

卒業論文

分子動力学法による鉛テルルの熱伝導解析

平成 24 年 2 月 3 日提出

指導教員 塩見 淳一郎 准教授

03100261 村上 拓

## 目次

第 1 章 序論	4
1.1 研究背景	5
1.1.1 熱電変換	5
1.1.2 熱電変換材料の性能	6
1.2 鉛テルル	7
1.3 鉛テルル/鉛セレン合金	8
1.4 研究の目的	8
第 2 章 計算手法	9
2.1 分子動力学法	10
2.2 非調和原子間力ポテンシャル関数	11
2.3 温度制御法	12
2.4 数値積分法	13
2.5 時間刻み	14
2.6 周期境界条件	15
2.7 熱流束	16
2.8 Green-Kubo 公式	17
2.9 エネルギースペクトル密度	18
第 3 章 ポテンシャル関数の改良	19
3.1 指針	20
3.2 計算条件	21
3.3 非調和原子間力を 3 次まで取り入れたポテンシャル関数	22
3.4 非調和原子間力を 4 次まで取り入れたポテンシャル関数	25
3.5 改良型非調和原子間力ポテンシャル関数	28
第 4 章 鉛テルル単結晶の格子熱伝導率	31
4.1 指針	32
4.2 計算条件	32
4.3 格子熱伝導率	33
第 5 章 鉛テルル/鉛セレン合金の格子熱伝導率	35
5.1 指針	36
5.2 計算条件	36
5.3 格子熱伝導率	37
第 6 章 結論	39
補章	41
参考文献	43
謝辞	45



## 第 1 章 序論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 熱電変換

近年，世界のエネルギー需要の増大に対する解決策の一つとして熱電変換が注目を浴びている[1-3]．熱電変換とは材料に温度差をつけて高温側から低温側への荷電粒子の拡散を促すことによって電圧差を生みだすゼーベック効果を利用した発電方法である．電子が多く含まれる n 型半導体材料は低温側が高電圧に，正孔が多く含まれる p 型半導体材料は高温側が高電圧になる．したがって，Fig. 1.1 に示すように p 型半導体と n 型半導体を組み合わせて素子を構成することで電流を取り出すことが可能となる．

このような発電方法を用いることにより，利用が困難である排熱を動力源に再利用できる．また，熱電発電素子は駆動部が存在しないことから静音性や耐久信頼性に優れ，その他にもサイズ拡張性が良く，分散型発電を担える特徴を持っている．しかし熱電変換は上記のような数々の利点を持っていながら，変換効率は約 10 %程度と低いので費用対効果が悪く，実用化が阻まれている．

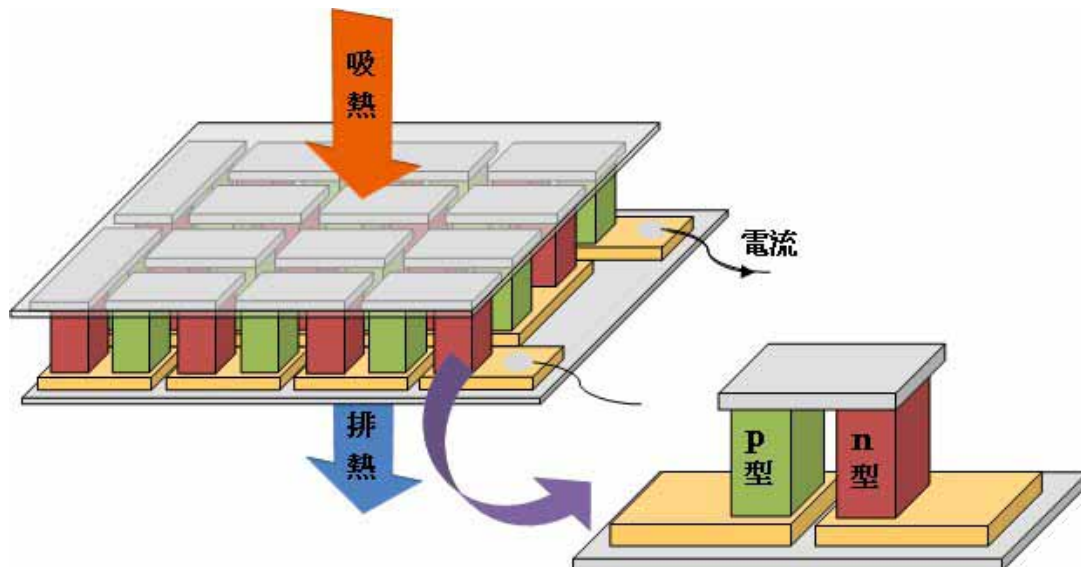


Fig. 1.1 熱電変換の模式図．

### 1.1.2 熱電変換材料の性能

熱電変換材料の性能の指標として無次元性能指数  $ZT$  があり，ゼーベック係数  $S$ ，電気伝導率  $\sigma$ ，熱伝導率  $\kappa$ ，絶対温度  $T$  を用いて，

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1.1)$$

と表現できる．ここで熱伝導率  $\kappa$  は電子による電子熱伝導率  $\kappa_e$  と格子による格子熱伝導率  $\kappa_l$  に分けられ，半導体である熱電変換材料では電子の移動度が低いため，一般に後者の寄与が大きい．式(1.1)を鑑みるに，熱電変換材料の性能を向上させるためにはゼーベック係数や電気伝導率を増大させるか格子熱伝導率を低減させる事が必要となる．しかしゼーベック係数，電気伝導率，電子熱伝導率は各々が密接に関係し合っているために，それらのうち一つだけを選択的に制御することが困難である．したがって，制御性の良い格子熱伝導率を構造制御によって低減し，性能向上を図ることに主眼を置いた研究が盛んに行われている．

格子熱伝導率を低減させる方法は大きく二つある．一つ目は合金化を行うことで原子配列の規則性を乱して格子熱伝導率を低減する方法[4-7]である．二つ目は材料をナノスケールで構造制御することで結晶界面を増やし結晶粒間の熱伝導を低減させる方法[8-10]である．Figure 1.2 にそれぞれの方法を用いた場合の格子熱伝導率の低減効果を示す．

今後は合金化とナノスケールでの構造制御を組み合わせることで格子熱伝導率を大幅に低減させることが期待されている．この為にはまず合金化によって材料の本質的な熱電性能を最大限高めることが求められる．

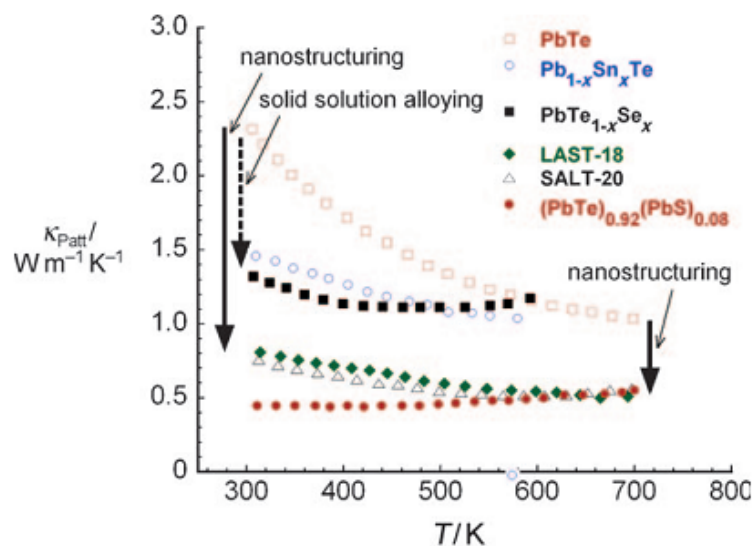


Fig. 1.2 様々な鉛テルルを基本としたサンプルの格子熱伝導率の温度依存性[2]．

## 1.2 鉛テルル

鉛テルル(PbTe)は Fig. 1.3 に示す Rock-Salt 型の面心立方構造を持つ中温度領域(400-800 K)の極性半導体熱電変換材料である。PbTe は適切な元素を添加することによって選択的に n 型半導体又は p 型半導体へと変化させることが可能である。その熱電変換材料としての性能は Fig. 1.4 に示す通り、n 型と p 型ともに中温度領域(400 K 付近)において  $ZT \sim 1.4$  と高い数値を示す[11]。更にヨウ素(I)やセレン(Se)などとの合金化[4-7]や薄膜化などのナノスケールの構造制御[8-10]によって  $ZT$  値の向上が図られている。

PbTe が熱電変換材料として幅広く研究されている理由として規則的な結晶性構造を持っているにも関わらず先天的に低い格子熱伝導率を有していることである。室温付近において PbTe の格子熱伝導率は約 2.2 W/mK であるのに対して、シリコン・ゲルマニウム多結晶合金( $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ )は同じ室温付近で約 10 W/mK と、純結晶の PbTe より格子熱伝導率が高い。

結晶構造の規則性が乱れた結晶よりも格子熱伝導率が低い原因は、PbTe の横波光学(Transverse Optical, TO)モードの強い非調和性から来るものとされており、実験的また理論的に調べられてきた。その中でも、近年 Delaire ら[12]による非弾性中性子散乱実験、Shiga ら[13]による非調和格子動力学計算によって、TO モードの強い非調和性が最も熱伝導に寄与する縦波音響モード(Longitudinal Acoustic, LA)モードの伝播を妨げ、低い格子熱伝導率を実現させていることが明らかとなった。

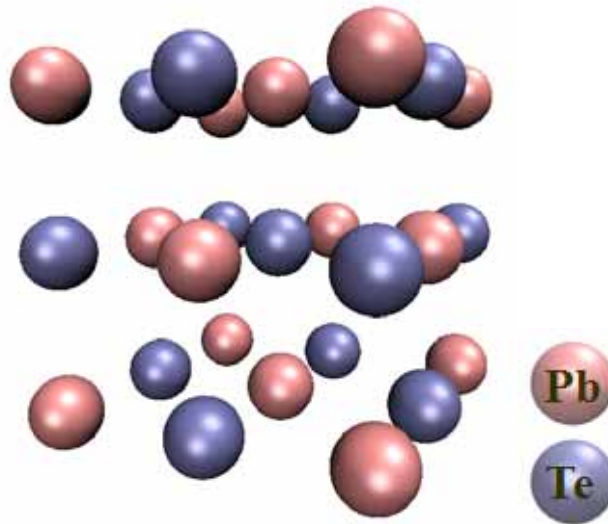


Fig. 1.3 鉛テルルの結晶構造の模式図。

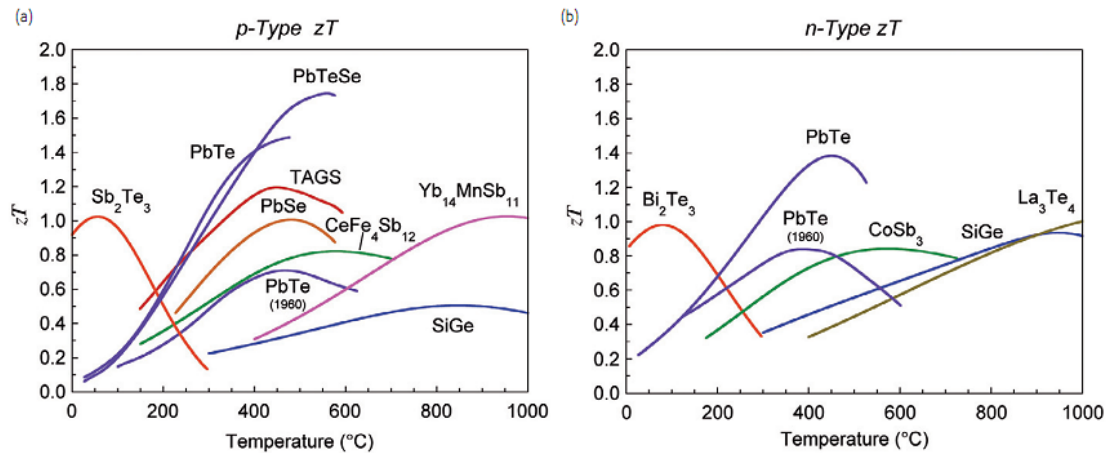


Fig. 1.4 主な熱電変換材料の性能分布図[11] . (a) p 型半導体 (b) n 型半導体 .

