

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760178

研究課題名(和文) 第一原理に基づいた熱伝導解析によるバルク熱電変換素子の高性能化

研究課題名(英文) Improving bulk thermoelectric materials using heat conduction calculations based on first principles

研究代表者

塩見 淳一郎 (Shiomi, Junichiro)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40451786

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、密度汎関数法、格子動力学法、分子動力学法、モンテカルロ法をシームレスに練成させたマルチスケールフォノン輸送解析ツールを開発し、単結晶、置換型合金結晶、ナノ構造化結晶などのバルク熱電変換材料のフォノンモードごとの熱輸送を解析することに成功した。鉛カルコゲナイド、ハーフヘイスラー化合物、マグネシウムシリサイドなどの材料を対象として、まず単結晶について実験と比較して計算の妥当性を検証した上で、合金結晶の熱伝導率低減効果の組成比への依存性を明らかにした。さらに、累積熱伝導率や熱伝導率スペクトルの計算を通じて各材料に適したナノ構造の種類を同定し、材料設計指針を得た。

研究成果の概要(英文)：We developed a multiscale phonon transport calculation tool by seamlessly combining density functional theory, lattice dynamics, molecular dynamics, and Monte-Carlo methods to analyze phonon-mode dependent thermal transport in single crystal, substitutional alloy, and nanostructured bulk thermoelectric materials. We have targeted half-Heusler compounds, lead chalcogenides, and magnesium silicide as the base materials. After validating the calculation in comparison with experiments, extended calculations were performed for alloyed crystals to clarify the dependence of the thermal conductivity reduction on the composition ratio. Furthermore, through calculations of cumulative thermal conductivity and thermal conductivity spectra, we have identified the appropriate class of nanostructure for each base materials.

研究分野：熱工学

科研費の分科・細目：マイクロ・ナノスケール伝熱

キーワード：熱電変換 熱伝導 フォノン 第一原理 格子動力学 分子動力学

1. 研究開始当初の背景

熱エネルギーは、その強い拡散性から輸送や貯蔵が難しく、最も取扱いづらいエネルギー形態の1つと言える。しかし、熱はエネルギー変換カスケードの底辺に位置し、多くのエネルギー変換・輸送過程で発熱が生じる。従って、持続的社会的実現に向けては、熱エネルギーの再利用が鍵となる。実際に、1次エネルギーの大半が廃熱として排出されており、効率的かつ有用な未利用熱回収法の開発がエネルギー問題の解決への最重要課題である。本研究のテーマである熱電変換素子は熱を直接電気に変換することで、それを達成できる可能性を秘めている。

熱電効果の効率は通常、 $S^2\sigma T/\kappa$ で定義される性能指数によって評価される。ここで S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率である。熱電素子の歴史は古いが、1990年頃にナノスケールの低次元構造体の合成が可能になるに伴ってその性能は飛躍的に上昇し、近年新たな段階に入っている。低次元材料を用いる利点は、①キャリアの量子閉じ込め効果によって、ゼーベック係数及び電気伝導率の増大が期待されることと、②ナノスケールで影響の強い界面でのフォノン散乱を促すことによって格子熱(フォノン)伝導率を低減できることにあるとされ、超格子、量子ドット、量子井戸構造等を用いて実験室レベルでは非常に高いエネルギー変換効率が報告されている。

一方、実用化を念頭に製作工程も含めた費用対効果などを考慮すると、スケールアップが可能なバルク材料の方が好ましい。そこで、近年、ボールミルで粉砕したナノ粒子を焼結する手法やスピノーダル分解によってナノ結晶を母材中に析出させる手法などによって、内部にナノ構造を有するバルク熱電変換材料の開発が盛んに行われている。

