

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301  
研究種目：基盤研究(C) (一般)  
研究期間：2014～2016  
課題番号：26420665  
研究課題名(和文) 第一原理電子状態計算に基づく熱電特性評価シミュレーションの創出と新規材料の探査

研究課題名(英文) Development of simulation method on thermoelectric properties and survey of novel thermoelectric materials based on first-principles electronic-state calculation

研究代表者  
中村 康一 (Nakamura, Koichi)  
京都大学・日本 - エジプト連携教育研究ユニット・特定准教授

研究者番号：20314239  
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：新規高性能熱電変換素子の開発のための指針を与えることを目的に、第一原理電子状態計算に基づくゼーベック係数の非経験的シミュレーション手法の創出、ビスマス・アンチモン合金の電子状態計算と熱電特性評価シミュレーション、新規ナノ構造熱電変換素子の設計と最適化を実施した。創出した非経験的シミュレーション手法は半導体材料のゼーベック係数を定性的・定量的に再現し、ナノワイヤへの低次元化によるゼーベック係数やパワーファクタにおける性能向上が示された。また、シミュレーションと連動してビスマス・アンチモン合金系の新規熱電材料の作製も行った。

研究成果の概要(英文)：The following topics have been performed to give a guideline for the development of novel high-performance thermoelectric transducers: derivation of ab initio simulation procedure for the Seebeck coefficient on the basis of first-principles calculation; electronic-state calculation and simulation on thermoelectric properties in bismuth-antimony alloys; design and optimization of novel nano-structured thermoelectric device. The simulation procedure gives the Seebeck coefficient in semiconducting materials qualitatively and quantitatively. The performance improvement in the Seebeck coefficient and power factor by dimensional reduction to nanowires can be simulated. New thermoelectric materials based on bismuth-antimony alloy have also been fabricated in conjunction with the simulation.

研究分野：量子材料学

キーワード：熱電特性 第一原理計算 シミュレーション ナノワイヤ ナノシート

## 1. 研究開始当初の背景

電気エネルギーと熱エネルギーの可逆変換作用である熱電効果は世界的に研究開発が加速され、今日では高性能熱電変換材料の開発が進められている。高性能熱電変換材料の開発においては、実験的研究だけでなく、熱電特性を評価するシミュレーションを用いた研究も広く行われているが、熱電効果は電子構造・フォノン構造・散乱機構といった要素が複雑に関係するため、熱電特性を左右する電荷と熱の輸送を精度よくシミュレーションで評価するのは難しく、とりわけ材料の原子レベルの構造から非経験的に熱電特性を評価するシミュレーション手法はまだ確立されていなかった。

また、シート状材料・ワイヤ状材料など低次元化を伴う材料の微細化は、同じ材料でも物性を左右する電子状態やフォノン状態が根本的に変化するケースが多く、これらの電子やフォノン状態の変化に対応してバルク材料とは著しく異なる電気物性や熱物性などをもつことになる。材料の微細化による熱電特性変化をシミュレーションによってあらかじめ把握しておくことは、高性能な熱電変換素子を新たに開発する際において不可欠の過程であり、原子レベルの構造から非経験的に熱電特性を評価するシミュレーション手法を確立することは重要な研究課題であった。

## 2. 研究の目的

材料の熱電特性を原子レベルの構造を与えるだけで非経験的に評価するシミュレーション手法を確立することをめざして、任意の半導体系・半金属系に対して、任意の温度やドーブ濃度、その他の条件(ひずみ、原子欠陥、不純物等)も加味した熱電特性を予測可能なシミュレーション手法を新たに創出し、高性能熱電変換素子の開発のための指針を与えることが目的である。具体的な項目を以下に示す。

(1) シリコン(Si)等の半導体材料のモデルを用いて、ドーブ濃度や温度を考慮した第一原理計算から得られる情報とボルツマン輸送方程式を組み合わせることでキャリアやフォノンの輸送現象を解析し、ゼーベック係数を導出するシミュレーション手法を創出する。