### 1.3 鉛テルル/鉛セレン合金

鉛セレン( $PbSe$ )はセレン( $Se$ )がテルルと同じ第6族に属する元素であることから鉛テルルと同様に Rock-Salt 型の面心立方格子構造を持つ極性半導体熱電変換材料である .

鉛セレンの熱電変換材料としての性能は鉛テルルに比べ格子熱伝導率が高いことから , 鉛テルルに劣ると考えられてきた . しかし近年 , 鉛セレンにナトリウム( $Na$ )を少量添加することで  $ZT \sim 1$  を達成した報告[14]や希少なテルルに対しセレンは自然界に豊富に存在していることから , 鉛セレンは鉛テルルの代替材料の筆頭候補となっている .

さらに , 鉛テルルは鉛セレンと合金化することにより , 300 K における格子熱伝導率を約 35 % 低減させて  $ZT \sim 1.8$  まで性能が向上するとの報告[7]もあり , 鉛テルル/鉛セレン合金の熱伝導性質の解明が期待されている .

### 1.4 研究の目的

熱電変換の性能向上のために合金化を中心とした格子熱伝導率を低減する実験が多く行われている中[4-7] , 数値解析による理論的な合金効果の理解が求められている . しかし , 鉛テルルの伝熱特性を正確に表現する原子間ポテンシャルが存在しないため , 数値解析は極少数しか行われていない[13,15] . そこで本研究では鉛テルルの適切なポテンシャルを開発した上で , 分子動力学法を用いて鉛テルル単結晶の熱伝導解析を行う . さらに , 応用として鉛テルルに加えるセレン原子の割合と格子熱伝導率との関係の解明を行う . 計算で得られた結果を踏まえ , 格子熱伝導率を低減するために最適なセレン原子の添加割合を提言することを目的とする .



## 第 2 章 計算手法

## 2.1 分子動力学法

分子スケールにおける熱伝導のシミュレーション手法は大きく二つに分けることができる。一方は、格子振動を波数空間で解析する非調和格子動力学法(Anharmonic Lattice Dynamics, ALD)であり、もう一方は、原子の運動を実空間で解析する分子動力学法(Molecular Dynamics, MD)である。非調和格子動力学法は規則的な構造をもつ対象を扱うことに長けているが、結晶構造が複雑化すると扱いが格段に困難となる。本研究では結晶構造が複雑となる合金を対象にして熱伝導解析を行う為、分子動力学法を採用した。

分子動力学法とは与えたポテンシャル関数により導かれる各原子に及ぼす力を用いて各原子に関する Newton の運動方程式を数値的に解くことで、原子の位置および速度を追跡するシミュレーション手法である。対象となる系の結晶構造や動力学は採用するポテンシャル関数によって決定される。

## 2.2 非調和原子間力ポテンシャル関数

各原子がそれぞれの平衡位置周りに微小振動している場合，系のポテンシャルエネルギーを式(2.1)のように，各原子の変位  $u_i$  を用いて Taylor 展開できる．

$$V = V_{eq} + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \Psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_i^\alpha u_j^\beta u_k^\gamma + \frac{1}{4!} \sum_{i,j,k,l} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} X_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} u_i^\alpha u_j^\beta u_k^\gamma u_l^\delta + \dots \quad (2.1)$$

ここで， $V_{eq}$  は平衡位置におけるポテンシャルエネルギーを， $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  は座標成分(直交座標の場合， $\alpha=x, y, z$ )を示す．また，各変位の展開係数  $\Phi, \Psi, X$  はそれぞれ調和，3 次の非調和，4 次の非調和原子間力定数(Interatomic Force Constant, IFC)と呼ばれ，次で表される．

$$\Phi_{ij}^{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta} \right]_{u_i^\alpha, u_j^\beta \rightarrow 0}, \quad \Psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} = \left. \frac{\partial^3 V}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta \partial u_k^\gamma} \right]_{u_i^\alpha, u_j^\beta, u_k^\gamma \rightarrow 0}, \quad X_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \left. \frac{\partial^4 V}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta \partial u_k^\gamma \partial u_l^\delta} \right]_{u_i^\alpha, u_j^\beta, u_k^\gamma, u_l^\delta \rightarrow 0} \quad (2.2)$$

$\Phi_{ij}^{\alpha\beta}$  は原子  $i, j$  がそれぞれ  $\alpha$  及び  $\beta$  方向に変位した際の調和原子間力定数，つまりバネ定数を示し， $\Psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$ ， $X_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$  は非調和原子間力定数を示す．原子間力定数は任意の力場において原子を微小変位させた時に周囲の原子に働く力を計算し，それをフィッティングして得る方法，Real-space displacement 法[13,16-18]を用いて計算する．

式(2.1)より原子  $i$  が受ける力の  $\alpha$  成分は

$$-F_i^\alpha = \frac{\partial V}{\partial u_i^\alpha} = \sum_{j,\beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_j^\beta + \frac{1}{2!} \sum_{jk,\beta\gamma} \Psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_j^\beta u_k^\gamma + \frac{1}{3!} \sum_{jkl,\beta\gamma\delta} X_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} u_j^\beta u_k^\gamma u_l^\delta + \dots \quad (2.3)$$

で表すことができる．

本研究では，4 次の非調和項まで含んだ多項式型の非調和原子間ポテンシャルを採用した．ここで，鉛テルルの調和・非調和原子間力定数の値は Shiga ら[13]が第一原理非調和格子動力学計算したものをを用いる．

### 2.3 温度制御法

温度を定義する系に対して，系を構成する原子の運動エネルギー $E_k$ の総和

$$E_k = \sum_i^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (2.4)$$

を求める．ここで  $m$  は原子の質量， $v$  は原子の速度， $N$  は系を構成する原子数，添え字  $i$  は原子の番号を示す． $E_k$  に比例する値として温度  $T$  を

$$\frac{3}{2} N k_B T = E_k \quad (2.5)$$

と定義する． $k_B$  はボルツマン定数( $k_B = 1.3807 \times 10^{-23}$  J/K)である．式(2.5)から系の温度  $T$  は系を構成する原子の速度  $v_i$  によって決まることがわかる．

この関係を利用するために，一定間隔ごとに式(2.4)，(2.5)を用いて系全体の温度を計算し取得した温度  $T$  と系全体の目標温度  $T_0$  を用いて次のように速度スケールリングを行う．

$$v'_i = v_i \sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad (2.6)$$

このようにすることで，(2.6)式によって得られる温度は次第に目標温度へと収束していく．

## 2.4 数値積分法

2.1 節で述べたように分子動力学法では原子間のポテンシャル関数を定義し、それを元に計算した力を用いて個々の原子について次に示す Newton の運動方程式を解く。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (2.7)$$

ここで  $\mathbf{r}$  は原子の位置ベクトルを、 $\mathbf{F}$  は力ベクトルを示す。しかし、この運動方程式は系の全自由度 3 に対する連立微分方程式であり、一般に解析的に解くことは不可能である。この為、運動方程式を差分展開し数値的に解くことが必要となる。本研究ではその方法の 1 つである速度 Verlet 法を用いる。ここで速度 Verlet 法とその元となる Verlet 法についてのアルゴリズムを示す。

式(2.7)を時刻  $t$  まわりで Taylor 展開し、時刻  $t + \Delta t$ ,  $t - \Delta t$  の時の位置を表現すると

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} + O(\Delta t^3) \quad (2.8a)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} + O(\Delta t^3) \quad (2.8b)$$

となる。

式(2.8a), (2.8b)の和と差を取り

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{F}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (2.9a)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\Delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + O(\Delta t^3) \quad (2.9b)$$

これらより時刻  $t + \Delta t$  における位置と  $t$  における速度を求め、3 次以上の微小項を無視し、

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{F}_i(t) \quad (2.10a)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.10b)$$

Verlet 法を得る。

Verlet 法は初期状態以降において位置と速度の更新に速度を用いない特徴を持つ。この為、2.3 節で述べた速度スケールリングによる温度制御を行うことができない。

そこで本研究では次に示す Verlet 法から派生したアルゴリズム、速度 Verlet 法を用いる。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t^2 \mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \quad (2.11a)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)\} \quad (2.11b)$$

速度 Verlet 法は Verlet 法とは異なり速度を用いて位置を更新していくため、速度スケールリングによる温度制御が可能となる。

## 2.5 時刻刻み

運動方程式を差分法によって解く際に重要なパラメータとなるのが時刻刻み  $\Delta t$  である。

$\Delta t$  が大きすぎる場合では系全体のエネルギーが保存されなくなる。一方  $\Delta t$  が小さすぎる場合では計算の際に桁落ちを招く場合や、シミュレーション時間に対する計算時間が増大してしまう場合がある。

本研究で扱う鉛テルルの格子振動の最大振動数はおよそ 3 THz[13,19]、つまり格子振動の周期は約 330 fs である。格子振動周期の 1/100 倍程度の時刻刻みであれば格子振動の振る舞いを十分に解像できる。

## 2.6 周期境界条件

現実の物質はアボガドロ数( $10^{23}$  個)程度の原子で構成されている．物質のマクロな諸性質を扱う際に全ての原子を考慮することは計算負荷の関係上，不可能である．そこで一部の分子を取り出し，立方体の計算領域に配置して計算を行う．このとき，計算領域の境界付近の原子は境界表面の影響を受けて計算領域内部の原子とは異なる挙動を示し，計算する性質に影響を及ぼしてしまう．そこで計算領域の境界に周期境界上条件を課し，擬似的に物質のバルク状態を表現して境界表面の影響を回避する．

周期境界条件とは Fig. 2.1 に描かれるような計算領域の周囲に計算領域とまったく同じ挙動を示すイメージセルを配置し，原子がある境界面から外に飛び出した場合には対面の境界面から同じ挙動で入ってくるように，また，計算領域内の原子にイメージセル内の原子による力が及ぶようにする境界条件である．周期境界条件を課する時には同一原子からの力の寄与を二重に受けないようにする為，ポテンシャルのカットオフ距離は計算領域の一辺の長さの半分以下に設定する必要がある．