バルク熱電変換材料のさらなる性能向上を目指す上でその熱輸送物性に関する知見は必需であり、特にナノスケールの構造の熱輸送への影響を考慮した正確な解析が切望されている。しかし、これまでの熱電変換材料の第一原理的な解析は電子物性に関するものが殆どであり、熱伝導に関しては、通常、比較的大雑把な近似を課した輸送モデルが用いられているのが現状である。特に、熱(フォノン)伝導に至っては、制御性が最も高い要素であるにも関わらず、解析モデルが初歩的なレベルに留まっており、実験結果を定性的に解釈する程度にしか使えないことが大きな課題である。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえて、本研究では、密度汎関数法、分子動力学法、ボルツマン輸送方程式をシームレスに練成させたマルチスケールフォノン輸送解析ツールを開発し、分子・ナノスケール構造のフォノン輸送物性への影響を第一原理に立脚して解析できるよ

うにする。

対象材料としては、近年非常に高い性能が報告されている鉛カルコゲナイド系材料および、持続性と安全性を兼ね備えた材料として近年注目されているハーフホイスラー化合物やシリサイドを選択して研究を進める。特に、ハーフホイスラー化合物やマグネシウムシリサイドは比較的対称性が良く、軽量であることから、格子熱伝導率が高いことが性能向上に向けた課題となっている。材料設計上の課題は、フォノンはガラスのように振る舞い、電子は結晶のように振舞う材料(Phonon Glass, Electron Crystal)の実現となる。従来、電気伝導率と熱伝導率はその密接な連動性によって別々に制御することが困難であったが、最近の研究で、ナノ材料ではフォノン輸送と電子輸送の長さスケールの違いを利用して熱伝導と電気伝導を独立して制御できる可能性が示されている。ここでは、同様のコンセプトにもとづいてフォノンの輸送の解析を多角的に進めることによって、バルク熱電変換材料の高効率化に向けた材料設計指針を示す。

3. 研究の方法

上述のフォノン輸送物性を解析的に明らかにするために、マルチスケールフォノン輸送解析ツールを開発した。図1にそのフローチャートを示す。まず、第一原理計算(密度汎関数理論)を用いて非調和力定数を求める。これをもとに、純結晶系であれば格子動力学法を用いて、合金系であれば分子動力学法を用いてフォノンの緩和時間を計算する。後者はノイズが大きい反面、実空間解析法であることから合金結晶などの比均一系を取り扱いやすい利点がある。次に、得られたフォノン輸送物性を入力として、線形化フォノンボルツマン輸送方程式をモンテカルロ法によって解く。モンテカルロ法を用いることによって、複雑な界面形状に対応することができ

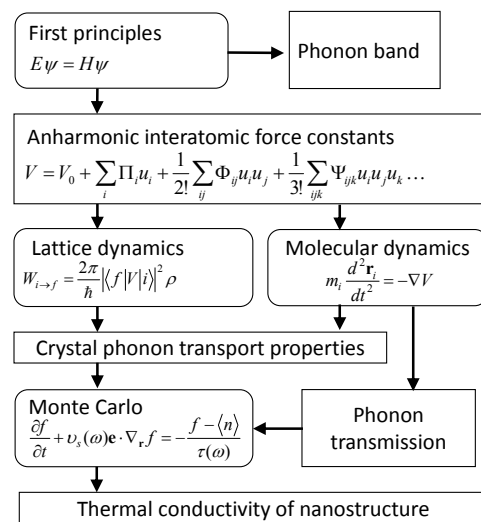


図1 マルチスケールフォノン輸送解析のフローチャート。

ると同時に、界面でのフォノンの透過・反射率を確率的に容易に導入することができる。

4. 研究成果

(i) 単結晶材料のフォノン輸送物性

まずは、原子間力定数を高次の非調和項まで求めることで、単結晶の格子熱伝導率を正確に表現するポテンシャル関数を構築した。次に、得られた原子間力定数をもとに、非調和格子動力学を用いてフォノンの散乱解析を行った。具体的には、結晶の内部熱抵抗を支配する 3-フォノン散乱プロセスに注目してフォノン散乱の素過程を確立論的に取り扱うことによって、フォノンモードに依存したフォノン緩和時間を計算した。さらに、フォノンの緩和時間近似にもとづいたボルツマン・パイアース輸送方程式を入力することで、結晶の格子熱伝導率を計算した。これらの計算によって、単結晶の格子熱伝導率が正確に求まるだけでなく、フォノンモードに依存したフォノン輸送特性が求まり、格子熱伝導のサイズ効果を評価することが可能になった。

