

卒業論文

ハーフホイスラー化合物の熱伝導における
合金効果の解析

平成 24 年 2 月 3 日提出

指導教員 塩見 淳一郎 准教授

100263 山本佳亮

目次

| | |
|---------------------------|----|
| 第1章 序論..... | 3 |
| 1.1 研究の背景..... | 4 |
| 1.2 ハーフホイスラー化合物の構造..... | 6 |
| 1.3 ハーフホイスラー化合物の熱電特性..... | 7 |
| 1.4 研究の目的..... | 7 |
| 第2章 計算手法..... | 8 |
| 2.1 シミュレーション手法..... | 9 |
| 2.2 第一原理計算..... | 10 |
| 2.3 非調和原子間ポテンシャル..... | 11 |
| 2.4 温度制御法..... | 12 |
| 2.5 数値積分法..... | 13 |
| 2.6 時間刻み..... | 14 |
| 2.7 周期境界条件..... | 15 |
| 2.8 熱流束と熱伝導率..... | 16 |
| 第3章 電子計算..... | 18 |
| 3.1 格子定数..... | 19 |
| 3.2 エネルギー状態..... | 20 |
| 3.3 電子輸送係数..... | 23 |
| 第4章 格子熱伝導率の低減の評価..... | 27 |
| 4.1 計算条件..... | 28 |
| 4.2 計算結果..... | 29 |
| 4.3 従来合金化との比較..... | 32 |
| 4.4 ZT 値の導出..... | 34 |
| 第5章 結論..... | 36 |
| 4.1 結論..... | 37 |
| 4.2 今後の課題..... | 37 |
| 参考文献..... | 38 |
| 謝辞..... | 40 |

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

熱電変換素子は熱流によって発電が可能なデバイスで、p型半導体とn型半導体を電氣的に接続して構成される。発電の原理はゼーベック効果に基づいており、Fig. 1.1 に示すように、高温側で活性化されたp型半導体内の正孔とn型半導体内の電子がそれぞれ低温側に移動することで半導体間に電流が流れる。この発電システムはCO₂などの廃棄物を出さないことから、クリーンなエネルギー源として期待されている。この素子の最大変換効率は

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta T}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1+ZT} - 1}{\sqrt{1+ZT} + T_c/T_h} \quad (1.1)$$

で与えられる[1]。ここで、 T_h と T_c はそれぞれ高温側と低温側の絶対温度であり、 $\Delta T/T_h$ はカルノー効率、 ΔT は温度差、 T は T_h と T_c の平均温度を表す。また、 ZT は熱電変換材料の無次元性能指数であり、式(1.1)からわかるように ZT の大きさが最大変換効率が決まる。この ZT は単位温度差あたりの起電力を示すゼーベック係数 S と、電気伝導率 σ 、熱伝導率 κ 、平均温度 T を用いて

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1.2)$$

と表すことができる。実用化には変換効率が10%は必要とされており、これは温度差及び平均温度にもよるが、 ZT ではおおよそ1に相当する。ここで S と σ はキャリアの影響を強く受け、 S の符号は多数キャリアが電子ならば負、正孔ならば正となり、一般にキャリア密度が大きいとその絶対値は小さくなる。一方 σ はキャリア密度が大きいと大きくなるため、 S と σ は逆比例を示す傾向にある。そのためパワーファクターと呼ばれる $S^2\sigma$ は高度なドーピング技術により、キャリア密度を調節することで大きくすることが可能である。一方、固体の熱伝導には電子・正孔による寄与と、量子化した格子振動であるフォノンからの寄与があるが、熱電変換材料に用いられる半導体では電子・正孔が少ないため格子熱伝導の影響が支配的になる。そこで式(1.2)からわかるように、理想的な熱電変換材料の実現にはキャリア密度を最適な値にすることにより大きなパワーファクターを保ちつつ、いかにして格子熱伝導率を小さくするかが重要となる。

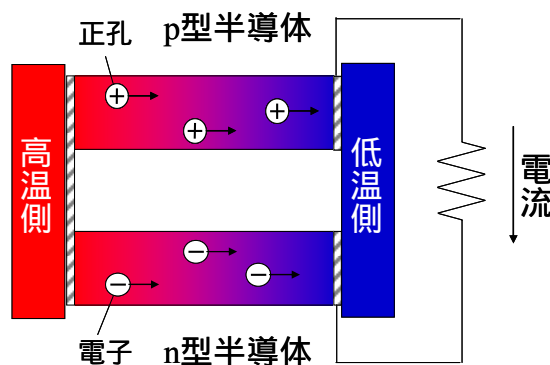


Fig. 1.1 熱電変換のイメージ図

フォノンは、結晶中の原子空孔や原子配列の乱れ、置換原子などによって散乱されるほか、結晶粒界や析出不純物などによっても散乱され、熱の伝導が妨げられる。熱電材料の性能向上の手段としては、合金化によって複雑な結晶構造を形成し、格子熱伝導率を低下させることが試みられていたが、数10年にも渡って ZT が1の壁を超えることは容易ではなかった(Fig. 1.2 第一フェーズ)。しかし近年のナノテクノロジーの進展によってナノ構造体技術を用いた構造制御が可能となり、従来に比べて大きな ZT を得ることが出来るようになった(Fig. 1.2 第二フェーズ)。Fig. 1.3 から、ナノ構造化により ZT が上昇しているのがわかる。

これに加え、さらなる優位性を備えた新たな材料の開発が進められている。商業化を視野に入れると、比較的容易に合成可能なことや熱電物性を制御しやすいことが求められる。さらに、排熱回収などを目的として高温領域で利用するためには、優れた耐熱性が必要となる。これらの特性を備えたものとして金属間化合物(複数の金属原子が整数比で化合したものが挙げられ、ランタノイドなどの希土類金属や、遷移金属をもとにした化合物の研究が行われている[2]。

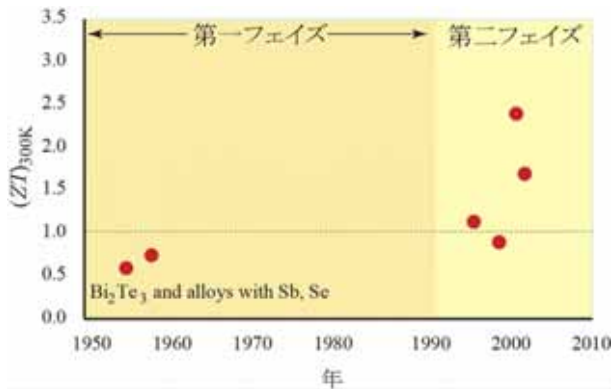


Fig. 1.2 熱電変換材料の歴史的変遷[3]