本研究では立方体型の周期境界条件を課してバルク状態を再現したシミュレーションを行った．

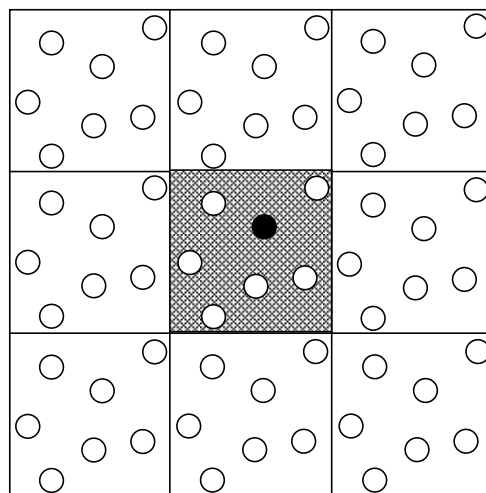


Fig. 2.1 周期境界条件の模式図．中央領域がシミュレーションセルであり，それ以外はイメージセルである．

## 2.7 熱流束

熱伝導率を計算するにあたって、分子動力学法により得られた原子の位置と速度の情報を用いて熱流束を表現する必要がある。この節では固体における熱流束の表現について述べる。

原子  $i$  が持つ力学的エネルギー  $E_i$  は運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和、

$$E_i = \frac{1}{2} m_i v_i^2 + \frac{1}{2!} \sum_j \Phi_{ij} u_j + \frac{1}{3!} \sum_{jk} \Psi_{ijk} u_j u_k + \frac{1}{4!} \sum_{jkl} X_{ijkl} u_j u_k u_l \quad (2.12)$$

と書ける。これを用いて、熱流束は一般的に次のように定義される。

$$\mathbf{J} = \frac{d}{dt} \left( \sum_i E_i \mathbf{r}_i \right) \quad (2.13)$$

しかし対象が固体の場合、系の重心は一定であるため熱流束は次のようにも定義できる。

$$\mathbf{J} = \sum_{ij} (\mathbf{r}_{i,o} - \mathbf{r}_{j,o}) \left( \mathbf{v}_j \cdot \frac{\partial E_i}{\partial \mathbf{u}_j} \right) \quad (2.14)$$

ただし、 $\mathbf{r}_{i,o}$  は原子  $i$  の平衡位置を表す。式(2.14)に式(2.12)を代入して、固体の熱流束表現を得る[16,20]。本研究ではこの式(2.15)を熱流束として用いる。

$$\mathbf{J} = \sum_j (\mathbf{r}_{i,o} - \mathbf{r}_{j,o}) \left[ \mathbf{v}_j \cdot \left( \frac{1}{2} \Phi_{ij} \mathbf{u}_i + \frac{1}{3} \sum_k \Psi_{ijk} \mathbf{u}_i \mathbf{u}_k + \frac{1}{8} \sum_{kl} X_{ijkl} \mathbf{u}_i \mathbf{u}_k \mathbf{u}_l \right) \right] \quad (2.15)$$



## 2.8 Green-Kubo 公式

分子動力学法を用いて熱伝導率を計算する際の手法の一つに Green-Kubo 公式がある。Green-Kubo 公式は統計熱物理学に基づいた手法であり、平衡状態にある系の情報を用いて物質の動的な性質である熱伝導率を計算することが可能である。等方向性の熱伝導率を持つ物質の場合、Green-Kubo 公式は次式で表される。

$$\kappa = \frac{1}{3k_B VT^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle dt \quad (2.16)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $V$  は体積、 $T$  は絶対温度、 $\mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(0)$  は熱流束の自己相関関数である。また、 $\langle \rangle$  はアンサンブル平均を表すが、分子動力学法は有限時間のシミュレーションであるため時間平均を表すこととなる。

熱流束の自己相関関数は理想的には単調に減衰して 0 に収束するが、実際には 1 つのシミュレーションで得られた熱流束の自己相関関数は熱揺らぎの影響を受けて不規則な振動をする。熱流束の自己相関関数を本来の減衰に表現するためには初期条件の異なるシミュレーションを複数行い、平均を取る必要がある。したがって、数値計算を行う上では、

$$\kappa = \frac{1}{N_{ens}} \sum_{i=1}^{N_{ens}} \left[ \frac{1}{3k_B VT^2} \sum_{t=1}^{\tau} \frac{\Delta t}{\tau-t} \sum_s^{\tau-t} \mathbf{J}(t+s) \mathbf{J}(s) \right] \quad (2.17)$$

と計算する。ただし  $N_{ens}$  はアンサンブル数、 $\tau$  は熱流束の出力数、 $t$  は熱流束の出力間隔を示す[16,21]。

## 2.9 エネルギースペクトル密度

本研究では鉛テルルの熱伝導解析を格子振動の観点から行う。エネルギースペクトル密度は格子振動の振動数に対する運動エネルギーを示し、対象の挙動を表す一つの指標となる。

エネルギースペクトル密度の導出を示す。まず、シミュレーションから得た各原子の速度を次のように離散フーリエ変換する。

$$f_j(\omega) = \sum_{t=0}^{\tau-1} v_\alpha(t) \exp(-i\omega t) \quad (2.18)$$

$$\omega = \frac{2\pi}{\tau} \quad (2.19)$$

ここで添え字  $j$  は原子  $j$ 、添え字  $\alpha$  は考慮する方向 ( $x, y, z$ )、 $\tau$  は定エネルギーMD シミュレーション時間を示す。

したがって1原子あたりの運動エネルギー  $E_k$  は系の全原子数  $N$  を用いて、

$$E_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i |f_i(\omega)|^2 \quad (2.20)$$

と導ける。

### 第3章 ポテンシャル関数の改良

### 3.1 指針

非調和格子動力学法は基本的に 1 次の摂動論に基づいた方法論であるため, Shiga らは非調和原子間力を 3 次まで取り込んだポテンシャル関数を用いることで十分に鉛テルルの熱伝導解析を行うことができた[13]. そこで, 非調和原子間力ポテンシャルを基調とした, 室温(300 K)における分子動力学法シミュレーション上で結晶構造を維持しつつ鉛テルルの格子振動を正確に表現するポテンシャル関数の開発を行う. シミュレーションで得た各原子の速度を用いてエネルギースペクトル密度を計算し, Fig. 3.1 に示す調和格子動力学により計算された状態密度[13]と比較することで鉛テルルの格子振動を正確に表現しているか否かを評価する.

3.2 節では本章全体での計算条件を述べる. 3.3 節では非調和原子間力を 3 次まで取り込んだポテンシャル関数を用いた場合の分子動力学シミュレーション結果を示す. 3.4 節では非調和原子間力を 4 次まで取り込んだポテンシャル関数を用いた場合のシミュレーション結果を示す. 3.5 節では 4 次非調和原子間力定数に重み付けを施し経験的に調整することで得た改良型非調和原子間力ポテンシャル関数を用いた場合のシミュレーション結果を示す.

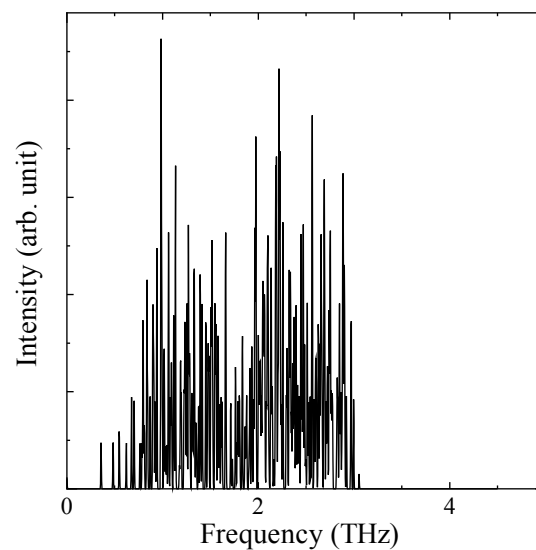


Fig. 3.1 調和格子動力学法によって計算された鉛テルルの状態密度[13].

### 3.2 計算条件

Figure 3.2 のような，基本単位格子を  $5 \times 5 \times 5$  ( $32.74 \text{ \AA} \times 32.74 \text{ \AA} \times 32.74 \text{ \AA}$ ) のスーパーセルに拡張して 3 次元周期境界条件を課した領域を計算領域とする．時刻は  $1 \text{ fs}$  とし，速度スケールを用いた温度制御によって  $100 \text{ ps}$  の間，定温 MD シミュレーションを行い，系の温度を目標温度へ近づける．その後，温度制御を切り  $1 \text{ ns}$  の間，定エネルギー MD シミュレーションを行った．

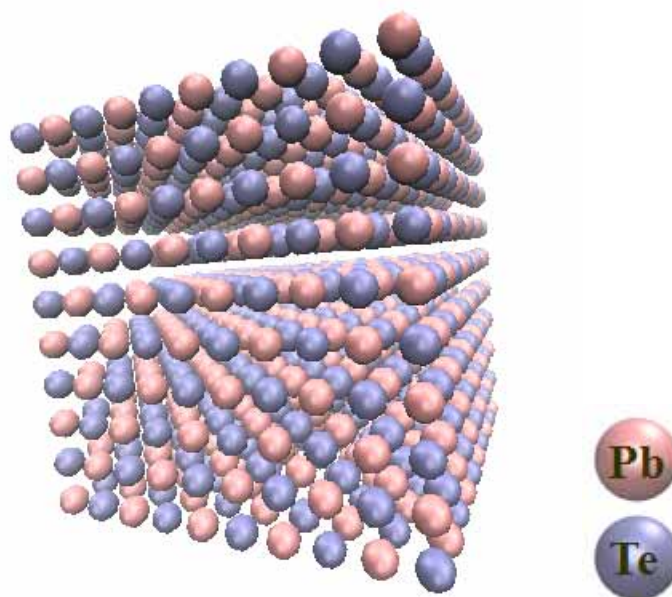


Fig. 3.2 鉛テルルの計算領域の模式図．

### 3.3 非調和原子間力を 3 次まで取り入れたポテンシャル関数

本節では次式で表される 3 次の非調和原子間力ポテンシャル関数を用いる .

$$V = V_{eq} + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \sum_{\alpha, \beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \Psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_i^\alpha u_j^\beta u_k^\gamma \quad (3.1)$$

2.2 節で述べた Real-space Displacement 法はどの近接までの原子に働く力をフィッティングの元データに利用するかによって原子間力定数の値が異なる . そこで本節では Table 3.1 に示す 6 つの条件の下で計算して得た原子間力定数を用いた . ここで IFC\_1ABC の A , B , C はそれぞれ調和 , 3 次非調和 , 4 次非調和原子間力定数で考慮した最大近接原子を表す .

	考慮した最大近接原子 (調和原子間力定数)	考慮した最大近接原子 (3 次非調和原子間力定数)
IFC_1410	第 4 近接原子	第 1 近接原子
IFC_1420	第 4 近接原子	第 2 近接原子
IFC_1430	第 4 近接原子	第 3 近接原子
IFC_1510	第 5 近接原子	第 1 近接原子
IFC_1520	第 5 近接原子	第 2 近接原子
IFC_1530	第 5 近接原子	第 3 近接原子

Table 3.1 本節で用いる原子間力定数において考慮される近接原子数 .

