晶材料中の熱伝導のみならず、構造制御による格子熱伝導率への影響を解析することも必要である。

そこで本研究では、密度汎関数法と非調和格子動力学法を組み合わせた第一原理熱伝導解析を実際の熱電変換材料へ適用し、単結晶材料中の熱(フォノン)伝導解析を微視的かつ正確に行うこと、さらに分子動力学法を用いて合金化によるフォノン輸送への影響を微視的に解析することを目的とする。

2. 方法論

2.1 第一原理熱伝導解析

正確な熱伝導解析のためには、結晶中の原子間相互作用を正確に求める必要がある。そのため本研究では、密度汎関数法と実空間変位法[3]を用いて、原子間相互作用を記述する原子間力定数[4]の計算を行った。得られた原子間力定数と非調和格子動力学法[5]を用いて、材料の熱伝導解析を行った非調和格子動力学では、調和原子間力定数よりフォノン分散、比熱、群速度を計算した後、3-フォノン散乱過程における緩和時間を摂動論[4]に基づいて求め、格子熱伝導率はフォノン気体モデル[4]に基づいて計算した。

2.2 Normal Mode Projection(NMP)法

分子動力学法で求めた各原子の変位と速度に、格子動力学法[4]で求めた固有ベクトルを射影することで、結晶中の基準振動モードに分解した。その後、基準振動エネルギーの自己相関関数の時間減衰から、フォノン緩和時間を計算した。

3. 単結晶熱電変換材料の熱伝導解析

3.1 鉛テルライド(PbTe)材料の熱伝導解析

PbTe は岩塩型構造を持ち、 $ZT=0.8$ [1]を示す有力な熱電変換材料である。シンプルな構造を持つ材料は通常高い熱伝導率を示すが、PbTe の格子熱伝導率は室温で 2.2 W/m-K と、先天的に低い値を示す。この原因は格子の非線形性(非調和性)にあるとされ、中性子散乱実験[7]や第一原理計算[8]が行われてきた。これら先行研究によれば、PbTe の低い格子熱伝導率は横波光学フォノンの大きな非調和性、または縦波音響フォノンと横波光学フォノンの非調和カップリングによるものとされている。しかし、これらがどの程度格子熱伝導率に影響するかについては不明である。そこで本小節では、第一原理熱伝導解析を PbTe に適用し、先天的に低い格子熱伝導率の微視的メカニズムを調べた。

まずフォノン分散を計算した結果、音響分岐については極めて良い実験との一致が得られた。次にグリュナイゼン数[4]を計算した結果、先行研究[8]でもみられた横波光学フォノンの大きな非調和性が確認された。見積もったバルク単結晶の格子熱伝導率の温度依存性は幅広い温度領域において、実験[9]と定量的に一致した。

さらにフォノン毎の輸送を詳細に調べた結果、PbTe の先天的に低い格子熱伝導率は、横波音響フォノンは低い群速度を持つこと、また縦波音響フォノンは横波光学フォノンとの非調和カップリングの影響で小さい緩和時間を持つためであることに起因することが分かった。

3.2 マグネシウムシリサイド(Mg₂Si)材料の熱伝導解析

熱電変換の応用に向けては、材料調達のコストや毒性など、 $ZT>1$ 以外の律速条件が

ある。Mg₂Si は構成元素が豊富にあり、かつ無毒性であることから、PbTe の代替材料として注目されている環境調和材料である。本小節では第一原理熱伝導解析法を用いて、Mg₂Si の熱輸送解析を行った。

計算した Mg₂Si のフォノン分散関係は概ね定量的に実験を再現した。見積もったバルク単結晶の格子熱伝導率は実験値[10]よりも幾分大きい値が得られたが、実験試料が多結晶体であることを考慮すると、比較的实验を再現すると考えられる。

3.3 ナノ構造化による熱電特性への影響

格子熱伝導率を低減し ZT を改善するために、合金化やナノ構造化などの構造制御方法が実験的に取られている。本小節では、3.1, 3.2 節で得られた微視的情報から、構造制御、特にナノ構造化による格子熱伝導率の低減効果の定性的な評価を行った。