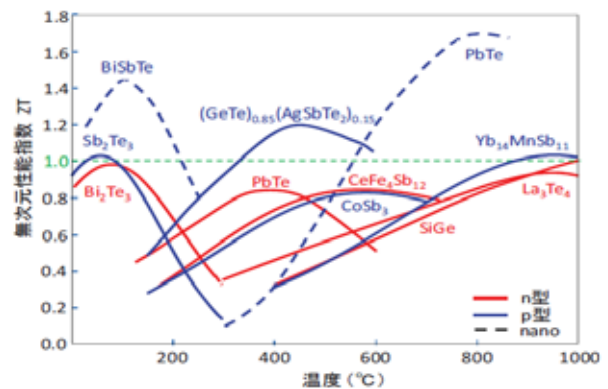


Fig. 1.3 ナノ結晶・熱電変換材料と市販レベルの材料の比較[4]

1.3 ハーフホイスラー化合物の熱電特性

ハーフホイスラー化合物は基本単位胞の総価電子数が 18 のときにバンドギャップが小さく、大きなパワーファクターを有する[5]。さらに、高温領域、約 1000 K[6]において高い安定性を示すことから熱電変換材料としての応用が期待されている。ここ十年の研究では元素 X を Ti(チタン), Zr(ジルコニウム), Hf(ハフニウム)として、p 型では XCoSb(コバルト, アンチモン)[7]に、n 型では XNiSn(ニッケル, スズ)[8]に注目が置かれており、組成式 XYZ における X と Y にそれぞれ同じ価電子数を持つ原子を合金化することでフォノンの散乱を促し、Z にドーピングを施すことでキャリア密度を調節していた[2]。しかし既存の熱電変換材料に比べて大きな格子熱伝導率を有するため[9]、大きな ZT は実現できなかった。実験によると ZT の上昇は限定的であり、p 型では $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ が 1000 K で 0.5[10]、n 型では $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{CoSb}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$ が 1025 K で 0.8[11]という値が最大であった。そして、ナノ構造制御により値は上昇し、p 型で 0.8[7]、n 型で 1.0[12]にまで達しているが、多様なパラメータがあるため元の材料が最適化されているとは言いがたい。そのため、正確なポテンシャル関数を用いたシミュレーションにより物性を解析し、優れた性能を備えた材料の提言が必要となる。

1.4 研究の目的

ハーフホイスラー化合物は次世代の高性能熱電変換材料として期待されているが、実用化には比較的大きな格子熱伝導率の低減が課題となる。そこで本研究では分子動力学法によりハーフホイスラー化合物の動力学を解析し、合金する原子と割合により、熱伝導率低減効果がどれほど期待できるかを検証する。これに加え、電子状態の解析によりゼーベック係数、電気伝導率を算出し、格子熱伝導率の低減の結果、どれほどの ZT 値が見込めるかを計ることを目的とする。

第 2 章 計算手法

2.1 シミュレーション手法

熱電変換材料の効率は熱伝導率の逆数に比例し、数 10 %の熱伝導率の変化であっても効率に大きな影響を与えるため、正確な熱伝導率の評価が要求される。しかし、熱伝導において重要となる格子熱伝導の計算には半経験的なポテンシャルが広く用いられており、多くの場合、非調和性が最適化されていないことから、格子熱伝導を正確に再現する保証はない。そこで近年、第一原理計算に基づいて導かれる、非経験的な調和・非調和の原子間力定数を用いた格子熱伝導の評価が行われている[9,13]。これらの原子間力定数を用いた格子熱伝導の分子シミュレーションとして、主に格子動力学法と分子動力学法が挙げられる。格子動力学法は逆格子空間中で解析する手法で、熱電変換材料に広く用いられている合金結晶の熱伝導率を求めるには適していない。その大きな原因として、例えば $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{CoSb}$ などの場合、Hf の位置を一意的に定めることが出来ないために、Hf の位置を変えながら解析しなければならない。そのため合金結晶は逆格子空間中で熱伝導率を求めることは適さず、分子動力学法に基づいて実空間中で解析することが望ましい。このことから本研究では、多項式型の非調和原子間ポテンシャルを用い、分子動力学法に基づいたシミュレーションによりハーフホイスラー化合物の格子熱伝導率を評価する。また電子物性に関しては、商用のソフトウェアである平面波基底の密度汎関数パッケージ VASP[14,15]を用いて第一原理計算を行う。

2.2 第一原理計算

第一原理計算とは、対象としている物質の物性を調べる際に、実験データや経験パラメータに頼らずにシュレディンガー方程式を直接的に解く方法である。しかし、多数の原子からなる系の厳密な波動関数を近似なしに求めることは困難なので、実際には何らかの近似的な手法を用いて方程式を数値的に解く必要がある。第一原理計算にはその近似的な手法ごとに様々な分類があり、その代表的な手法として密度汎関数法がある。

密度汎関数法は、「全エネルギー汎関数 $E_V[\Psi]$ は波動関数 Ψ が真の解であるとき最小値をとる」という変分原理を、Hohenberg-Kohn 定理[16]により、波動関数ではなく密度に関するものとして扱い、さらに Kohn-Shan 方程式[17]により、 N 個の多電子問題を N 個の 1 電子問題に置き換える手法である。密度汎関数法では、電子の運動エネルギーは記述されるが、電子の交換相関エネルギーは厳密な表式が与えられない。電子の交換相関エネルギーを求めることは現在でも困難であるため、実際には近似法を用いている。近似法には局所密度近似(Local Density Approximation, LDA)や一般化密度勾配近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)がある。以下でこれらの近似法の説明を行う。

LDA とは、多体問題を解決するため、注目する電子に対してほかの電子を電子密度平均として与える方法である。平均化した電子密度を扱うので、注目する電子自身との相互作用を加味してしまうといった問題点がある。また、半導体や絶縁体においてはバンドギャップが過小評価される。