各原子間力定数の組み合わせを用いて 10 K , 50 K , 100 K , 300 K の温度での分子動力学シミュレーションを行った .

その結果 , IFC\_1410 を用いた場合のみ 10 K , 50 K において計算が安定した . しかし , その他の原子間力定数の組み合わせでは全ての温度において系のポテンシャルエネルギーが負に発散し , シミュレーションを行うことができなかった .

Figure 3.3 にシミュレーションが破綻している様子を示す .

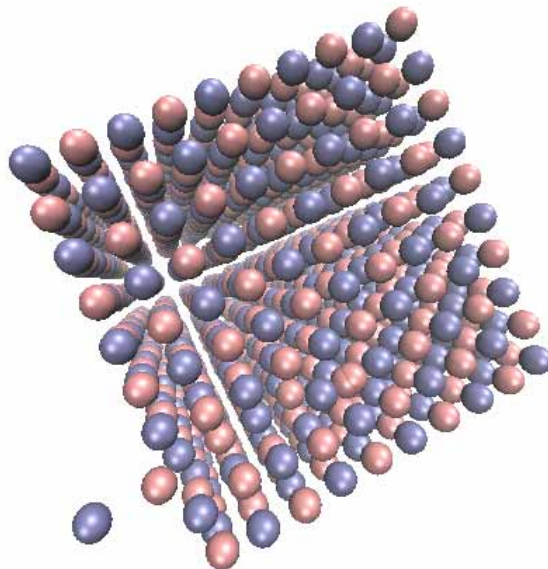


Fig. 3.3 シミュレーションが破綻している様子 .

ポテンシャルエネルギーが負に発散することとシミュレーションが破綻する直前に鉛原子とテルル原子が接近しすぎていることを踏まえると、計算の不安定性の原因はポテンシャル関数の規定する原子間のエネルギー障壁の低さだと考えられる。非調和原子間力ポテンシャルは 3 次の項を含むため、Fig.3.4 の模式図で描かれるような極大値を持つ。エネルギー障壁はこの関数の極大値を指す。50 K 以上の温度領域では原子がエネルギー障壁を乗り越えていることが直接の原因であると考えられる。

したがって、300 K において計算を安定させるためにはポテンシャル関数により高次の偶数項を加えてポテンシャルのエネルギー障壁を大きくする必要がある。

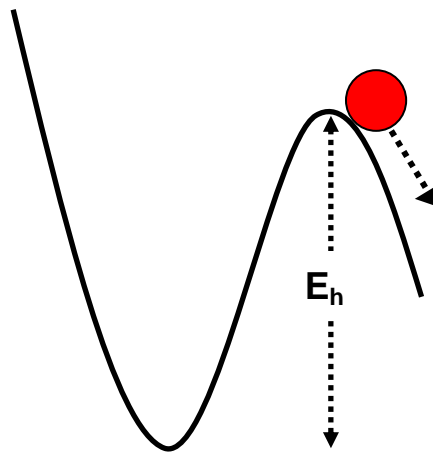


Fig. 3.4 エネルギー障壁  $E_h$  を原子が乗り越える模式図。



### 3.4 非調和原子間力を4次まで取り入れたポテンシャル関数

本節では新たに4次の非調和項を加えた4次非調和原子間力ポテンシャル関数を用いる。

$$V = V_{eq} + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \sum_{\alpha, \beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \Psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_i^\alpha u_j^\beta u_k^\gamma + \frac{1}{4!} \sum_{i,j,k,l} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} X_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} u_i^\alpha u_j^\beta u_k^\gamma u_l^\delta \quad (3.2)$$

原子間力定数には第6近接原子までを考慮した調和原子間力定数, 第1近接原子までを考慮した3次非調和原子間力定数と4次非調和原子間力定数を組み合わせた IFC\_1611 を用いる。

1つの鉛原子の変位に対する1原子あたりのポテンシャルエネルギーを Fig. 3.5 に示す。

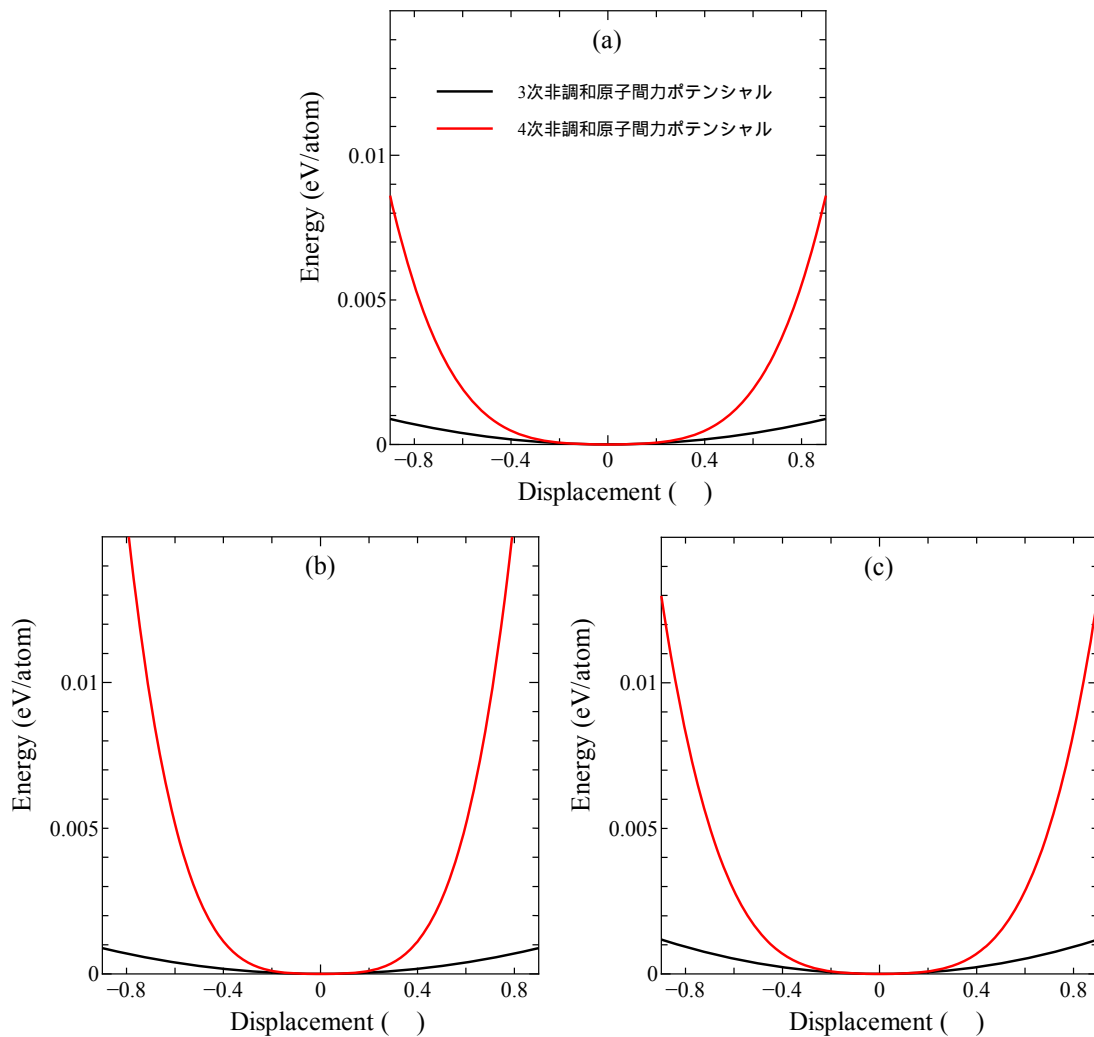


Fig. 3.5 非調和原子間力ポテンシャル関数のプロファイルの比較. 1つの鉛原子を(a) [111]方向, (b) [110]方向, (c) [100]方向に変位させた場合.

Figure 3.5 を見ると，4 次の非調和項を加えることでポテンシャル関数のエネルギー障壁が高くなっていることがわかる．

この非調和原子間力ポテンシャル関数を用いて 50 K，100 K，200 K，300 K，400 K，500 K の各温度での分子動力学シミュレーションを行った．その結果，全ての温度で計算が安定することが確認された．

次に各温度において非調和原子間力ポテンシャル関数が鉛テルルの格子振動を正確に表現できているか否かを確認するために速度のエネルギースペクトル密度を計算した．Figure 3.6 に各温度におけるエネルギースペクトル密度を示す．

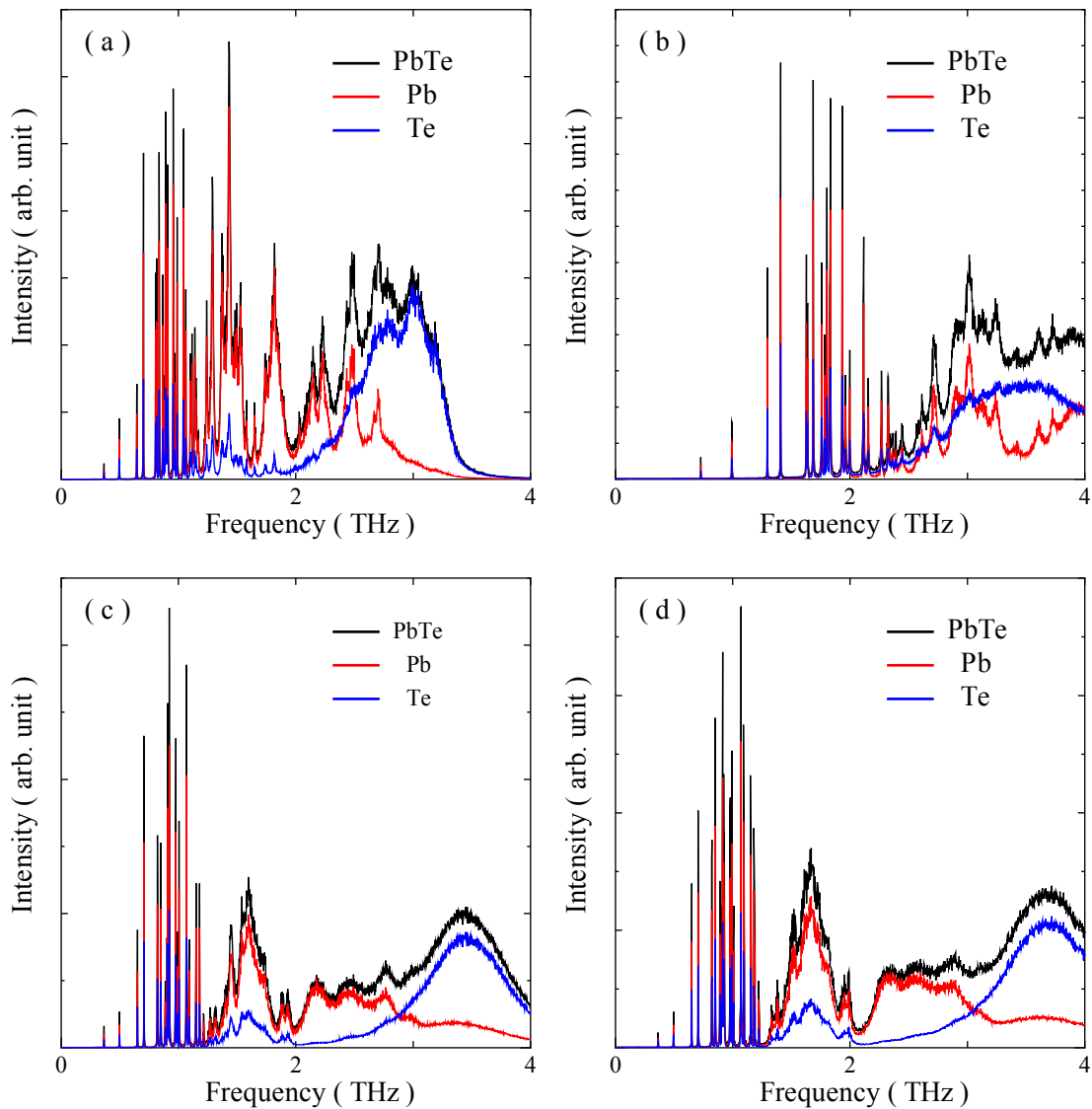


Fig. 3.6 IFC\_1611 を用いた場合の(a)50 K，(b)100 K，(c)200 K，(d)300 K における鉛テルル，鉛，テルルのエネルギースペクトル密度．