(2) 有望な熱電変換材料の1つであり、組成比によって熱電特性が敏感に変化するピスマス・アンチモン合金( $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ )について精密な第一原理電子状態計算を行い、本研究課題で創出するシミュレーション手法を適用して  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  合金の熱電特性における組成比依存、ドーブ濃度依存、温度依存を導出する。

(3) p型ナノワイヤ材料とn型ナノワイヤ材料で構成されるナノ構造熱電変換素子を設計し、本研究課題で創出するシミュレーション

手法に有限要素法も組み合わせ、素子全体の熱電特性を評価できるように計算プログラムコードを発展させる。

## 3. 研究の方法

(1) 簡便なバルク Si モデルおよびシリコンカーバイド(SiC)モデルを用いて、第一原理電子状態計算を行った。ドーブ濃度の表現は研究代表者がこれまでに開発した手法(フェルミエネルギーシフト)を採用し、フォノン構造は密度汎関数摂動論(DFT)を用いて計算した。第一原理電子状態計算から得られたキャリア構造およびフォノン構造の温度依存を明らかにして、これらをボルツマン輸送方程式に結び付ける新たな非経験的シミュレーション手法を開発した。いくつかの半導体モデルを用いてシミュレーションを実行し、シミュレーションの精度や低次元化への影響を議論した。

(2)  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  合金の周期系モデルを導入し、精密な第一原理電子状態計算を行った。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  合金のモデル化は、Bi 単体金属モデルをベースに、Bi 原子のうちの妥当な数を Sb 原子に置換することで表現した。フォノン構造は DFT 法を用いて計算し、擬調和振動子近似を考慮して有限温度下の電子構造を得た。ドーブ濃度の表現は研究代表者が半金属系にも適用できるように改良した手法を用いた。これらの計算で得られたデータを用いて、ゼーベック係数シミュレーション手法を  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  合金モデルに適用させて、熱電特性における組成比依存、ドーブ濃度依存、温度依存を導出した。

(3) MEMS デバイスの設計・解析用ソフトウェアを新たに導入して、p型ナノワイヤ材料とn型ナノワイヤ材料で構成されるナノ構造熱電変換素子を設計した。有限要素法を組み合わせ、素子全体の熱電特性を評価できるように計算プログラムコードを改良し、非経験的シミュレーションによる熱電特性値を用いてナノ構造熱電変換素子の最適化を行い、素子全体の熱電特性を評価した。

## 4. 研究成果

(1) 第一原理電子状態計算に基づくゼーベック係数シミュレーション手法の創出に関連する研究成果は下記の ~ である。

第一原理電子状態計算とボルツマン輸送方程式を結びつけたゼーベック係数シミュレーション手法を創出し、プログラムコードの開発を行った。シミュレーション手法創出のために用いる系としてドーブしたバルク Si およびバルク SiC モデルを採用し、ボルツマン輸送方程式から導出される緩和時間のエネルギー依存の影響を中心に検討を進め、イオン化不純物散乱、音響・光学フォノン散乱、谷間散乱に関する経験的な緩和時間の考

慮を含んだゼーベック係数の温度依存性を出力するプログラムコードを完成させた。シミュレーション結果はゼーベック係数に関するよく知られた基本性質（p型半導体ではゼーベック係数が正、n型半導体ではゼーベック係数が負、キャリア濃度が大きいほどゼーベック係数の絶対値は小さい）を正確に再現した。

これまでに研究代表者が創出した Si や SiC ナノワイヤモデルに加え、新たに酸化亜鉛（ZnO）ナノワイヤについても電子状態を検討した結果、ワイヤ壁の構造によって電気特性が著しく異なることを発見し、特異な熱電特性が得られる可能性を示した。

実験データを用いない *ab initio* 手法（非経験的な取り扱い）を徹底するため、緩和時間のエネルギー依存性をエネルギーの冪関数で表す形に改良し、ゼーベック係数を散乱定数の関数として表現することで非経験的なシミュレーションを可能にした。新たに作成したプログラムコードによりバルク Si や SiC のゼーベック係数が高い精度で定量的に得られることを確認した（図1）。