GGA とは LDA における平均化した電子密度において、さらに密度の勾配を考慮したものである。局在化した電子、つまり特定の原子または原子間の結合に帰属できる電子の系での計算に改善が見られる。GGA にはさらに Perdew-Wang 1991(PW91)[18]、Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)[19]、Becke-Lee-Yang-Parr(BLYP)[20]といったいくつかの種類がある。PW91 は GGA の標準的な汎関数である。PBE は、PW91 の内で一般的な特徴のみを与えた汎関数であり、均一な電子ガスの線形応答を正確に記述することができ、より精度の高い滑らかなポテンシャルを得ることができる。また、BLYP は分子の結合エネルギーを高精度で再現するが、金属などの固体については平衡格子定数をやや過大に評価してしまうという欠点がある。

2.3 非調和原子間ポテンシャル

分子動力学法では分子にはたらく力が系の動力学を決定するので，力を決定するポテンシャルは重要な要素となる．そのため，ポテンシャルはシミュレーションで解析したいデータにあわせて適切に設定されなければならない．2.1 節で述べたように本研究では Shiomi らが VASP を用いた第一原理計算に基づく，直接法[21]から導いた ZrCoSb の原子間力定数 [9]を用いた．この原子間力定数を導く詳細を以下に示す．

基底状態のポテンシャルエネルギーは，各原子の平衡位置からの変位が原子間距離に比べて十分小さいとき，テイラー展開して次式で表される．

$$V = V_0 + \sum_i \sum_{\alpha} \Pi_i^{\alpha} u_i^{\alpha} + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_i^{\alpha} u_j^{\beta} + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \Psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_i^{\alpha} u_j^{\beta} u_k^{\gamma} + \dots \quad (2.1)$$

ここで各次数における係数 Π , Φ , Ψ が原子間力定数であり，平衡位置周りでテイラー展開しているため Π の寄与はない．また， i, j, k は原子の番号を， α, β, γ は直交座標を示す．さらに，式(2.1)から i 番目の原子が α 方向に受ける力は

$$F_i^{\alpha} = -\frac{\partial V}{\partial u_i^{\alpha}} = -\sum_j \sum_{\beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_j^{\beta} - \frac{1}{2!} \sum_{j,k} \sum_{\beta,\gamma} \Psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_j^{\beta} u_k^{\gamma} + \dots \quad (2.2)$$

と表される．原子間力定数を求めるにはまず，結晶中の原子を平衡位置から微小変位させ，非平衡状態での Hellmann-Feynman 力を計算する．この微小変位と力計算を結晶の対称性を考慮して幾度か繰り返し，変位と Hellmann-Feynman 力のデータベースが得られる．このデータベースを，特異値分解法を用いて式(2.2)にフィッティングすることで原子間力定数が導かれる．

2.4 温度制御法

温度を定義する原子に対して，運動エネルギーの和

$$E_k = \sum_i^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (2.3)$$

を求め，それに比例する値として温度 T を

$$\frac{f}{2} N k_B T = E_k \quad (2.4)$$

のように定義する． k_B はボルツマン定数で $k_B = 1.3807 \times 10^{-23}$ J/K， f は系の自由度である．

シミュレーション中では，結晶を構成する原子に対して温度を計算し，得られた温度 T を元に速度スケールリングを行うことで目標温度 T_{target} に近づける．

本研究では次式のように速度スケールリングを行う．

$$v' = v \sqrt{\frac{T_{\text{target}}}{T}} \quad (2.5)$$

このように速度スケールリングすることで，(2.4)式によって得られる温度は一定時間に T_{target} に一致する．なお，速度スケールリングの頻度は 50 ステップ毎としている．

2.5 数値積分法

分子動力学法では各原子の位置からポテンシャルエネルギーを定め，そこから得られる力を用いて運動方程式を解く．しかし，この運動方程式は系の全自由度に対する連立微分方程式となるため，解析的に解くことはできない．そこで運動方程式を時間発展させ，数値的に解くことになる．原子 i に関する運動方程式は

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.6)$$

となる．差分展開の1つにテイラー展開の第2項までの近似による Verlet 法がある．以下にそのアルゴリズムを示す．

微小時間 Δt に対し，式(2.6)の2階の導関数を2次精度の中央差分で近似すると次のようになる．

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.7)$$

速度は位置の時間微分を中央差分で近似することで得られる．

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)\} \quad (2.8)$$

式(2.7)より， $\mathbf{r}_i(0)$ と $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ を与えれば原子の位置を追跡することができる．これが Verlet 法である．さらに次に示すように，初期位置 $\mathbf{r}_i(0)$ と初期速度 $\mathbf{v}_i(0)$ を与えることでシミュレーションを開始することもできる．式(2.7)と(2.8)から $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ を消去して

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

この式で $t = 0$ とすれば

$$\mathbf{r}_i(\Delta t) = \mathbf{r}_i(0) + \Delta t \mathbf{v}_i(0) + \Delta t^2 \frac{\mathbf{F}_i(0)}{2m_i} \quad (2.10)$$

となり， $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ が得られる．

式(2.9)からわかるように，Verlet 法では初期状態以外では位置の更新に速度を必要としないため，2.3 節で示した速度スケールング法が適用できない．また，速度を式(2.8)から得ることもできるが，微小時間間隔での位置の差を計算するので，桁落ちが問題になる可能性がある．

そこで本研究では原子の位置と速度を同じ時間ステップで計算できるように Verlet 法を改良した速度 Verlet 法を用いた．まず，原子の位置と速度をテイラー展開し，位置については3次以上の微小項を無視することで，また速度については2次以上の微小項を無視し，力の1回微分の前進差分を用いて次式が得られる．

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

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \Delta t \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \quad (2.12)$$

これが速度 verlet 法である。この方法では原子の運動を速度とともに追跡するので桁落ちが起こらない。本研究ではデータ軽減のために式(2.11)と(2.12)をもとに

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.13)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) \quad (2.14)$$

として時間発展を行った。

2.6 時間刻み

差分化による誤差には局所誤差と累積誤差の二種類がある。局所誤差は、1ステップの計算過程で生じる差分化に伴う誤差であり、時間刻み Δt が小さいほど小さくなる。一方、累積誤差は局所誤差が全区間で累積されたもので、全ステップ数($1/\Delta t$ に比例)が大きいほど増える。従って Δt は小さければ良いというものではない。さらに、シミュレーションの時間スケールは Δt に比例することや、桁落ちによる誤差を招く可能性があることなどから Δt はエネルギー保存の条件を満たす範囲でできるだけ大きくとるのが望ましい。そこで本研究ではこの条件を満たす $\Delta t = 1.0$ [fs]とした。