Figure 3.6 を見ると 100 K 以上の温度領域における鉛テルルの格子振動の最大周波数が 4 THz と読み取れ、中性子散乱実験による実験結果[19]および Fig. 3.1 に示す格子動力学法による計算結果[13]の 3 THz を上回っていることが確認できた。したがって、本節で採用した非調和原子間力ポテンシャル関数は鉛テルルの格子振動を表現できていないことがわかった。

この原因は過大な 4 次の非調和項であると考えられる。4 次の非調和項が過大であることは Fig. 3.5 の変位量が  $0.2 \text{ \AA}$  を超えた領域において、本節で用いたポテンシャル関数と 3 次の非調和原子間力ポテンシャル関数とではポテンシャルエネルギーに大きな乖離が生じている点からも確認できる。

以上を総括すると、300 K におけるシミュレーションの安定化には 4 次の非調和項が必要である。しかし、鉛テルルの格子振動を正しく表現するためには 3 次の非調和原子間力ポテンシャル関数からの乖離が少なくなる適切な大きさの 4 次の非調和項が必要であると言える。

### 3.5 改良型非調和原子間力ポテンシャル関数

本節では 3.3 節で用いた力定数 IFC\_1611 の 4 次非調和力定数に重み付け  $\mu$  を施した修正 4 次非調和力定数を, 3.2 節で用いた力定数 IFC\_1410 に加えた改良型非調和原子間力ポテンシャル関数を用いる. 本研究では  $\mu=0.017$  を採用した. 重み付け  $\mu$  の選択については補章に示す.

$$V = V_{eq} + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \sum_{\alpha, \beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \Psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_i^\alpha u_j^\beta u_k^\gamma + \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \mu \cdot X_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} u_i^\alpha u_j^\beta u_k^\gamma u_l^\delta \quad (3.3)$$

1 つの鉛原子の変位に対する 1 原子あたりのポテンシャルエネルギーを Fig. 3.7 に示す.

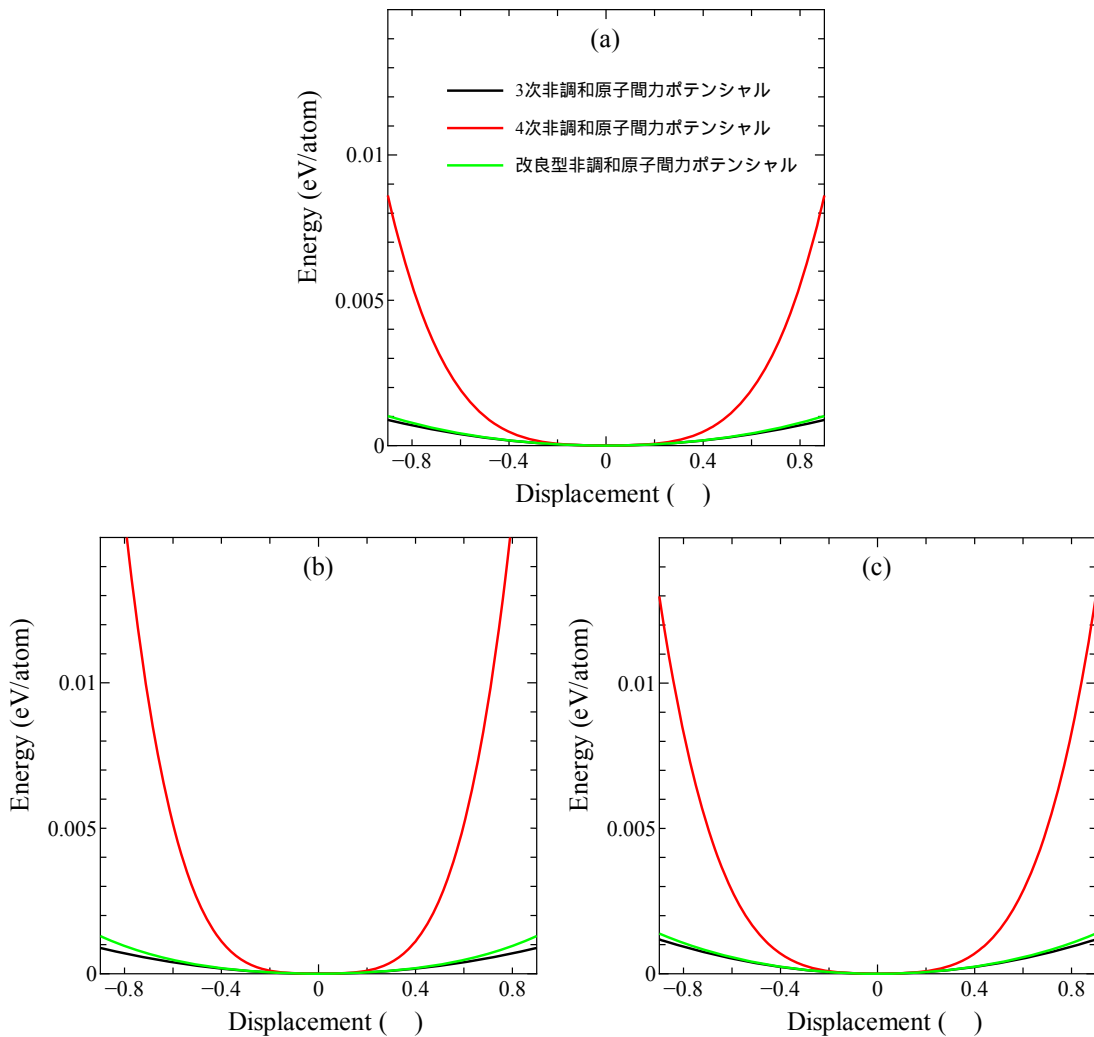


Fig. 3.7 本章で扱った非調和原子間力ポテンシャル関数のプロファイルの比較. 1 つの鉛原子を(a) [111]方向, (b) [110]方向, (c) [100]方向に変位させた場合.

Figure 3.7 を見ると 4 次の非調和項を重み付けすることで, 3.2 節で扱った 3 次の非調和原子間力ポテンシャル関数とのエネルギーの乖離が非常に小さくなっていることがわかる.

この改良型非調和原子間力ポテンシャル関数を用いて 50 K, 100 K, 200 K, 300 K, 400 K の温度での分子動力学シミュレーションを行った.

その結果, 400 K 以外の全ての温度で計算が安定した.

3.3 節の場合と同様に 300 K 以下の温度領域において鉛テルルの格子振動を正確に表現できているか否かを確認するため, エネルギースペクトル密度を計算した. 計算結果を Fig. 3.8 に示す.

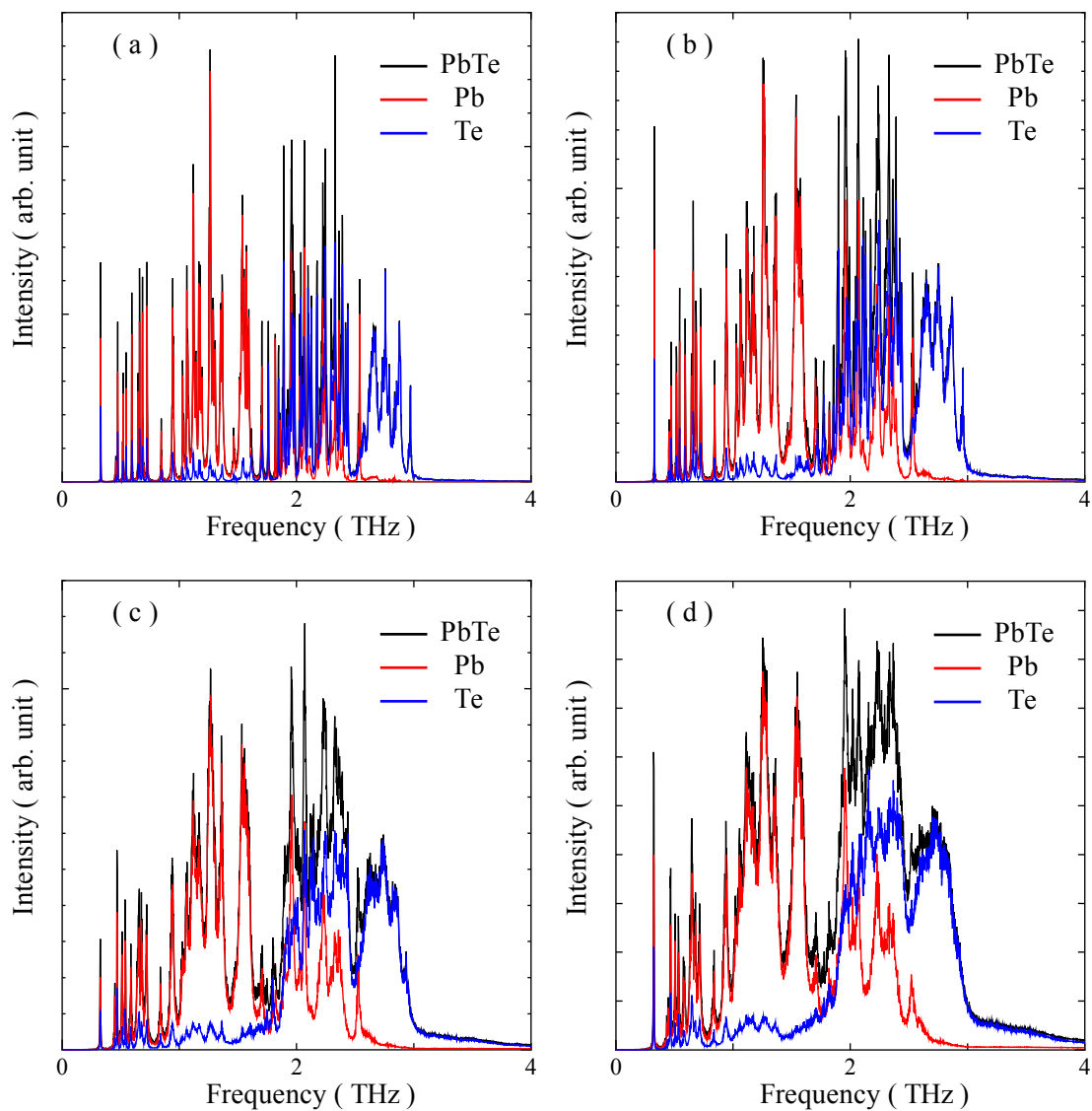


Fig. 3.8 改良型非原子間力ポテンシャル関数を用いた場合での(a)50 K, (b)100 K, (c)200 K, (d)300 K における鉛テルル, 鉛, テルルのエネルギースペクトル密度.