ナノ構造化された材料の格子熱伝導率を累積熱伝導率で表現した。ここで累積熱伝導率は、ある平均自由行程までのフォノンの格子熱伝導率への寄与を累積したものとして定義される。PbTe と Mg₂Si の累積熱伝導率の結果から、熱伝導の大半は、平均自由行程がそれぞれ約 10, 30nm 以下のフォノンによって輸送されることが分かった。これらをもとに、電気的特性が変化しない仮定の下、累積熱伝導率を用いてナノ構造化材料の ZT を計算した結果、ナノ粒子の代表長さが 50nm の場合には、単結晶と比較して、それぞれ最大で 9, 21% の ZT の増加が見込めることが分かった。

これらの結果から、効率的に格子熱伝導率を低減する構造制御方法として、PbTe では合金化もしくはナノ粒子を材料中に析出させる方法[11]、また Mg₂Si では、多数のナノ粒子を焼結する方法[1]が有用であることが分かった。

4 合金結晶中のフォノン輸送解析

合金化によるフォノン散乱の理論研究は古くから行われ、摂動論に基づいたモデルが数多く提唱されてきたが、これらモデルの妥当性や有効性については検証されていない。合金結晶中のフォノン輸送機構の正確な理解のためには、直接的に合金化によるフォノン散乱を計算し、摂動論モデルの有効範囲を調べる必要がある。そこで本節では、低濃度(2%)の Lennard-Jones 質量差合金結晶を対象とし、分子動力学法に基づいた NMP 法を用いて質量差散乱の影響を直接的に計算し、Tamura[12]によって導かれた質量差散乱モデルの有効範囲を調べた。

直接求めた質量差散乱による緩和時間は質量差の大小に依らず、レイリー散乱的な周波数依存性[4]を示した。また、Tamura モデルと比較し、摂動論的アプローチの妥当性と有効範囲を検証した結果、質量比が $m_i/m = 1.0 \pm 0.5$ の範囲内では、モデルが妥当であることを示した。逆説的にいえば、Tamura の質量差散乱モデルは 2% の低濃度であっても、質量比の大小によっては摂動論的な描像が破綻すること指摘した。ここで得られた結果は、合金化効果を定性的かつ定量的に表現するモデル構築において重要となる。

5 結言

熱電変換材料のフォノン輸送を第一原理的に解析し、熱輸送機構を微視的かつ正確に評価した。この結果を用いて、平均自由行程毎の熱伝導率への寄与を考慮することで、効率的な構造制御方法の決定指針を示した。また、質量差によるフォノン散乱を分子動力学法にて直接的に評価し、従来の摂動論モデルの妥当性と有効範囲を示すことで、モデルの改善点を指摘した。

参考文献

- [1] D. M. Rowe, *in Thermoelectric Handbook: Macro to Nano* (2005).
- [2] 熱電変換材料(環境調和型新材料シリーズ) (2005)
- [3] K. Esfarjani, *et al.*, *Phys. Rev. B* **77**, 144112 (2008).
- [4] G. P. Srivastava, *The Physics of Phonons* (2009).
- [5] K. Esfarjani, *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 085204 (2011). J. Shiomi *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 104302 (2011).
- [6] A. J. C. Ladd, *et al.*, *Phys. Rev. B* **34**, 5058 (1986). A. J. H. McGaughey, *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 094303 (2004).
- [7] E. S. Bozin, *et al.*, *Science* **330**, 1660 (2010). O. Delaire, *et al.* *Nat. Mater.* **10**, 614 (2011).
- [8] J. An, *et al.*, *Solid State Commun.* **148**, 417 (2008). Y. Zhang, *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 024304 (2009).
- [9] I. Ravich, *et al.*, *Semiconducting lead chalcogenides* (1970).
J. R. Sootsman, *et al.*, *Chem. Mater.* **18**, 4993 (2006).
- [10] M. Akasaka, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **104**, 013703 (2008). J. Tani, *et al.*, *Intermetallics* **15**, 1202 (2007). T. Sakamoto, *et al.*, *Thin Solid Film* **519**, 8528 (2011).
- [11] K. Biswas, *et al.*, *Nat. Chem.* **3**, 160 (2011).
- [12] S. Tamura, *Phys. Rev. B* **27**, 858 (1983).