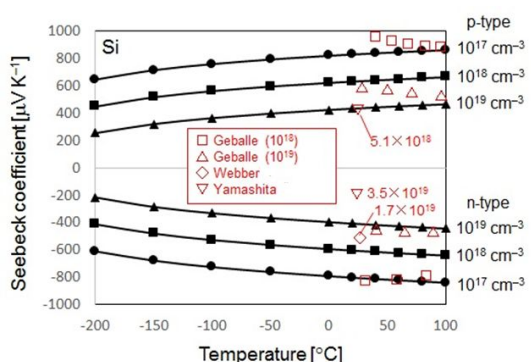


図1 バルク Si のゼーベック係数シミュレーション値（黒）と実測値（赤）

低次元化による性能向上を確認するため、Si, SiC, ZnO を用いた半導体ナノシートやナノワイヤに関するシミュレーションを行い、とりわけ低次元化に伴うキャリア状態密度の形状変化がゼーベック係数に与える影響を議論した。通常材料系ではエネルギー準位の数が多く、二次元系の場合に見られる階段関数状の状態密度は小刻みに増加して三次元系の場合の関数曲線とよく似た形となるため、ゼーベック係数のシミュレーションでは三次元から二次元への低次元化の効果はそれほど大きくないことが示された一方、一次元系では二次元系・三次元系と比較して有意なゼーベック係数の増大が見られ、一次元化によるゼーベック係数やパワーファクタにおける性能向上が示された（図2）。ワイヤ単軸ひずみやワイヤ表面状態の変化に伴うキャリア状態密度の形状がゼーベック係数に与える影響についても議論し、ゼーベッ

ク係数へのひずみの影響が小さいこと、およびダングリグボンドによってパワーファクタが減少することを明らかにした。

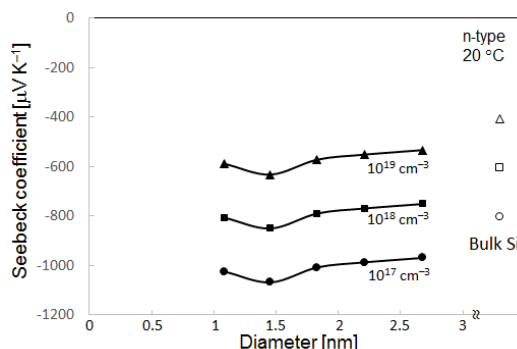


図2 n型Siナノワイヤのゼーベック係数シミュレーション値の直径依存性

当初の研究計画を超えて、ゼーベック係数シミュレーションをベースに、熱電特性のトータルの性能を示す無次元性能指数  $ZT$  を与える第一原理シミュレーション手法の開発に着手し、熱伝導性のキャリア拡散項を非経験的に計算するプログラムコードを完成させた。今後の展望として、 $ZT$  を非経験的に計算するシミュレーション手法を完成させることが最重要であり（図3）そのために必要な熱伝導性のフォノン拡散項を計算するシミュレーション手法を確立しなければならない。平成29年度からの基盤研究(C)「第一原理シミュレーションによるハイエントロピー合金熱電変換デバイス設計」で開発を進めていく。

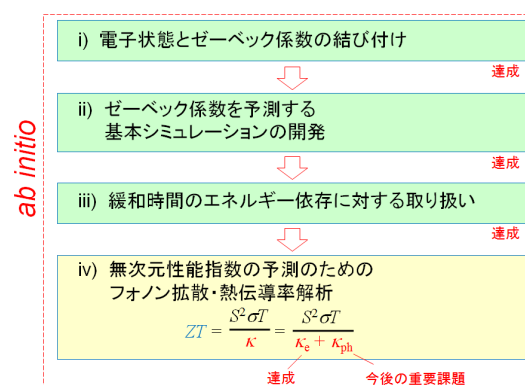


図3 無次元性能指数  $ZT$  の第一原理シミュレーション手法

(2) ビスマス・アンチモン合金の電子状態計算と熱電特性評価シミュレーションに関する研究成果は下記の ~ である。

低温化での有望な熱電変換材料である Bi-Sb 合金周期系モデル（バルクおよびナノワイヤ）を創出し、精密な第一原理電子状態計算を行った。Bi-Sb 合金のモデル化は Bi の三方晶結晶をベースに Bi 原子のうちの妥当