Figure 3.8 を見ると、温度が上昇するにつれて非調和効果によってスペクトルのピークの線幅が広がることを確認できた。また、Fig. 3.9 にエネルギースペクトル密度が Fig. 3.1 の格子動力学法により計算された鉛テルルの状態密度[13]と非常に良く一致していることを示す。

以上のことから、本節で用いた改良型非調和原子間力ポテンシャル関数は 300 K 以下の温度領域における鉛テルルの格子振動を表現できたと言える。

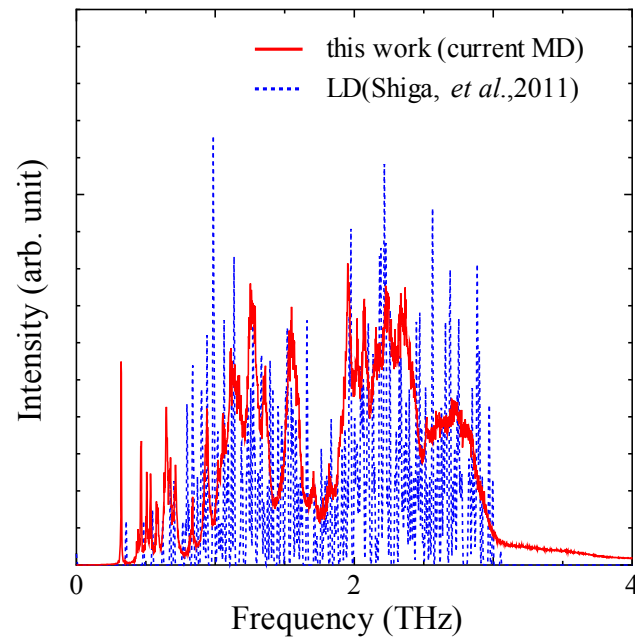


Fig. 3.9 計算した 300 K における鉛テルルのエネルギースペクトル密度と調和格子動力学法により計算された鉛テルルの状態密度[13]の比較。

## 第 4 章 鉛テルル単結晶の格子熱伝導率

## 4.1 指針

本章では 3 章で開発した改良型非調和原子間力ポテンシャル関数を用いた分子動力学法による鉛テルル単結晶の熱伝導解析を行う。4.2 節では本章における計算条件を述べる。4.3 節では計算で得た鉛テルルの格子熱伝導率の温度依存性を示す。

## 4.2 計算条件

3 章と同様に基本単位格子を  $5 \times 5 \times 5$  ( $32.74 \text{ \AA} \times 32.74 \text{ \AA} \times 32.74 \text{ \AA}$ ) のスーパーセルに拡張し、3 次元周期境界条件を課したものを計算領域とする。時間刻みは 3 fs とし、速度スケールリングを用いた温度制御によって 300 ps の間、定温 MD シミュレーションを行い、系の温度を目標温度へ近づける。その後、温度制御を切り 3 ns の間、定エネルギー MD シミュレーションを行った。

定エネルギー MD シミュレーションで獲得した各原子の速度を用いて熱流束を計算し、その後 Green-Kubo 公式を適用することで格子熱伝導率を計算する。

シミュレーション温度は 50 K, 100 K, 200 K, 300 K の 4 つとし、各温度について初期条件となる各原子の初期変位量が異なるシミュレーションを 10 回行った。



### 4.3 格子熱伝導率

50 K , 100 K , 200 K , 300 K 各温度における熱流束の自己相関関数の積算値

$$\kappa(t) = \frac{1}{3k_B VT^2} \int_0^t \langle \mathbf{J}(\tau) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle d\tau \quad (4.1)$$

を Fig. 4.1 に示す .

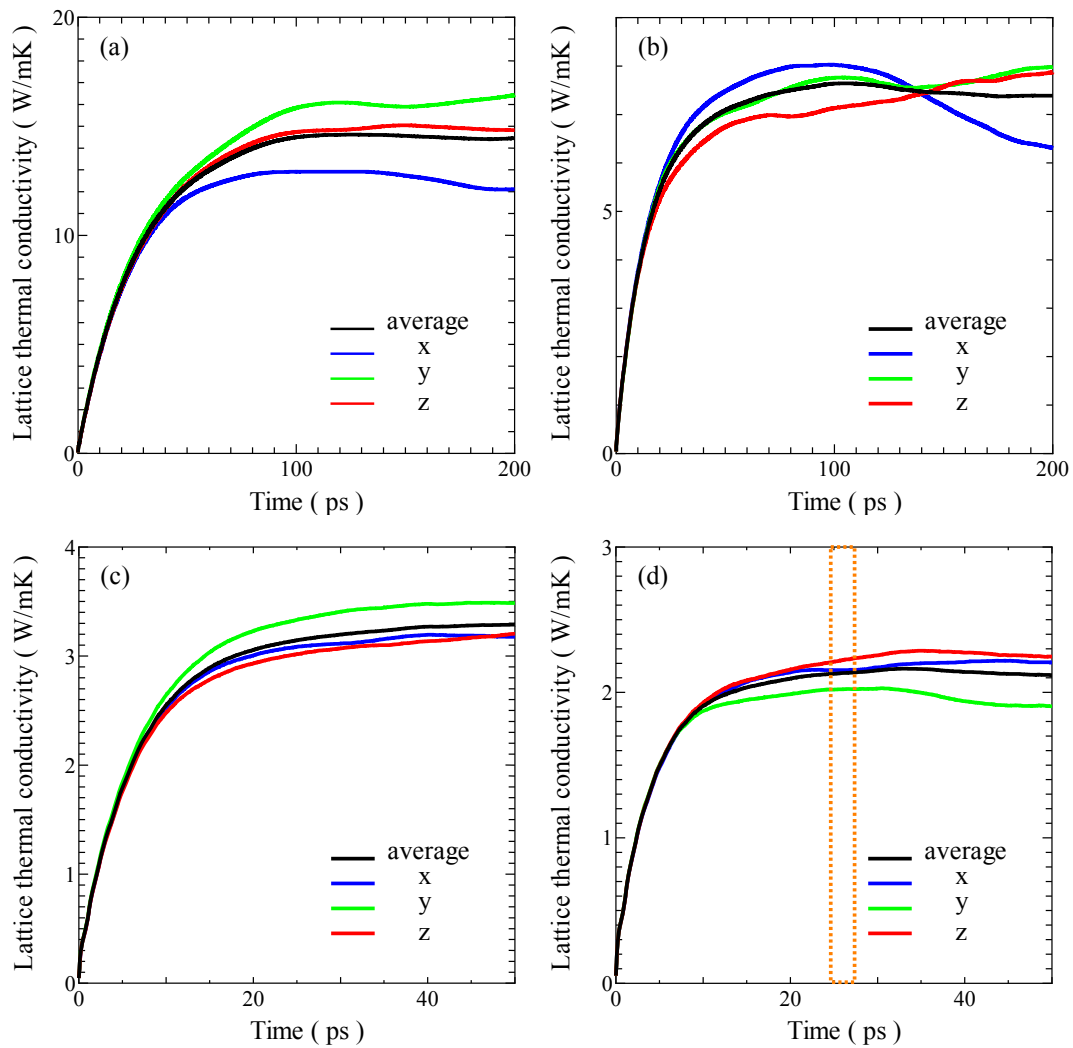


Fig. 4.1 鉛テルルの(a)50 K , (b)100 K , (c)200 K , (d)300 K における熱流束の自己相関関数の積算値[式(4.1)] . 網掛け部分は格子熱伝導率が時間に対して飽和した領域を示す .

Figure 4.1 を見ると、等方性材料である鉛テルルの熱伝導率に方向依存性が生じていることがわかる。この原因には MD シミュレーションの時間の長さが不十分であることに由来する熱流束の自己相関関数の時間平均に関する統計誤差とシミュレーションのアンサンブル数の不足に由来する各方向の格子熱伝導率のアンサンブル平均に関する統計誤差が考えられる。

点線で囲まれた領域において  $x, y, z$  の 3 方向それぞれの熱流束の自己相関関数の積算値の時間に対する傾きが 0 へ達している時間が存在していることがわかる。そこで、点線で囲まれた領域での値をその温度での格子熱伝導率として読み取る。

読み取った格子熱伝導率を温度に対してプロットしたものが Fig. 4.2 である。誤差にはアンサンブル数に対する標準偏差を用いた。

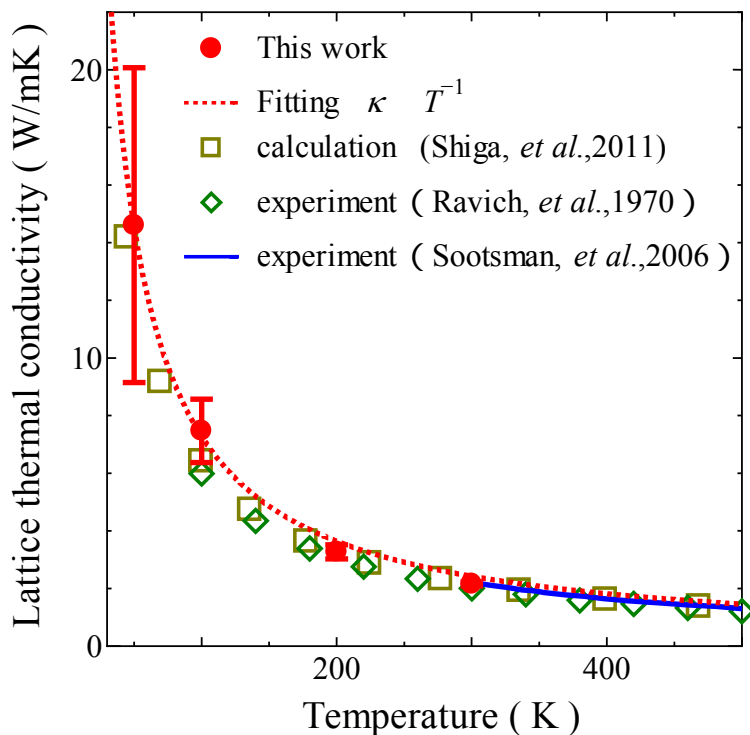


Fig. 4.2 格子熱伝導率の温度依存性。点線は本研究で得た格子熱伝導率を温度  $T$  の逆数でフィッティングしたものを示す。また、比較として Shiga らの ALD 計算で得られた計算値[13]と Ravich らによる実験値[22]、Sootsman らによる実験結果[23]を併せて示す。