2.7 周期境界条件

物質の諸物性を考えるとき，通常のマクロな性質を持つ物質には 10^{23} 個程度の分子が含まれることになる．しかし，計算機でこれらをすべて取り扱うのは現実的ではない．そこで，一部の分子を取り出してきて立方体の計算領域（基本セル）の中に配置するがここで境界条件を設定する必要がある．一般に物質は表面付近と内部とでは異なる性質を示すため，表面の影響のない内部の状態を解析しようとするとき，表面の影響を無視できる程度の多数の分子を用いたマクロな系を構成し，その内部に関して性質を調べなければならない．しかし，周期境界条件を用いれば，表面の影響のない内部の状態をマクロな系に比べて圧倒的に少ない分子数で実現できる．周期境界条件では，計算領域の周りすべてに計算領域とまったく同じ運動をするイメージセルを配置する．Fig. 2.1 に，二次元平面内の運動の周期境界条件の様子を示す．

計算領域内から飛び出した分子は反対側のセルから同じ速度で入ってくる．また，計算領域内の分子には計算領域内だけではなく，イメージセルの分子からの力の寄与も加え合わせる．このような境界条件を課すと計算領域が無限に並んだ状態と等しくなり，これによって表面の存在しない内部のみの状態が再現できたといえる．実際の計算においては，計算時間の短縮，空間当方性の実現のため，ある分子に加わる力を計算する際，分子間距離が打ち切り距離 R_{cut} より離れた分子からの力の寄与は無視する．計算領域を一辺の長さが l の立方体とすると，打ち切り距離 R_{cut} は $l/2$ より小さくとらなければならない．分子 i から見た分子 j の位置ベクトルのいずれかの成分の大きさが $l/2$ より大きいときは，分子 j をその成分の方向に l だけ平行移動して力を計算する．

本研究では，計算領域を立方体とし，その周り全方向に周期境界条件を課してシミュレーションを行う．

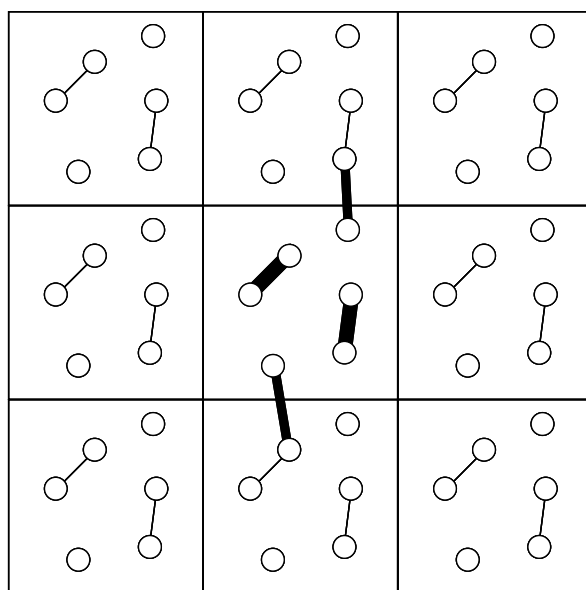


Fig. 2.1 周期境界条件

2.8 熱流束と熱伝導率

分子動力学計算において，一般的に用いられる熱流束ベクトル \mathbf{J} は次式で導かれる．

$$\mathbf{J}(t) = \sum_i \mathbf{J}_i(t) = \sum_i \frac{d}{dt} (e_i \mathbf{r}_i) \quad (2.15)$$

ここで e_i , \mathbf{r}_i はそれぞれ i 番目の原子のエネルギー，位置ベクトルを表す．式(2.15)より， i 番目の原子の熱流束ベクトルの α 成分は

$$J_{i,\alpha} = \frac{de_{i,\alpha}}{dt} r_{i,\alpha} + e_{i,\alpha} v_{i,\alpha} \quad (2.16)$$

となる．右辺第二項は対流項で，固体を対象とする場合は無視することが多い．右辺第一項のエネルギーは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの項に分けることができ，運動エネルギーの項は

$$\begin{aligned} J_{i,\alpha}^K &= \frac{d}{dt} \left(\sum_{\beta} \frac{1}{2} m_i v_{i,\beta}^2 \right) r_{i,\alpha} = \left(\sum_{\beta} m_i v_{i,\beta} \frac{dv_{i,\beta}}{dt} \right) r_{i,\alpha} \\ &= \left(\sum_{\beta} v_{i,\beta} F_{i,\beta} \right) r_{i,\alpha} = (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{F}_i) r_{i,\alpha} \end{aligned} \quad (2.17)$$

となる．また，ポテンシャルエネルギーの項は

$$J_{i,\alpha}^V = \frac{d}{dt} \left(e_i - \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 \right) r_{i,\alpha} = \frac{dV_i}{dt} r_{i,\alpha} = \left(\sum_{\beta} \frac{\partial r_{i,\beta}}{\partial t} \cdot \frac{\partial V_i}{\partial r_{i,\beta}} \right) r_{i,\alpha} \quad (2.18)$$

式(2.17)と(2.18)より，式(2.16)は

$$J_{i,\alpha} = \frac{1}{2} \sum_j (r_{i,\alpha} - r_{j,\beta}) \left[v_j \cdot u_i \left(\Phi_{i,j} + \frac{2}{3} \sum_k \Psi_{ijk} u_k \right) \right] \quad (2.19)$$

と改めることができる．また，熱伝導率テンソルはグリーン・久保公式により，熱流束の自己相関関数をもとに積分値をとることで

$$\kappa_{\alpha\beta} = \frac{1}{k_B V T^2} \int_0^{\infty} \langle J_{\alpha}(0) J_{\beta}(t) \rangle dt \quad (2.20)$$

で与えられる．ここで $\langle \rangle$ はアンサンブル平均を示し，十分にアンサンブル数が多い場合には，時間平均と等しいとみなせる．

熱流束の自己相関関数は初期条件により異なるので、値をより正確に評価するためには異なる初期条件によるアンサンブル平均が必要になる。このことから式(2.20)は次のように改めることができる。

$$\kappa_{\alpha\beta} = \frac{1}{k_B VT^2} \frac{\Delta t}{N} \sum_n \left[\sum_{t=0}^m \frac{1}{m-t+1} \sum_{p=1}^{m-t+1} J_{n,\alpha}(p) J_{n,\beta}(p+t) \right] \quad (2.21)$$

ここで Δt は時間刻み、 N はアンサンブル数、 m は総ステップ数を示す。また、等方的な物質の場合は熱伝導率テンソルの対角和の平均をとる。

$$\kappa = \frac{1}{3} (\kappa_{xx} + \kappa_{yy} + \kappa_{zz}) \quad (2.22)$$

第 3 章 電子計算

3.1 格子定数

本研究ではハーフホイスラー化合物として ZrCoSb を基準とし, Sb を As (砒素)または Bi (ビスマス)で合金化した $\text{ZrCoSb}_{1-x}\text{As}_x$ と $\text{ZrCoSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ について解析した. ただし, 電子計算は逆格子空間中で解析するため合金化していない物質, つまり ZCoAs , ZrCoSb , ZrCoBi についてのみ行い, 2.1 節で述べたように第一原理計算は VASP を用いた.