な数を Sb 原子に置換することで表現し、フォノン分散は DFPT 法または数値微分法によって計算して擬調和振動子近似に基づく有限温度での電子構造を得た。

Bi-Sb 合金モデル(バルクおよびナノワイヤ)を用いたゼーベック係数シミュレーションを行い、組成比依存、ドープ濃度依存、温度依存を導出するとともに、一次元化やワイヤ表面状態の変化に伴うキャリア状態密度の形状がゼーベック係数に与える影響を議論した。組成比が  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  のナノワイヤモデルでは 100K から 200K の温度領域で比較的大きな負のゼーベック係数が得られることを示した(図4)。

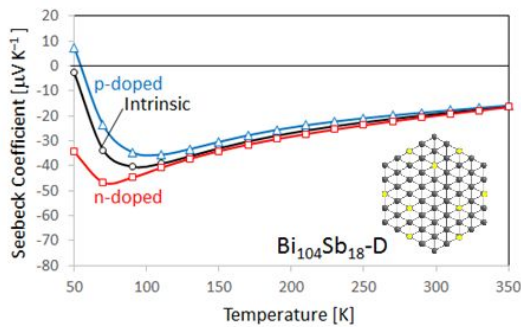


図4  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  のナノワイヤモデル ( $\text{Bi}_{104}\text{Sb}_{18}$ ) のゼーベック係数シミュレーション値

Bi-Sb 合金モデルの有限温度での電子状態計算やゼーベック係数シミュレーションの情報をもとに、新たに Bi-Sb 合金とグラフェンの複合材料モデルを導出し、電子構造や熱電特性の検討を行った。その検討結果からエジプト日本科学技術大学のグループとともに  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ /グラフェン複合材料の新規熱電材料を開発した(図5)。

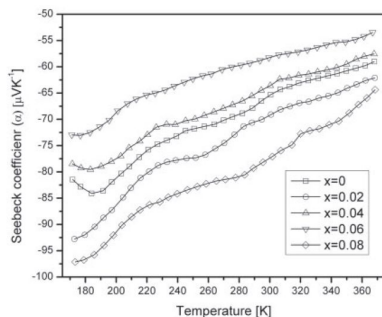


図5  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ /グラフェン複合材料(xはグラフェン比率)とゼーベック係数測定値

Bi-Sb 合金とグラフェンの複合材料モデルをもとに、新たに Pb-Te-Cu/グラフェン系の新規熱電材料を開発し、並行して Pb-Te-Cu 合金系のゼーベック係数シミュレーションを進めた。今後の展望として、実験と対応して Pb-Te-Cu 合金系のゼーベック係数シミュレーションを継続するとともに、平成 29 年度からの基盤研究(C)「第一原理シミュレーションによるハイエントロピー合金熱電変換デバイス設計」で取り扱う多元素合金系(Pb-Sn-Se-Te系やFe-Mn-Cr-Ni-Al系)におけるシミュレーションに発展させる。

(3) ナノ構造熱電変換素子へ応用するための新規熱電変換材料の探査に関連する研究成果は下記の通りである。

MEMS デバイスの設計・解析用ソフトウェアである IntelliSuite を新たに導入し、p 型 Si ナノワイヤバンドルと n 型 Si ナノワイヤバンドルを組み合わせた熱電対 18 個で構成されるナノ構造熱電変換素子を設計した(図6)。第一原理シミュレーションから得られた p 型および n 型 Si ナノワイヤの各種熱電変換特性値をパラメータとして設定して、キャリア・熱の拡散や起電力に関する有限要素法シミュレーションを行った。