Figure 4.2 を見ると本研究の分子動力学法により計算した鉛テルルの格子熱伝導率は実験値[22,23]や非調和格子動力学法[13]によって計算された結果とよく一致していることが分かる。また、低次の 3 フォノン散乱が支配的な系においては、格子熱伝導率は温度の逆数に比例するが、本研究の計算結果でも概ね温度の逆数に比例した結果を得た。

## 第5章 鉛テルル/鉛セレン合金の格子熱伝導率

## 5.1 指針

本章では 3 章で開発した改良型非調和原子間力ポテンシャル関数を用いた分子動力学法による鉛テルル/鉛セレン合金の熱伝導解析を行う。5.2 節では計算条件を述べ、5.3 節で鉛テルル/鉛セレン合金の格子熱伝導率のセレン原子含有率との関係性を調べる。

## 5.2 計算条件

本研究では鉛テルルを構成するテルル原子の質量(127.6)をセレン原子の質量(78.96)に置き換えることで鉛テルル/鉛セレン合金を表現する。Figure 5.1 に示すような不規則にテルル原子をセレン原子に置き換えたものを計算領域とする。計算領域のサイズは  $32.74 \text{ \AA} \times 32.74 \text{ \AA} \times 32.74 \text{ \AA}$  とし、3 次元周期境界条件を課す。

4 章と同様に時間刻みを 3 fs とし、速度スケールリングを用いた温度制御によって 300 ps の間、定温 MD シミュレーションを行い、系の温度を目標温度へ近づける。その後、温度制御を切り 3 ns の間、定エネルギーMD シミュレーションを行った。

定エネルギーMD シミュレーションで獲得した各原子の速度を用いて熱流束を計算し、その後 Green-Kubo 公式を適用することで格子熱伝導率を計算する。

セレン原子の含有率は 1%、5%、10%、25%、50%、75%、90%、95%、99%、100% を考慮する。セレン原子含有率 100%つまり鉛セレンは初期条件となる各原子の初期変位量が異なるシミュレーションを 10 回行った。その他の含有率についてはそれぞれ初期条件の異なるシミュレーションを 8 回行った。

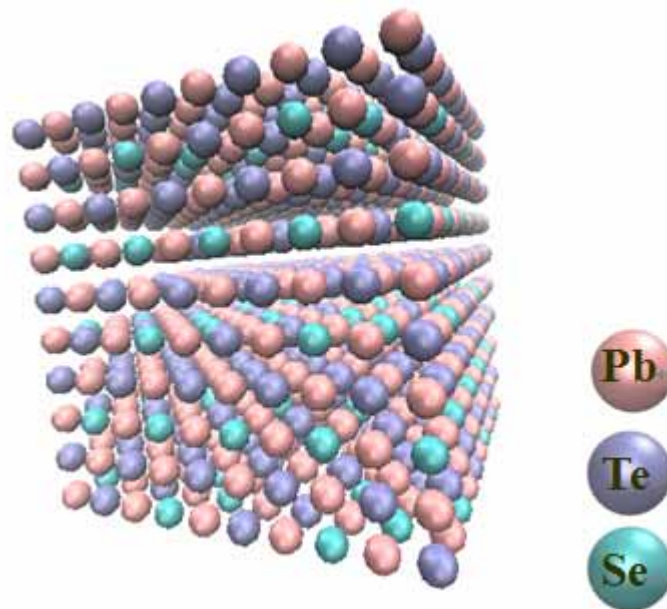


Fig.5.1 鉛テルル/鉛セレン合金の計算領域の模式図。

### 5.3 格子熱伝導率

計算して得た格子熱伝導率をセレン原子含有率  $x$  に対してプロットしたものを Fig. 5.2 に示す．誤差にはアンサンブル数に対する標準偏差を用いた．

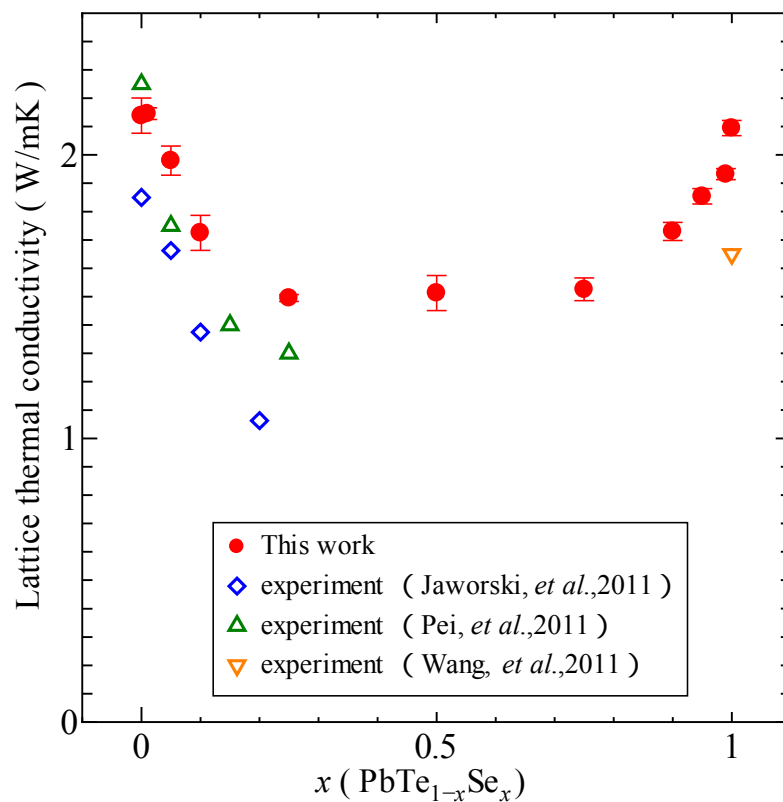


Fig. 5.2 セレン原子含有率に対する鉛テルル/鉛セレン合金の格子熱伝導率．比較として Jaworski らの実験値[6]，Pei らの実験値[7]，Wang らの実験値[14]を併せて示す．

Figure 5.2 を見ると鉛テルルと鉛セレンの合金化による格子熱伝導率の低減が見て取れ、300 K における格子熱伝導率の最大低減率はセレン原子を 25 %合金化した時の約 30 %とわかった。しかし、実験における格子熱伝導率の最大低減率は 35 % [7]には及ばなかった。また、鉛セレンの格子熱伝導率の計算値と実験値 [14]との間に大きな乖離が生じていることや実験に比べて合金化による格子熱伝導率が緩やかに低減していることが確認できる。

この計算結果から、合金化をすることによって生じる質量差は鉛テルルの格子熱伝導率を最大 30 %低減させると言える。最大低減率の実験値との差で残る 5 %や低減の緩急の差異はテルル原子がセレン原子に置き換わることで変化した結晶の電子状態に起因する原子間力定数の変化と考えられる。

この原子間力定数の変化による格子熱伝導率の低減への影響を検証するためには、ポテンシャル関数に鉛セレンの寄与を組み込むことが考えられる。具体的には鉛テルルの原子間力定数と鉛セレンの原子間力定数に合金中のそれぞれテルルとセレンの添加割合を重み付け、足し合わせた原子間力定数

$$\Phi_{alloy} = (1-x) \cdot \Phi_{PbTe} + x \cdot \Phi_{PbSe} \quad (5.1)$$

$$\Psi_{alloy} = (1-x) \cdot \Psi_{PbTe} + x \cdot \Psi_{PbSe} \quad (5.2)$$

$$X_{alloy} = (1-x) \cdot X_{PbTe} + x \cdot X_{PbSe} \quad (5.3)$$

を利用した非調和原子間力ポテンシャル関数で分子動力学シミュレーションを行うことが考えられる。

## 第 6 章 結論

鉛テルルの熱伝導解析のため，分子動力学法で利用可能な原子間ポテンシャル関数を非調和原子間力ポテンシャル関数に基づく形で開発した．分子動力学法において非調和性の強い結晶である鉛テルルの非調和原子間力ポテンシャル関数を利用するには，結晶構造を維持する上で高次，特に 4 次の非調和項が重要であることがわかった．本研究では，結晶構造が安定するように変位の方向を考慮した 4 次の非調和原子間力定数に重み付け  $\mu$  を施して経験的に調整したものを含む，改良型 4 次非調和原子間力ポテンシャル関数を用いることで 300 K 以下における鉛テルルの格子振動を表現することに成功した．

開発した原子間ポテンシャル関数を用いた分子動力学法により鉛テルルの格子熱伝導率を計算した．その結果，鉛テルルの格子熱伝導率が温度の逆数に概ね比例することを確認でき，実験結果[22,23]や非調和格子動力学法による計算結果[13]の傾向と一致した．

また，鉛テルル/鉛セレン合金をテルル原子の質量をセレン原子の質量に置き換えることで表現し，鉛テルルの非調和原子間力ポテンシャル関数を用いた分子動力学法によって合金の格子熱伝導率を計算して，セレンの添加割合との関係性を調べた．その結果，鉛テルルに鉛セレンを合金化することで生じる質量差は鉛テルルの格子熱伝導率を最大 30 %低減することが判明した．しかし，実験で報告された格子伝導率の最大低減率 35 % [7]には及ばなかった．

今後は原子間力定数にセレン原子の添加割合を重み付けして足し合わせた鉛テルル/鉛セレン合金の非調和原子間力ポテンシャル関数を用いることで，質量差に加えて原子間力定数の変化を考慮することが課題となる．



## 補章

ここでは3.5節で採用した改良型非調和原子間力ポテンシャル関数に用いる重み付け  $\mu$  の決定過程を述べる。

計算条件は3章と同様に、基本単位格子を  $5 \times 5 \times 5$  ( $32.74 \text{ \AA} \times 32.74 \text{ \AA} \times 32.74 \text{ \AA}$ ) のスーパーセルに拡張して3次元周期境界条件を課した領域を計算領域とする。時間刻みは1 fs とし、速度スケーリングを用いた温度制御によって100 psの間、定温MDシミュレーションを行い、系の温度を目標温度へ近づける。その後、温度制御を切り1 nsの間、定エネルギーMDシミュレーションを行った。シミュレーション温度は300 Kとする。

重み付け  $\mu$  の値は0.015, 0.016, 0.017, 0.018, 0.019, 0.020の6つを考慮し、それぞれの場合について初期条件となる各原子の初期変位量が異なるシミュレーションを10回行った。

各重み付け  $\mu$  の値についてエネルギースペクトル密度を計算し、それらと Fig. 3.1 の格子動力学法により計算された鉛テルルの状態密度[13]を重ねたグラフを Fig. 7.1 に示す。