固体物性を解析するとき, 一番の基礎となる情報が原子配列, つまり結晶構造である. この結晶構造は基底状態では系のエネルギーが最小となり, 最も安定する際の構造をとる. そこで, 基本単位胞に対して, 格子定数を変えたときのエネルギーを計算し, エネルギーが最小となる格子定数, つまり最適格子定数を求める. Figure 3.1 に ZrCoAs の場合の, 格子定数に対するエネルギーを示す. この場合, エネルギーが最小値をとる 5.84 \AA を最適格子定数とする. ZrCoSb と ZrCoBi についても同様に行い, 得られた最適格子定数と実験値 [5,22]との比較を Table 3.1 に示す. なお, ZrCoAs についての実験値は報告されていない. 計算値と実験値の誤差が 1%以下であることから結果を妥当な値とし, 以下の電子状態計算ではこの格子定数を用いた. また, イオン半径が小さいほど格子定数も小さくなるが, この大小関係も成立している.

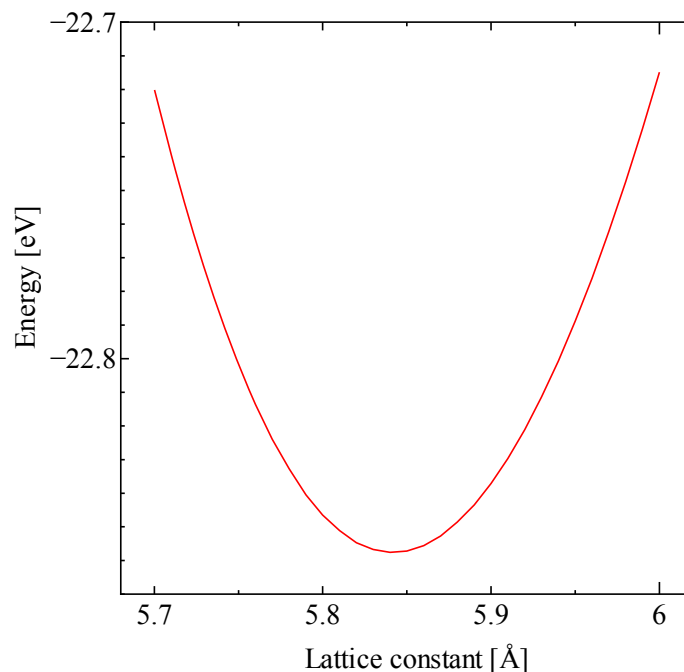


Fig. 3.1 ZrCoAs の格子定数に対するエネルギー

Table 3.1 計算値と実験値の格子定数 [\AA]

| | ZrCoAs | ZrCoSb | ZrCoBi |
|-----|--------|--------|--------|
| 計算値 | 5.84 | 6.1 | 6.23 |
| 実験値 | / | 6.07 | 6.192 |

3.2 エネルギー状態

一般に熱電変換材料には小さなバンドギャップを持った半導体が適している[23]．そこで，バンド構造を解析することでバンドギャップの大きさを確認した．また，電子の状態密度(Density of State, DOS)も求めた．DOSとは単位エネルギー中に存在できる電子の数を表したものであり，電気伝導率などの電子輸送係数を解析するにはフェルミ準位近傍でのDOSが重要となる．Fig. 3.2にフェルミ準位近傍のバンド図とDOSを示す．縦軸の E_F はフェルミ準位を示しており，エネルギーはこのフェルミ準位を基準としている．バンド図の横軸は波数空間の第一ブリュアンゾーンにおける各点を表しており，DOSは各エネルギー準位における相対値が重要なので単位は記していないが，各図のスケールは一致している．加えて，バンド図から得られるバンドギャップをTable 3.2に示す．このバンドギャップの値はフェルミ準位を挟んだX点と Γ 点のエネルギー差とした．

