

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656398

研究課題名(和文)全電子混合基底第一原理計算による熱伝導と熱電デバイスの理論設計

研究課題名(英文)Theoretical design of thermal conductive- and thermoelectric- devices by all electron mixed basis ab initio calculation

研究代表者

川添 良幸 (Kawazoe, Yoshiyuki)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・名誉教授

研究者番号：30091672

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：熱現象は通常的第一原理計算による全エネルギー算定を遙かに超える問題であり、従来は現象論的な取り扱いに止まり、実験結果を用いない熱伝導率算定や高効率熱電変換材料の理論設計は不可能とされていた。

本研究では、この問題を量子力学理論の原点から再検討し、定量的な物性値算定を可能とした。格子の第一原理調和振動算定方策を非調和格子振動に拡張し、それを元に熱伝導率と熱電変換効率を算定した。まず、従来から知られているBiTe系を扱い、実験値と比較して十分な精度で計算結果が得られることを確認し、その後、まだ実験的に知られていないGeSe等を対象として、各種熱物性値算定を行った。

研究成果の概要(英文)：Since thermal phenomena are complex problem which can not be treated within the standard ab initio energy estimation, and only phenomenological models had been developed and applied. Therefore, it was believed to be impossible to estimate theoretically thermal conductivity without experimental help, and design better performance thermoelectric device. The present research tries to start from the basic quantum mechanics and to estimate thermal conductivity and thermoelectric conversion efficiency quantitatively. We have extended our method of estimating harmonic lattice vibration to unharmonic vibration, and using the computed phonons, estimated thermal conductivity and thermoelectric conversion rate. Firstly we estimated for BiTe, which is known experimentally, and confirmed the accuracy of our method. After this confirmation, we have tried to estimate thermal properties in GeSe to design new useful materials.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：第一原理計算 数値シミュレーション 非調和格子振動算定 熱伝導率算定 熱電変換の物性理論 全電子混合基底法開発 ワニエ関数 スーパーコンピュータ

1. 研究開始当初の背景

世界規模での人口増大、経済活性化、生活レベルの向上に伴い、エネルギー消費量が急増し、地球温暖化に代表される環境問題も深刻化している。再生可能エネルギー源の代表の太陽電池、大電力変換用のパワーデバイス、膨大に生産され活用されている計算機用集積回路で熱が重大な問題となり、さらに最終的エネルギー源として熱を有用エネルギーに再変換する熱電素子の研究が盛んになされるようになった。本研究開始時において、一般的には、従来の古典的電磁気学及び熱力学解析によってこの重要な問題を解決しようとしており、実験結果を用いない量子力学に基づいた熱問題に関係する物理量の算定は困難であると考えられていた。しかし、それでは問題の抜本的な解決には繋がらず、量子力学に基づく詳細な理論解析と新規有用材料の理論設計が望まれていた。格子振動の第一原理計算法を世界に先駆けて開発しプログラム化して公表した実績がある本研究グループは、本研究開始当時、非調和項を追加することにより熱伝導及び熱電変換の第一原理算定を可能とするための定式化と計算プログラムを開発しており、それを完成させ、具体的系への適用によりエネルギー・環境問題解決に一つの寄与を行うことを計画した。

2. 研究の目的

世界に先駆けて我々が開発した第一原理格子振動解析法とその具体的計算機処理プログラム PHONON (K. Parlinski, Z.-Q. Li, and Y. Kawazoe, PRL 78 (1997) 4063-4066, 500 回以上の引用回数、既に商品化) は、現在広く世界中の研究者が標準的に格子振動解析に用いるようになっている。また、我々の計算手法に従った同様の計算処理プログラムが数多く開発されている。本挑戦的萌芽

研究では、それに3次及び4次の非調和力定数計算を加し、熱伝導や熱電変換の第一原理シミュレーションを実現することを目的とした。本研究では、我々が20余年の歳月をかけて開発してきた全電子混合基底法第一原理計算プログラム TOMBO (TOhoku Mixed Basis Orbitals Ab initio simulation program package, Y. Kawazoe, K. Esfarjani, and K. Ohno, "Materials Design by Computer Simulation", Springer(1999))に、PHONONプログラムの拡張である非調和項計算ルーチンを追加することにより、高精度で迅速な熱伝導解析及び熱電変換素子設計を可能とする。

本挑戦的萌芽研究開始時点までに、ラトガス大学の Keivan Esfarjani 博士が立方晶結晶に対してタイトバインディング法による非調和項計算プログラムを開発し、シリコン結晶に対する熱伝導特性計算を実行して、実験との良好な一致を得ていた。また、インド科学院の Abhishek Singh 准教授は本研究グループと共同で第一原理計算結果そのものを使った非調和項計算プログラム作成に当たっており、それも取り入れて、TOMBOに統合化するし、一般の結晶系に拡張することで軽元素を含む広範な材料に対する計算を可能とし、熱伝導及び熱電変換計算プログラムを完成させる。さらに、完成したプログラムを並列化して高速性を実現し、神戸の次世代スパコン「京」を中心とした国内ネットワーク・スパコン HPCI(High Performance Computing Infrastructure)を活用した超大規模シミュレーション計算を実行し、各種デバイス中の熱伝導に対する量子力学解析による熱問題解決策策定、及び高効率熱電変換デバイスの理論設計を行い、その結果を実験家に提示する。