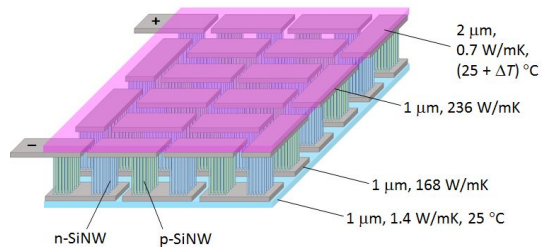


図6 シリコンナノワイヤ(SiNW)熱電対18個を用いた熱電変換素子

有限要素法シミュレーションの結果を用いてデバイスの構成やスケールの最適化ができるようにプログラムコードを改良した。このプログラムコードを用いてナノ構造熱電変換素子全体の熱電特性を評価した。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 9 件)

Mohamed S. El-Asfoury, Koichi Nakamura, and Ahmed Abdel-Moneim, First-Principles Simulation on Thermoelectric Properties in Bi-Sb System, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 誌, 査読有, 印刷中.

<http://iopscience.top.org/journal/1757-899X>

Koichi Nakamura, First-Principles Simulation on Seebeck Coefficient in Silicon Nanowires, Japanese Journal of Applied Physics 誌, 査読有, 56 巻, 2017, pp.06GH04-1-06GH04-7.  
DOI:10.7567/JJAP.56.06GH04

Mohamed Abd El-Naser Mansour, Ahmed Abdel-Moneim, and Koichi Nakamura, Effect of Copper Addition on Mechanical Properties of Nanostructured  $Pb_{1-x}Cu_xTe$  Thermoelectric Alloy Systems by Nanoindentation, Key Engineering Materials 誌, 査読有, 735 巻, 2017, pp.205-209.  
DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.735.205

Koichi Nakamura, First-Principles Simulation on Thermoelectric Properties in Low-Dimensional Materials, Solid State Phenomena 誌, 査読有, 258 巻, 2017, pp.77-80.  
DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.258.77

Koichi Nakamura, First-Principles Simulation on Seebeck Coefficient in Silicon and Silicon Carbide Nanosheets, Japanese Journal of Applied Physics 誌, 査読有, 55 巻, 2016, pp.06GJ07-1-06GJ07-8.  
DOI:10.7567/JJAP.55.06GJ07

Mohamed S. El-Asfoury, Mohamed N. A. Nasr, Koichi Nakamura, and Ahmed Abdel-Moneim, Thermoelectric Power Factor Performance of  $Bi_{85}Sb_{15}$ /Graphene Composite, Japanese Journal of Applied Physics 誌, 査読有, 55 巻, 2016, pp.045802-1-045802-5.  
DOI:10.7567/JJAP.55.045802

Koichi Nakamura, First-Principles Analysis on Seebeck Coefficient in Zinc Oxide Nanowires for Thermoelectric Devices, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 誌, 査読有, 108 巻, 2016, pp.012040-1-012040-9.  
DOI:10.1088/1757-899X/108/1/012040

Koichi Nakamura, First-Principles Simulation on Wire Diameter Dependence of Piezoresistivity in Zinc Oxide Nanowires, Japanese Journal of Applied Physics 誌, 査読有, 54 巻, 2015, pp.06FJ11-1-06FJ11-7.  
DOI:10.7567/JJAP.54.06FJ11

Koichi Nakamura, Electronic State and Piezoresistivity Analysis of Zinc Oxide Nanowires for Force Sensing Devices, Key Engineering Materials 誌, 査読有, 644 巻, 2015, pp.16-21.

DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.644.16

〔学会発表〕(計18件)

中村 康一, 電子状態計算による低次元半導体のフォノン伝搬解析, 第20回理論化学討論会, 2017年5月16日, 京都大学(京都市).

中村 康一, シリコンナノワイヤ熱電変換の第一原理解析とデバイス設計, 平成29年電気学会全国大会, 2017年3月16日, 富山大学(富山市).