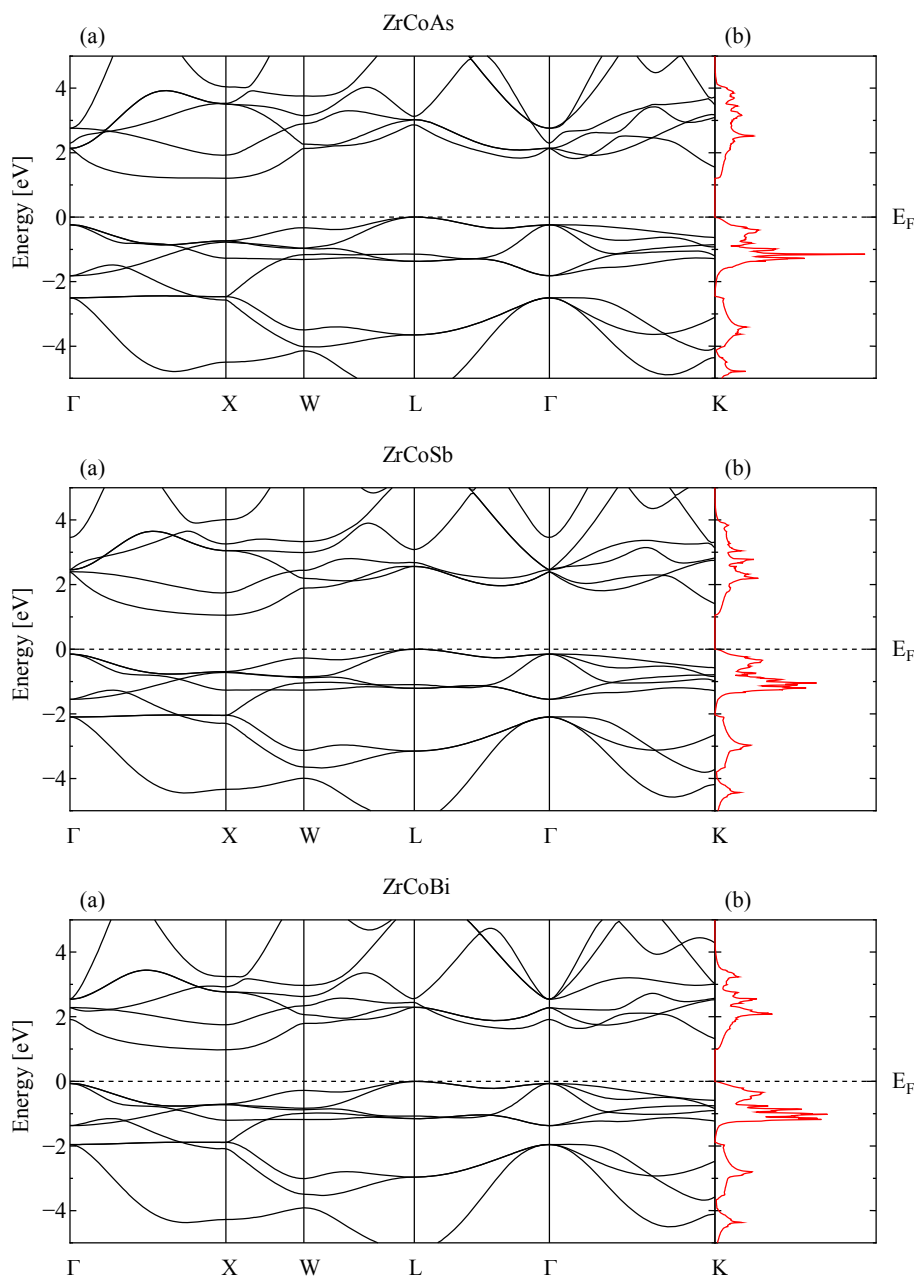


Fig. 3.2 ZrCoAs , ZrCoSb , ZrCoBi のバンド図(a)及び DOS(b)

Table 3.1 バンドギャップ [eV]

| | ZrCoAs | ZrCoSb | ZrCoBi |
|---------|--------|--------|--------|
| バンドギャップ | 1.212 | 1.074 | 0.985 |

Figure 3.2 のバンド図を比較すると、バンドギャップに違いはあるものの、バンド図自体には大きな変化見られない。また、Table 3.1 からバンドギャップに違いが見られるが、この違いは格子定数による違いが原因であると考えられる。DOS を比較すると、ギャップ付近の価電子帯が ZrCoAs は小さくなっている。このことから、わずかなドーピングによる物性への影響は ZrCoAs については小さいと考えられる。

また、DOS については化合物中のどの原子がどれだけ寄与しているのかを表した Local DOS(LDOS)や、電子がどの軌道に存在しているかを示した Partial DOS(PDOS)がある。これらを合わせた L-PDOS を Fig. 3.3 に示す。横軸はフェルミ準位を基準とし、縦軸は Fig. 3.2 と同様に、絶対値ではなく相対値による比較を行うので単位は記していない。また、各図上部の括弧内に記した原子の LDOS を示している。