全電子法を用いる量子力学に基づく熱伝導及び熱電変換計算はなされたことがなく、本挑戦的萌芽研究が最初のものとなる。全電

子混合基底法の特長であるエネルギーの絶対値算定と軽元素系に対する高速処理性能を活用し、高効率で安価な新規熱電材料設計を行うことが出来る。本研究により、従来から知られていた Bi_2Te_3 等の熱電変換素子を超えた能力を有する普遍的な元素のみからなる新デバイスを超高速に高信頼性で探索出来るようになるため、究極の環境・エネルギー問題解決策である散逸した熱からの有用エネルギー変換 (energy harvest) が理論的に追求出来る。さらに、太陽電池や計算機用集積回路で重大な問題となっている熱処理を従来の古典的な取り扱いではなく、実験に依存せず実施可能な量子力学に基づく第一原理計算に基づいて取り扱い、抜本的な解決策を見出すことを最終目的とする。

3. 研究の方法

本研究の基盤要素である全電子混合基底法第一原理計算プログラム TOMBO は、本挑戦的萌芽研究の連携研究者である横浜国立大学の 大野かおる 教授が東北大学に在籍中から我々と継続的に共同開発している我が国では希有の定式化からオリジナルの第一原理シミュレーションプログラムである。これに、従来からの国際共同研究者である Keivan Esfarjani 博士及び Abhishek Singh 博士の開発した、タイトバインディング法及び第一原理計算による格子振動計算の非調和項計算ルーチンを追加し、熱伝導及び熱電変換材料に対して量子力学による絶対値での物理量計算を可能とする。研究開始当時、既に、熱電計算の要素的手法は立方晶の範囲では完成しており、本挑戦的萌芽研究では、それを一般的な構造を有する結晶に拡張すると共に、TOMBO の第一原理シミュレーション計算と統合し、複雑な実用材料への適用を可能とすることによって、新たな展開を図った。まず、実験的に調べられている Bi_2Te_3 等の物質で本研究成果のシミュレーション

プログラムによる計算結果の妥当性を確認し、その後、これまでに知られていない新規熱伝導及び熱電材料の探索を開始した。TOMBO が全電子法である強みを最大限に活用し、炭素等の軽元素を含むクラスレート系を中心に低価格で高効率な熱伝導及び熱電変換素子の設計を試みた。

大野かおる 教授との密接な連携により、TOMBO にラトガス大学の Esfarjani 博士が PHONON の拡張として開発したタイトバインディング法に基づく非調和項計算ルーチン (K. Esfarjani and H. Stokes, Phys. Rev. B 77, p. 144112 (2008) に最初の計算例を発表) を追加し、一般の結晶構造に対する計算に拡張して、軽元素を含む広範な材料系に対する高精度で高速な熱伝導及び熱電変換材料に対する物性値算定を可能とした。本研究グループの水関博志及び佐原亮二が、一ヶ月間招聘予定の海外共同研究者である Esfarjani 博士の滞在期間中に本申請課題の計算処理プログラムを完成させた。ただし、TOMBO は平面波と原子軌道関数の両方を用いたためにオーバーコンプリート問題の解決等が必要な複雑なプログラムであり、全エネルギーの 3 次及び 4 次微分の高精度算定は困難な問題であったため、初期の予定に比べて多大の研究時間を費やすこととなった。代表者が、連携研究者である横浜国立大学の 大野かおる 教授と一緒に、プログラムの完成度を確認し、問題点の洗い出しと改良を行った。その途中で、Belosludov 准教授が実験的に調べられている Bi_2Te_3 等の物質で本シミュレーション計算処理の妥当性を確認し、さらにプログラムの改良を行った。 Bi_2Te_3 系に対する熱電変換効率第一原理計算が、イオン性の低対称性結晶に対するものという意味で既に挑戦的なテーマであり、本挑戦的萌芽研究の成果として初めて理論計算が可能となる。さらに、TOMBO が全電子混合基底法である強みを最大限に活用し、炭素等の軽元素

を含む系を中心に低価格で高効率な熱伝導及び熱電変換素子の設計を開始する。

4. 研究成果

初期の予定に比べ、TOMBOの全エネルギー計算をその3次及び4次微分の算定が可能なまでに高精度化する段階で様々な問題が発生した。これらを順に解決し、現在は必要最低レベルではあるが満足出来る精度を達成することが出来ている。さらに、低い対称性しか持たないBi₂Te₃等の結晶系に対する数値計算は、単位胞に数百原子以上を含む系を扱うことになり、超大規模計算が必須となったため、HPCIのスーパーコンピュータを活用しても、待ち時間を含め良好な結果が得られるまでに数ヶ月がかかった。このため、本挑戦的萌芽研究の成果である第一原理シミュレーション計算プログラムTOMBOを広範な材料系に適用し、コンビナトリアル計算を実施することで工業的に有用な熱電材料を設計・提示するという目標の実現には、より高速なスーパーコンピュータの出現が待たれる状態である。