以上の解析によって単結晶バルク熱電変換材料の格子熱伝導を第一原理に基づいて計算できるようになったことを受けて、その計算精度を検証するために、実験での測定値との比較を行った。一般に熱伝導率の温度性を比較して計算の精度を議論することが多いが、それではフォノンモードに依存した輸送物性の精度検証とは言えないため、ここでは熱伝導率に加えて非弾性中性子散乱実験で得られるフォノンスペクトル（動的構造因子）の比較を行った。非調和性の強い鉛テルルの場合について分散関係とスペクトルの線幅から得られる散乱頻度の比較を行ったところ、いずれにおいても良い一致が見られた。

(ii) 置換型合金結晶のフォノン輸送物性

分子動力学計法を用いて、従来の格子動力学を用いた方法では困難であった合金や不純物などの複雑系の計算を実現した。まずは経験的ポテンシャルを用いてシリコンゲルマニウム合金の平衡分子動力学計算を行い、得られる位相空間情報を固有モードに投影する方法によって、フォノンモードごとの緩和時間を求めた。申請者らが近年開発したスペクトル法と組み合わせることによって、比較的複雑な構造に対してもフォノン緩和時間を求めることが可能となった。このように、モードに依存した緩和時間が得られることで、材料の熱伝導率を計算するだけでなく、フォノンの平均自由行程に依存した熱伝導能が計算できるようになり、熱伝導率低減に適した材料内の粒界の長さスケールをある程度予測できるようになった。

加えて、より正確な解析の実現を目的として、第一原理にもとづいて求めた非経験的ポテンシャルを用いて、鉛テルル・鉛セレン合金の熱伝導率の計算を行った。正確な計算の

実現により、実験との詳細な比較が可能となり、合金化による局所的な質量差の効果や、力場の変化の効果などを系統的に評価した。その結果、これまで無視されることの多かった、合金化による局所的な力場の変化の効果が熱伝導低減に大きく寄与することが明らかになった。

(iii) ナノ構造のフォノン輸送物性

ナノ構造を利用して熱伝導率の低減することを念頭に置いた場合、フォノンの輸送物性は材料によって大きく異なるため、それぞれの基盤材料に対して適切なナノ構造の種類や長さスケールを同定することが必要となる。そのために有用な概念として、以下の式で表される累積熱伝導率がある。

$$\kappa_c(\Lambda_0) = \frac{1}{3} \int_{\Lambda_{\min}}^{\Lambda_0} C v \Lambda d\Lambda \quad (1)$$

ここで c , v , Λ はフォノンの比熱、群速度、平均自由行程である。つまり、累積熱伝導率とは、フォノンの格子熱伝導率への寄与を $\Lambda = \Lambda_{\min}$ から $\Lambda = \Lambda_0$ まで累積したものである。鉛テルル (PbTe)、マグネシウムシリサイド (Mg₂Si)、ハーフホイスラー化合物 (ZrCoSb) の累積熱伝導率をそれぞれの単結晶で規格化して図 2 に示す。図 2 の挿絵のような代表長さ L のナノ粒界を考えた場合、 $\Lambda < L$ の (拡散) フォンは単結晶材料の場合と同様に拡散するが、 $\Lambda > L$ の (弾道) フォンは粒内では拡散せずに界面散乱の影響を強く受ける (サイズ効果)。従って、累積熱伝導率を求めることで、サイズ効果によって熱伝導低減させるのに必要な L をおおよそ見積もることができる。実際には図 2 に示すように累積熱伝導率は Λ_0 に対して広く分布するため、目標とする低減率によって適宜 L を定めることになる。なお、 L が小さいほど熱伝導率は低下するが、微小化に要するコストを考慮する必要がある。加えて、熱電変換材料においては L をキャリア (電子または正孔) の平均自由行程より大きく保つ必要がある。