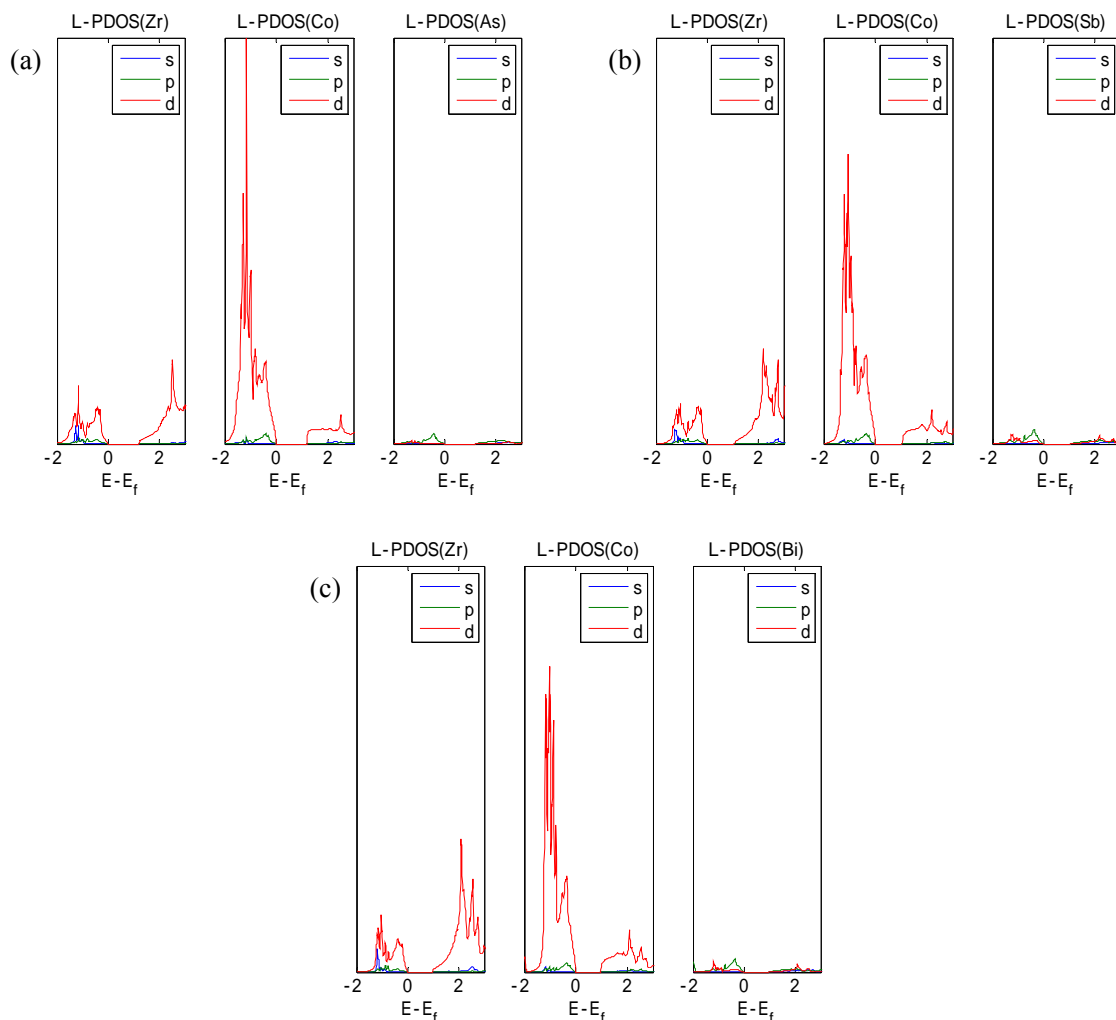


Fig. 3.3 ZrCoAs(a) , ZrCoSb(b) , ZrCoBi(c)の L-PDOS

Figure 3.3 から、合金化を施す原子、つまり As, Sb, Bi の DOS への影響は極めて小さく、Co による寄与が総じて大きい傾向にあるのが見られる。DOS は原子置換により変化し、特にフェルミ準位近傍での変化は電気物性へ影響を与える。そのため DOS の大きな Co に対して合金化を行うと、微量であっても比較的大きな変化が電気特性に現れると考えられる。式(1.2)で示したように、熱電変換性能に対する電気物性の影響は大きい。そのため合金化は電気物性への影響が比較的少ない Sb に対して施すのが適していると言える。

3.3 電子輸送係数

電子輸送係数を正確に評価するのは困難であるが近年、第一原理計算による電子バンド解析、及びボルツマン方程式に基づいた評価がされている[24-27]。本研究では VASP を利用して得られたバンド構造をもとに、汎用パッケージである BoltzTrap[28]を用いて電子輸送係数を計算した。以下に BoltzTrap で行われているアルゴリズムを示す。

ボルツマン方程式によると電気伝導テンソルは次式で与えられる。

$$\sigma_{\alpha\beta}(i, \mathbf{k}) = e^2 \tau_{i, \mathbf{k}} v_{\alpha}(i, \mathbf{k}) v_{\beta}(i, \mathbf{k}) \quad (3.1)$$

式(3.1)中の α, β は座標を、 i は電子バンドの番号を、 \mathbf{k} は波数ベクトルを、 e は電気素量を、 τ は電子の緩和時間を、 v は電子の群速度を示す。緩和時間は電子が何らかの機構で散乱されるまでの時間である。また群速度は粒子としての電子を波動としたときの波束の移動速度であり、その α 成分はプランク定数 \hbar 、バンドエネルギー ε を用いて

$$v_{\alpha}(i, \mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{i, \mathbf{k}}}{\partial k_{\alpha}} \quad (3.2)$$

と表される。式(3.1)から、エネルギー ε における電気伝導テンソルは

$$\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i, \mathbf{k}} \sigma_{\alpha\beta}(i, \mathbf{k}) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i, \mathbf{k}})}{d\varepsilon} \quad (3.3)$$

となる。ここで N は \mathbf{k} 点の総数である。さらに温度 T 、フェルミ準位 μ の関数として次のようになる。

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (3.4)$$

なお、 Ω は単位胞の体積を、 f はフェルミディラック分布関数である。また、ゼーベック係数テンソルは次のようになる。

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f(T, \varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (3.5)$$

得られた結果を Rigid Band Approximation(RBA)[24]に基づいて評価した。RGA ではドーピングによるバンド構造の変化はなく、フェルミ準位のみが変化するとされている。この手法はドーピングがわずかであれば妥当であり、熱電変換材料の分野で用いられている [24-27]。Figure 3.4 に得られた物性値の 300 K のものを示す。図中の S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 τ は緩和時間を表している。横軸はドーピングによるフェルミ準位の推移であり、バンドギャップの中心を基準としている。また、 τ は実験値との比較により導出するが、エネルギーに関係なく一定の値とし、バンド構造が似ていることから、3 種類の化合物に対して同じ τ を用いる。なお、Fig. 3.4 の破線は各化合物の $S^2\sigma/\tau$ 、つまりパワーファクター ($S^2\sigma$) がバンドギャップ付近でピーク値をとる際のフェルミ準位を示しており、p 型半導体であるのでアクセプタをドーブし、フェルミ準位が低下する場合のみを記している。この破線上における S 、 σ/τ 、 $S^2\sigma/\tau$ の値を Table 3.2 に表す。