Mohamed Abd El-Naser Mansour, Ahmed Abdel-Moneim, and Koichi Nakamura, Effect of Copper Addition on Mechanical Properties of Nanostructured  $Pb_{1-x}Cu_xTe$  Thermoelectric Alloy Systems by Nanoindentation, 7th International Conference on Advanced Materials Research, January 21, 2017, Hong Kong.

Koichi Nakamura, Design of Highly Efficient Thermoelectric Nanowires Based on First-Principles Structure, 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 10, 2016, Kyoto, Japan.

Mohamed S. El-Asfoury, Koichi Nakamura, and Ahmed Abdel-Moneim, First-Principles Simulation on Thermoelectric Properties in Bi-Sb System, 6th International Conference on Materials and Application for Sensors and Transducers, September 29, 2016, Athens, Greece.

中村 康一, 熱電変換特性に寄与するナノワイヤ材料設計, 第10回分子科学討論会, 2016年9月13日, 神戸ファッションマート(神戸市).

Koichi Nakamura, First-Principles Simulation on Thermoelectric Properties in Low-Dimensional Materials, 8th International Conference on Materials Structure and Micromechanics of Fracture (3rd International Symposium on Atomistic Modeling for Mechanics and Multiphysics of Materials), June 29, 2016, Brno, Czech Republic.

中村 康一, 半導体熱電特性への *ab initio* アプローチ, 第21回分子動力学シンポジウム・第9回マイクロマテリアルシンポジウム, 2016年5月27日, 富山大学(富山市).

中村 康一, 半導体材料の熱電変換特性予測におけるキャリア速度の考察, 第19回理

論化学討論会，2016年5月23日，早稲田大学（東京都）。

中村 康一，極薄半導体ナノシートにおけるゼーベック係数膜厚依存性の第一原理解析，平成28年電気学会全国大会，2016年3月18日，東北大学（仙台市）。

Koichi Nakamura，First-Principles Simulation on Sensing Properties of Silicon Carbide and Zinc Oxide Nanowires, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, December 18, 2015, Honolulu, USA.

Koichi Nakamura，First-Principles Simulation on Seebeck Coefficient in Semiconducting Nanomaterials, 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 13, 2015, Toyama, Japan.

Koichi Nakamura，First-Principles Analysis on Seebeck Coefficient in Zinc Oxide Nanowires for Thermoelectric Devices, 5th International Conference on Materials and Application for Sensors and Transducers, September 30, 2015, Mykonos, Greece.

Koichi Nakamura，First-Principles Approach to Thermoelectric Properties in Low-Dimensional Materials, MicRO Alliance Meeting 2015, September 25, 2015, Freiburg, Germany.

中村 康一，半導体ナノ材料のゼーベック係数における緩和時間の影響，第9回分子科学討論会，2015年9月18日，東京工業大学（東京都）。

中村 康一，第一原理計算に基づく半導体のゼーベック係数シミュレーション，第62回応用物理学会春季学術講演会，2015年3月12日，東海大学（平塚市）。

Koichi Nakamura，First-Principles Simulation on Wire Diameter Dependence of Piezoresistivity in Zinc Oxide Nanowires, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 6, 2014, Fukuoka, Japan.

Koichi Nakamura，Electronic State and Piezoresistivity Analysis of Zinc Oxide Nanowires for Force Sensing Devices, 4th International Conference on Materials and Application for Sensors and Transducers, June 11, 2014, Bilbao, Spain.

〔その他〕  
ホームページ等  
[http://www.ejust.cpiet.kyoto-u.ac.jp/koichi\\_nakamura](http://www.ejust.cpiet.kyoto-u.ac.jp/koichi_nakamura)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中村 康一 (NAKAMURA, Koichi)  
京都大学・日本 - エジプト連携教育研究ユニット・特定准教授  
研究者番号： 20314239

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

アハメド・アブデルモネイム  
(ABDEL-MONEIM, Ahmed)  
モハメド・エルアズフーリー  
(EL-ASFURY, Mohamed)