IV-VI 属カルコゲナイト物質であるGeSeは熱電材料として有望であり、本挑戦的萌芽研究の対象とした。480原子を対象とした超大規模第一原理シミュレーション計算を実施し、格子振動分散を得た。ここで分かったことは、原子間相互作用として膨大な組み合わせを取り込まないと高精度での格子振動分散が得られないことである。GeSeでは、対称性が低い上にカルコゲナイトの性質もあり、8までの原子を取り込んで初めて計算が十分に収束した。これは実に第41ニアレストネイバーまでが関係することを示す。

図1にバネ定数の原子間距離での減少の状況を、9.42Åまでにある第76ニアレストネイバーまで示した。格子振動の寿命の計算

は重いので、全ブリルアンゾーン中の6x6x6メッシュでk点積分を行ったが、完全に収束してはいない。

図2に、温度に対する熱伝導率の計算結果を示す。GeSeは斜方晶系であり、熱伝導率は、その3軸に対して異なる値を有する。通常は、熱伝導率には、群速度と寿命が大きい音響モードの寄与が大きいので、その分を抜き出して別に示した。GeSeの場合には、各音響モードは20%の寄与を有している。図から分かるように、音響モードが約半分の寄与をしている。

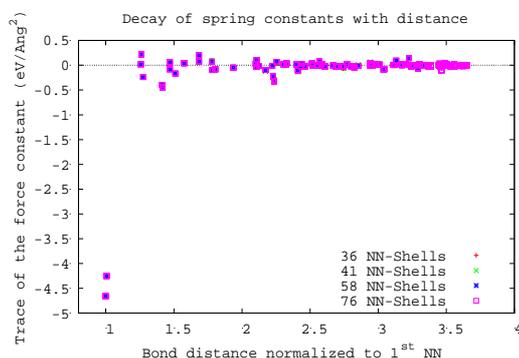


図1 ニアレストネイバー距離 2.57 Å を単位として表示した原子間距離とバネ定数の関係。

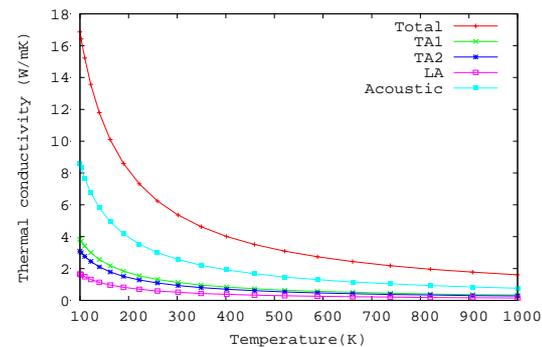


図2. 温度の関数として表示した全及び部分熱伝導率。全熱伝導率に比較して3つの音響モードと、その和の寄与を示す。

プログラムの改良は現在も続けており、一般公開も検討している。(TOMBOの本体部分は既に公開) また、これまでのシミュレーション計算結果は、今後、順次公表していく予定である

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0件)

[学会発表](計6件)

1. Kaoru Ohno, Riichi Kuwahara, Shota Ono, Hitoshi Adachi, Yoshifumi Noguchi, Marcel H. F. Sluiter, Ryoji Sahara and Yoshiyuki Kawazoe (招待講演)
TOMBO, an All-electron Mixed Basis Program
IUMRS ICA 2013
National Science Centre Complex, Bangalore, India
2013年12月16日～20日

2. 川添 良幸 (招待講演)
What can we simulate by TOMBO
The 4th International Workshop on Nanotechnology and application (IWNA2013)
Rex Hotel, Vung tau city, Vietnam
2013年11月14日～16日

3. 川添 良幸
Introduction of TOMBO
TOMBO20周年記念講演会
東北大学片平北門会館 2F 社会連携スペース
2013年8月21日

4. 川添 良幸 (招待講演)
Introduction of TOMBO
ACCMS-7 / TOMBO Seminar
Suranaree University of Technology, Thailand
2013年7月23日～25日

5. 川添 良幸
計算科学の実態と将来像
TOMBO 講習会 東北大学東京分室
2013年7月5日

6. 川添 良幸 (招待講演)
真の第一原理計算による基礎物理解と応用展開
電気学会 豊田工業大学
2013年5月16日

[図書](計0件)

[産業財産権]
出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川添 良幸 (Kawazoe, Yoshiyuki)
東北大学・未来科学技術共同研究センター・名誉教授
研究者番号：30091672

(2) 研究分担者

水関 博志 (Mizuseki, Hiroshi)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：00271966

ベロスルドフ ロディオ
(Belosludov, Rodion)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：10396517

佐原 亮二 (Sahara, Ryoji)
独立行政法人物質・材料研究機構・元素戦略材料センター構造材料ユニット 組織設計グループ
研究者番号：30323075

(3) 連携研究者