例えば、図 2 より ZrCoSb であれば数十～100 nm のナノ構造が作製できれば熱伝導率が有意に低減されることがわかる。このスケールであればナノ粒界を、粉末焼結によって比較的簡単に作製できる。一方、PbTe において同程度の熱伝導低減を達成するには 10 nm 以下のナノ構造が必要であることがわかる。しかし、このスケールのナノ粒界を焼結で作製するのは容易ではなく、この場合は数ナノメートルのナノ粒子が母材に埋まった Nanoinclusion をスピノーダル分解などによって作製する方が有効であると考えられる。このように、PbTe, Mg₂Si, ZrCoSb の各材料をナノ構造化する際に適した構造の種類を同定することができた。

(iv) 熱伝導率スペクトルの制御

上述の計算で得られたフォノン輸送物性をボルツマン方程式に連成し、モンテカルロ法によって定常状態の温度分布を計算することによって、変換効率の非常に高い材料として知られる PbTe 母材の中に SrTe の Nanoinclusion を析出させた材料の格子熱伝導率の理論限界値を同定した。さらに、フォノンの周波数に依存した熱伝導率を考えることによって、ナノ構造がどの周波数のフォノン輸送に影響を与えているかを明らかにした。その結果、図 3 に示すように、Nanoinclusion は PbTe の低周波数フォノンの輸送を低減することがわかった。一方で、上述の置換型合金結晶の計算から、不純物は高周波数フォノンの輸送を低減することがわかっており、Nanoinclusion と不純物が相補することによって、さらに大きな低減効果をもたらすという予測を得た。

このように、ナノ構造の熱伝導への影響を考える際、その周波数や波数への依存性を考えることによって、制御性の自由度が向上する。熱輸送を周波数や波長領域で考えることは熱放射などでは当たり前に行われているが、熱伝導ではフォノンの強い拡散性のため、工学的にはあまり議論されてこなかった。しかし、ナノスケールではフォノンが弾道的に振る舞うため、スペクトルを考える意義が大いにあると考える。このような熱伝導率スペクトルの計算が本マルチスケールフォノン輸送解析によって可能になったことで、材料設計への一定の有用性が示されたと考える。

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 17 件)

- ① Takuma Shiga, Takuru Murakami, Takuma Hori, Olivier Delaire, Junichiro Shiomi, Origin of anomalous anharmonic lattice dynamics of lead telluride, Applied Physics Express, 査読有, 7, 2014, 041801-1-4, 10.7567/APEX.7.041801
- ② Takuma Hori, Gang Chen, Junichiro Shiomi, Thermal conductivity of bulk nanostructured lead telluride, Applied Physics Letters, 104, 2014, 021915-1-5, 10.1063/1.4862323
- ③ Takuma Shiga, Takuma, Hori, Junichiro Shiomi, Effect of mass difference in isotope phonon scattering, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 53, 2014, 021802-1-6, 10/75767/JJAP.53.021802
- ④ Sho Hida, Takuma Hori, Takuma Shiga, James Elliott, Junichiro Shiomi, Thermal resistance and phonon scattering at the interface between carbon nanotube and amorphous polyethylene, International Journal of Heat and Mass Transfer, 査読有, 67, 2013, 1024-1029,