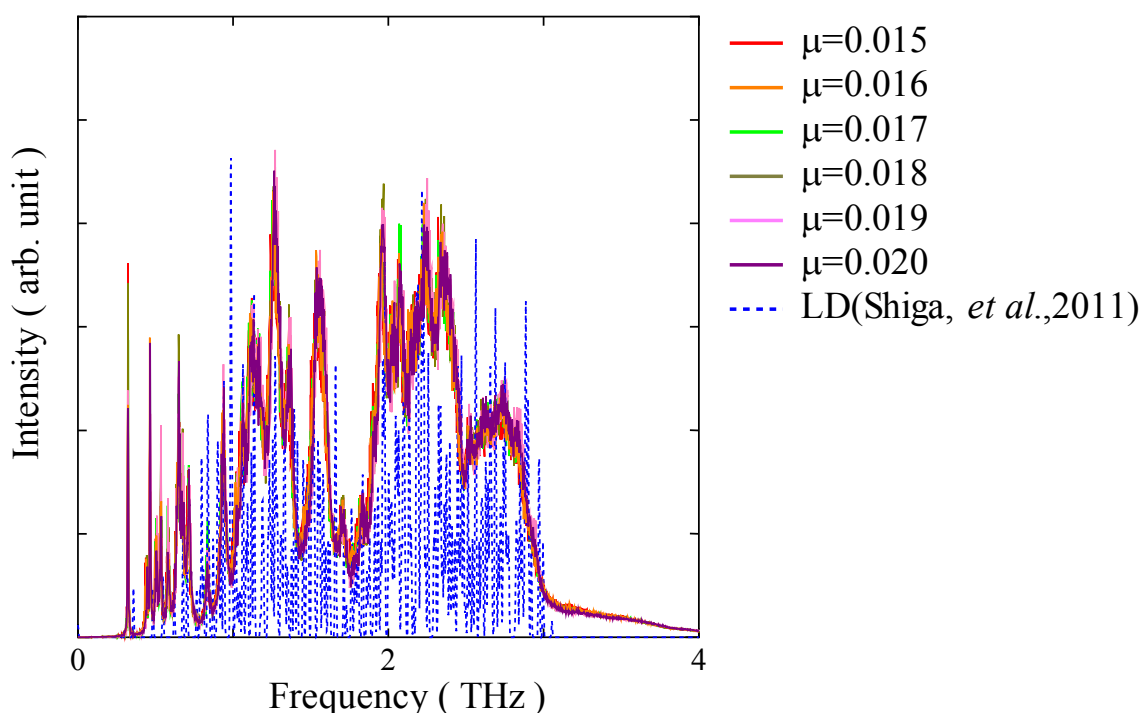


Fig. 7.1 計算した各重み付け  $\mu$  の値における鉛テルルのエネルギースペクトル密度と調和格子動力学法により計算された鉛テルルの状態密度[13]の比較。

Figure 7.1 を見ると重み付け  $\mu$  の値が変化することによってエネルギースペクトル密度が大きく変化せず、また、格子動力学法により計算された鉛テルルの状態密度[13]と良く一致していることがわかる。従って、重み付け  $\mu$  の値を 0.015 から 0.020 の間で変化させても鉛テルルの格子振動を表現できていることがわかる。

次に、それぞれの重み付け  $\mu$  の値について 300 K における格子熱伝導率を計算し、重み付け  $\mu$  の値に対してプロットしたものを Fig. 7.2 に示す。誤差にはアンサンブル数に対する標準偏差を用いた。

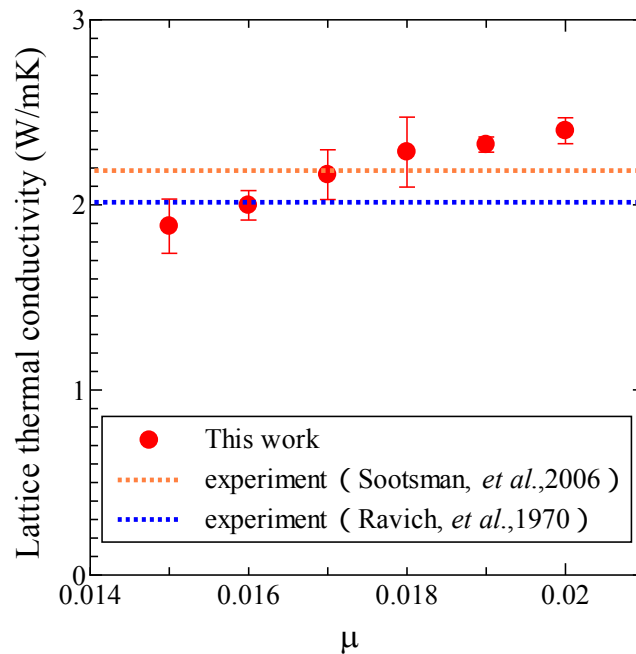


Fig. 7.2 重み付け  $\mu$  の値に対する 300 K における鉛テルルの格子熱伝導率。Ravich らによる実験値[22]，Sootsman らによる実験結果[23]を併せて示す。

300 K における鉛テルルの格子熱伝導率の実験値[22,23]がそれぞれ 2.0 W/mK，2.2 W/mK であることを考慮して Fig. 7.2 を見ると、300 K における鉛テルルの熱伝導特性を最も正確に表現することができる重み付け  $\mu$  の値は 0.017 であることがわかる。したがって、本研究では  $\mu=0.017$  を採用した。

## 参考文献

- [1] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, “New and Old Concepts in Thermoelectric Materials”, *Angewandte Chemie-International Edition*, **48**, 8616 (2009).
- [2] M. G. Kanatzidis, “Nanostructured Thermoelectrics: The New Paradigm?”, *Chemistry of Materials*, **22**, 648 (2010).
- [3] G. J. Snyder, and E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials”, *Nature materials*, **7**, 105 (2008).
- [4] A. LaLonde, Y. Pei, and G. J. Snyder, “Reevaluation of  $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$  as high performance n-type thermoelectric material”, *Energy & Environmental Science*, **4**, 2090 (2011).
- [5] J. Q. Li, S. P. Li, Q. B. Wang, F. S. Liu, W. Q. Ao, “Synthesis and thermoelectric properties of the  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 4516, (2011).
- [6] C. M. Jaworski, B. Wiendlocha, V. Jovovic, and J. P. Heremans, “Combining alloy scattering of phonons and resonant electronic levels to reach a high thermoelectric figure of merit in  $\text{PbTeSe}$  and  $\text{PbTeS}$  alloys”, *Energy & Environmental Science*, **4**, 4155 (2011).
- [7] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, and G. J. Snyder, “Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics”, *Nature*, **473**, 66 (2011).
- [8] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen, “Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects”, *Energy & Environmental Science*, **2**, 466 (2009).
- [9] H. Jiaqing, S. N. Girard, M. G. Kanatzidis, and V. P. Dravid, “Microstructure-Lattice Thermal Conductivity Correlation in Nanostructured  $\text{PbTe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$  Thermoelectric Materials”, *Advance Functional Materials*, **20**, 764, (2010).
- [10] Y. K. Koh, C. J. Vineis, S. D. Calawa, M. P. Walsh, and D. G. Cahill, “Lattice thermal conductivity of nanostructured thermoelectric materials based on  $\text{PbTe}$ ”, *Applied Physics Letters*, **94** 153101, (2009).
- [11] A. D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, and G. J. Snyder, “Lead telluride alloy thermoelectrics”, *materialstoday*, **14**,526 (2011).
- [12] O. Delaire, J. Ma, K. Marty, A. F. May, M. A. McGuire, M. H. Du, D. J. Singh, A. Podlesnyak, G. Ehlers, M. D. Lumsden, and B. C. Sales, “Giant anharmonic phonon scattering in  $\text{PbTe}$ ”, *Nature materials*, **10**, 614 (2011).
- [13] T. Shiga, J. Shiomi, J. Ma, O. Delaire, T. Radzynski, A. Lusakowski, K. Esfarjani, G. Chen, submitted.
- [14] H. Wang, Y. Pei, A. D. LaLonde, and G. J. Snyder, “Heavily Doped p-Type  $\text{PbSe}$  with High Thermoelectric Performance: An Alternative for  $\text{PbTe}$ ”, *Advanced Materials*, **23**, 1366 (2011).
- [15] B. Qiu, H. Bao, G. Zhang, Y. Wu, X. Ruan, “Molecular dynamics simulations of lattice thermal conductivity and spectral phonon mean free path of  $\text{PbTe}$ : Bulk and nanostructures”, *Computational Materials Science*, **53**, 278 (2011).

- [16] K. Esfarjani, and, G. Chen, H. T. Stokes, “Heat transport in silicon from first-principles calculations”, *Physical Review B*, **84**, 085204, (2011).
- [17] J. Shiomi, K. Esfarjani, and G. Chen, “Thermal conductivity of half-Heusler compounds from first-principles calculations”, *Physical Review B*, **84**, 104302, (2011).
- [18] K. Esfarjani, and H. T. Stokes, “Method to extract anharmonic force constants from first principles calculations”, *Physical Review B*, **77**, 144112, (2008).
- [19] W. Cochran, R. A. Cowley, G. Dolling, and M. M. Elcombe, “The crystal dynamics of lead telluride”, *The Royal Society A*, **293**, 133, (1966).
- [20] J. Li, “Modeling Microstructural Effects on Deformation Resistance and Thermal Conductivity”, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, (2000).
- [21] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, and P. Keblinski, “Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity”, *Physical Review B*, **65**, 144306, (2002).
- [22] I. U. I. Ravich, B. A. Efimova, and I. A. Smirnov, ”*Semiconducting lead chalcogenides*”, Plenum Press (1970).
- [23] J. R. Sootsmann, R. J. Pcionek, H. Kong, C. Uher, and M. G. Kanatzidis, “Strong Reduction of Thermal Conductivity in Nanostructured PbTe Prepared by Matrix Encapsulation”, *Chemistry of Materials*, **18**, 4993, (2006).

## 謝辞

丸山塩見研究室に配属されてから約1年が経ちました。

丸山先生には研究会などご指導いただき感謝しております。塩見先生にはご多忙の中、研究の相談を何度も受けていただき、方針から結果の解釈まであらゆることでお世話になりました。本当にありがとうございます。千足さんには発表資料の校正などありがとうございました。直接コンタクトを取ったことはありませんがM.I.TのKeivan先生やGang先生、Zhitingさんにもデータの面でお世話になりました。

志賀さんには研究の背景や方針など様々な質問に対してとてもわかりやすい解説や洗練された資料などを頂きました。堀さんには研究内容からソフトの扱い方、文章の校正などなど全てのことでお世話になりっぱなしでした。お二人のお陰でこの卒業研究が成り立ちました。ありがとうございます。また、計算班の皆さんには計算機の管理でお世話になりました。

ポスドクと博士の方々はいつも研究していて刺激を受けました。桂さん、車さん、井ノ上さん、高さん、金さん研究室の同窓会楽しかったです。特に部屋飲みが。

旭さん、平松さん、飛田さん、堀さん、中村さん、野口さん、山中さん、小林さんには発表などを見て頂く以外にも、サッカーやボウリングに誘って頂いたりして楽しい研究室生活を送れました。

長谷川さん、K中村さん、岩佐さん、高木さん、バダルさんには研究室旅行や飲み会などの企画をしてくださいました。楽しかったです。卒論提出直前まで面倒を見てくださってありがとうございます。

同期の海野、大宮、小宅、西村、久間、山本と過ごした研究室生活は楽しかった良い思い出です。毎週必ず買ってあるジャンプやおやつのトレードありがとう。たまには僕も買います。これからもよろしく。

研究室の皆様のお陰でこの卒論を書き上げることができました。ありがとうございます。今後もよろしく申し上げます。

以上

卒業論文

平成 24 年 2 月 3 日提出

指導教員 塩見 淳一郎 准教授

03100261 村上 拓