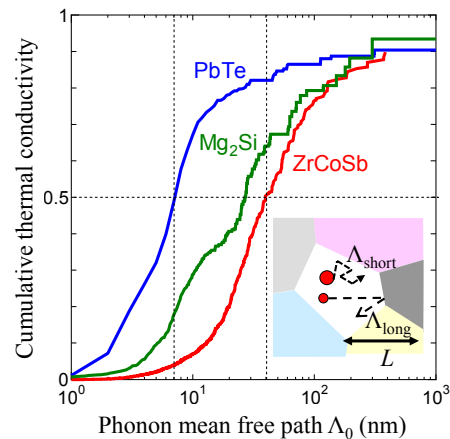


図 2 PbTe, Mg₂Si, ZrCoSb の累積熱伝導率。

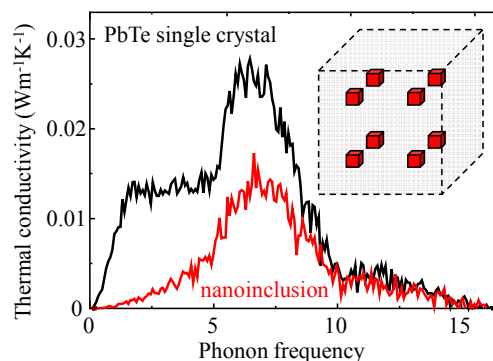


図 3 PbTe の熱伝導率スペクトルへの Nanoinclusion の影響。

10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.08.06

- ⑤ Takuru Murakami, Takuma Shiga, Takuma Hori, Keivan Esfarjani, and Junichiro Shiomi, Importance of local force fields on lattice thermal conductivity reduction of PbTe_{1-x}Se_x alloys, Europhysics Letters, 査読有, 102, 2013, 46002-1-5, 10.1209/0295-5075/102/46002
- ⑥ Takuma Hori, Takuma, Shiga, Junichiro Shiomi, Phonon transport analysis of silicon germanium alloys using molecular dynamics simulations, Journal of Applied Physics, 査読有, 113, 2013, 203514-1-6, 10.1063/1.4807301
- ⑦ Tengfei Luo, Jivtesh Garg, Junichiro Shiomi, Keivan Esfarjani, Gang Chen, Gallium arsenide thermal conductivity and optical phonon relaxation times from first-principles Calculations Europhysics Letters, 査読有, 101, 2013, 16001, 10.1209/0295-5075/101/16001
- ⑧ Xiao Yan, Weishu Liu, Hui Wang, Shuo Chen, Junichiro Shiomi, Keivan Esfarjani, Hengzhi Wang, Dezhi Wang, Gang Chen, Zhifeng Ren, Stronger phonon scattering by larger differences in atomic mass and size in p-type

- half-Heuslers, $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$, Energy & Environmental Science, 査読有, 5, 2012, 7543-7548, 10.1039/C2EE21554C
- ⑨ Takuma Shiga, Satoru Konabe, Junichiro Shiomi, Takahiro Yamamoto, Shigeo Maruyama, Susumu, Okada, Electronic, Magnetic and Thermal Properties of Graphene-Diamond Hybrid Structure, Applied Physics Letters, 査読有, 100, 2012, 233101, 10.1063/1.4725485
- ⑩ Zhiting Tian, Jivtesh Garg, Keivan Esfarjani, Takuma Shiga, Junichiro Shiomi, Gang Chen, Phonon Conduction in Lead Selenide (PbSe) and Lead Telluride (PbTe) and Their Alloys ($\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$) from First Principles Calculations, Physical Review B, 査読有, 85, 2012, 184303, 10.1103/PhysRevB.85.184303
- ⑪ Takuma Shiga, Junichiro Shiomi, Jie Ma, Olivier Delaire, Tomasz Radzynski, Andrzej Lusakovski, Keivan Esfarjani, Gang Chen, Microscopic mechanism of low thermal conductivity in lead-telluride, Physical Review B, 査読有, 85, 2012, 155203, 10.1103/PhysRevB.85.155203
- ⑫ 飛田翔, 志賀拓磨, 丸山茂夫, James A. Elliott, 塩見淳一郎, カーボンナノチューブ/ポリマー複合材の熱伝導における界面熱抵抗, 日本機械学会論文集 (B 編), 査読有, 78, 2012, 634-643
- ⑬ 堀 琢磨, 志賀 拓磨, 丸山 茂夫, 塩見 淳一郎, 分子動力学法によるシリコン結晶のモード依存フォノン輸送解析, 日本機械学会論文集 (B 編), 査読有, 78, 2012, 328-337
- ⑭ Alexey N. Volkov, Takuma Shiga, David Nicholson, Junichiro Shiomi, Leonid V. Zhigilei, Effect of bending buckling of carbon nanotubes on thermal conductivity of carbon nanotube materials, Journal of Applied Physics, 査読有, 111, 2012, 053501-1-10
- ⑮ Nishimura, Takuma Shiga, Shigeo, Maruyama, Kazuyuki Watanabe, Junichiro Shiomi, Thermal conductance of buckled carbon nanotubes, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 51, 2012, 015102-1-5, 10.1143/JJAP.51.015102
- ⑯ Junichiro Shiomi, Keivan Esfarjani, Gang Chen, Thermal conductivity of half-Heusler compounds from first-principles calculations, Physical Review B, 査読有, 84, 2011, 104302-1-9, 10.1103/PhysRevB.84.104302
- ⑰ Zhun-Yong Ong, Eric Pop, Junichiro Shiomi, Reduction of phonon lifetimes and thermal conductivity of a carbon nanotube on amorphous silica, Physical Review B, 査読有, 84, 2011, 165418-1-10, 10.1103/PhysRevB.84.165418

[学会発表] (計 10 件)

- ① Junichiro Shiomi, Phonon transport in

- nanostructured thermoelectric materials, IUMRS International Conference in Asia (招待講演), 2013/12/16, Bangalore, India
- ② Junichiro Shiomi, Multiscale phonon transport analysis of alloyed and nanostructured thermoelectric materials, ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress & Exposition (招待講演), 2013/11/17, San Diego, USA
- ③ Junichiro Shiomi, Multiscale analysis of phonon transport in nanostructured thermoelectric materials, The 32rd International Conference on Thermoelectrics (招待講演), 2011/7/3, Kobe, Japan.
- ④ Junichiro Shiomi, Multiscale analysis of phonon transport in thermoelectric materials, 2013 MRS Spring Meeting & Exhibit (招待講演), 2013/4/4, San Francisco, USA
- ⑤ Junichiro Shiomi, Thermal transport in carbon nanotubes in practical situations, Material Research Society, International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (招待講演) 2012/7/2, Singapore, Singapore
- ⑥ Junichiro Shiomi, Numerical analysis of mode-dependent phonon transport - Towards accuracy and complexity -, ISSP-CMSI international workshop/symposium on Material Simulation in Petaflops era (MASP2012) (招待講演), 2012/7/6, Tokyo, Japan.
- ⑦ Junichiro Shiomi, Microscopic heat conduction simulations for designing thermoelectrics, International Workshop on Micro/Nano-Engineering (招待講演) 2011/12/18, Kyoto, Japan
- ⑧ Junichiro Shiomi, Numerical analysis of mode-dependent phonon transport - Towards accuracy and complexity - 7th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena - Science and Engineering (招待講演), 2011/12/12, Shima, Japan.
- ⑨ Junichiro Shiomi, Keivan Esfarjani, Xiao Yan, Zhifeng Ren, Gang Chen, Lattice thermal conductivity of half-Heusler compounds from first principle calculations, International Thermoelectric Conference, 2011/7/20, Traverse City, USA
- ⑩ Junichiro Shiomi, Keivan Esfarjani, Gang Chen, Thermal conductivity of half-Heusler compounds from first principle calculations, Material Research Society (MRS) Spring Meeting, 2011/4/29, San Francisco, USA

[図書] (計 1 件)

- ① 塩見淳一郎, エヌ・ティー・エス, 「熱電変換材料の設計: 第一原理に基づく格子熱伝導解析」, 環境発電ハンドブック, 2012, 8 ページ

[産業財産権]

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.phonon.t.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

塩見淳一郎 (SHIOMI Junichiro)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：40451786