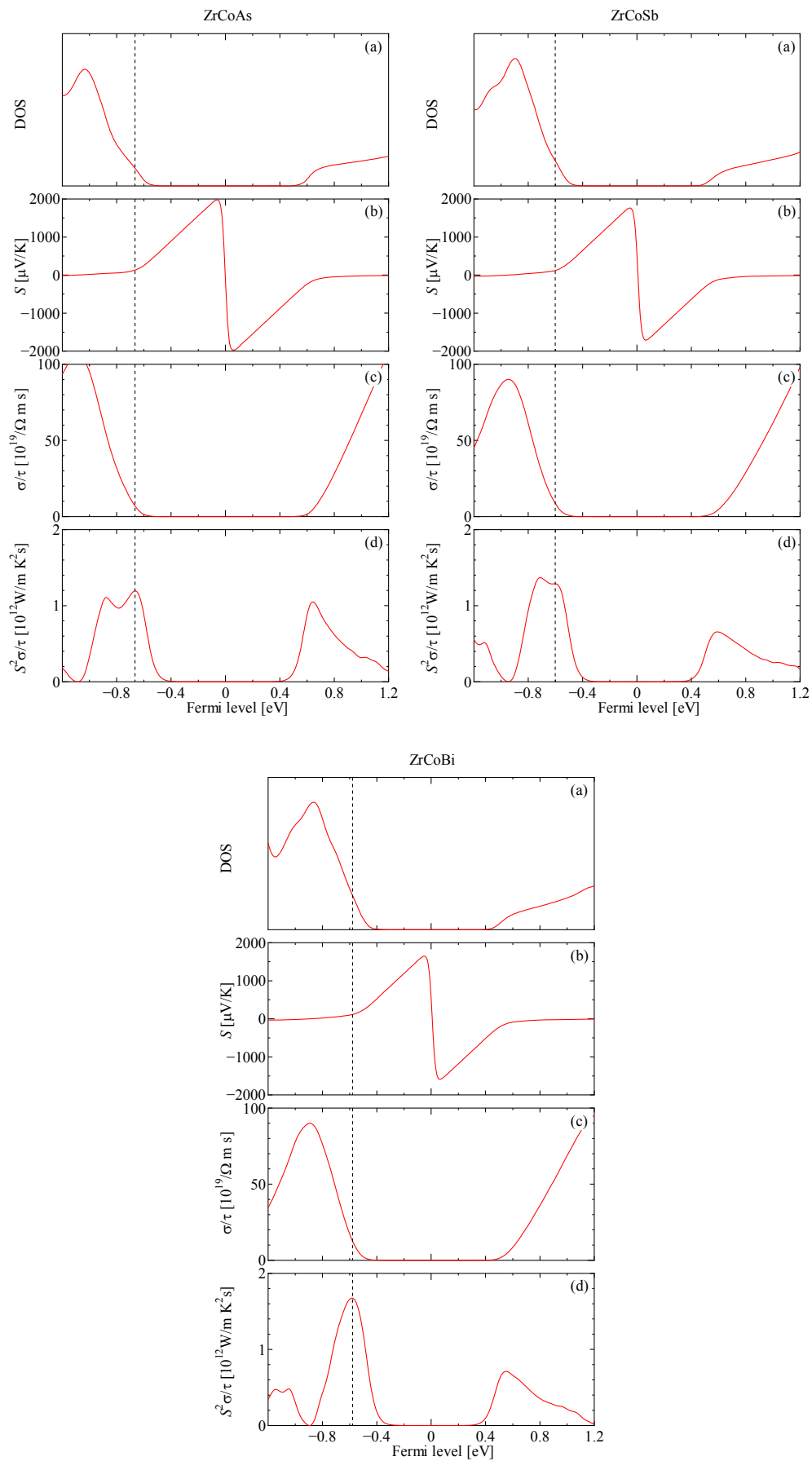


Fig. 3.4 ZrCoAs , ZrCoSb , ZrCoBi の DOS(a) , S (b) , σ/τ (c)及 $S^2\sigma/\tau$ (d)

Table 3.2 最適ドーピングにおける各物性値

| | ZrCoAs | ZrCoSb | ZrCoBi |
|--|--------|--------|--------|
| S [$\mu\text{V}/\text{K}$] | 131 | 121 | 115 |
| σ/τ [$10^{19}/\Omega\text{ m s}$] | 6.9 | 8.8 | 12.7 |
| $S^2\sigma/\tau$ [$10^{12}\text{ W/m K}^2\text{ s}$] | 1.19 | 1.29 | 1.67 |

Figure 3.4 の各図から、ゼーベック係数はバンドギャップの中央付近で非常に大きな値を有することがわかる。しかし状態密度が極めて小さいことから電気伝導率が非常に小さく、結果的にパワーファクターは小さくなっている。また、キャリア濃度が大きくなる、つまり状態密度が大きくなり、フェルミ準位が価電子帯または伝導帯の内部に推移するに従って電気伝導率が上昇しているが、ゼーベック係数は減少していく。これらを踏まえ、フェルミ準位が価電子帯の頂上付近に位置するとき大きなパワーファクターを得られることがわかる。パワーファクターがピーク値をとる際のゼーベック係数を Table 3.2 から比較すると、大きい順に ZrCoAs, ZrCoSb, ZrCoBi となっている。しかし、電気伝導率の大きさは逆の順に大きくなっており、結果的に得られるパワーファクターは大きい順に ZrCoBi, ZrCoSb, ZrCoAs となっている。このことから、2乗で影響を与えるゼーベック係数よりも、電気伝導率のほうがパワーファクターへの影響は大きいと考えられる。なお、実験値からも ZrCoBi[29]のほうが ZrCoSb[30]よりも電気伝導率が大きいことが確認されており、本計算結果と一致する。また、フェルミ準位が下がることでパワーファクターが最大値を得ることから、p型半導体に適していることが確認できる。

また、実験値[31]では ZrCoSb_{0.9}Sn_{0.1} の電気抵抗の大きさが $1.4 \times 10^3 \mu\Omega\text{cm}$ 、つまり電気伝導率では約 $7.14 \times 10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ となる。これは Sb を価電子が 1 つ少ない Sn で 10% 置換しているのので、単位胞あたりの正孔濃度が 10% となる。一方計算では、正孔密度が 10% になる際の σ/τ は $9.80 \times 10^{19} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。この 2 つの値から緩和時間 τ を $7.29 \times 10^{-16} \text{ s}$ として見積もった。この τ を用いて得られたパワーファクターの最大値と、そのときの正孔濃度を Table 3.3 に記す。

Table 3.3 のパワーファクターを比較すると、バンドギャップが小さいほど値が大きくなっている。さらに、バンドギャップ付近の価電子帯において、DOS が鋭いほど大きくなっている。

Table 3.3 パワーファクターの最大値と正孔濃度

| | ZrCoAs | ZrCoSb | ZrCoBi |
|---|--------|--------|--------|
| 正孔濃度 [%] | 5.8 | 8.8 | 12.8 |
| パワーファクター [$\mu\text{WK}^{-2}\text{cm}^{-1}$] | 8.7 | 9.4 | 12.2 |

第 4 章 格子熱伝導率の低減の評価

4.1 計算条件

前章では電子状態を解析することでパワーファクターを導出した．そして本章ではハーフホイ슬ー化合物を様々な割合で合金化し，分子動力学法に基づいて熱伝導率を評価する．具体的には 2.3 節で述べたように，原子間ポテンシャルは ZrCoSb の原子間力定数を用い，合金化は原子量を変更することのみで施す．つまり力場は ZrCoSb のままである．Shiomi らが同じ手法を用いた先行研究[9]では，ZrCoSb に対し Zr を同族の Ti または Hf で合金化している．そのため，本研究では Sb を同族の As または Bi で置換した化合物，つまり $\text{ZrCoSb}_{1-x}\text{As}_x$ と $\text{ZrCoSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ に対して解析を行った．このように価電子数が等しい原子で置換し，同じ原子間力定数を用いる手法は GaAs と AlAs などに対して行われており[32]，原子間力定数の多様性が示されている．

シミュレーションは ZrCoSb の格子定数 6.10 \AA の慣用単位法を $5 \times 5 \times 5$ に配置した，合計 1500 個の原子から構成されるセルを対象とした．合金割合は 1%，2%，5%，10%，25%，50%，100%とし，合金化は本節冒頭で述べたように Sb の位置の原子量を置換原子 As または Bi の原子量に変更することのみで行う．置換は各合金割合に対して 3 通り(100%のときは 1 通り)の原子配置を用意し，各原子配置に対して初期条件として 10 通りの異なる微小変位を与え，これらを 300 K のもとで緩和させる．その後，温度制御を止めてマイクロカルアンサンプルで緩和させ，熱流束を時間に沿って計測する．これらの自己相関関数のアンサンプル平均をもとに熱伝導率を評価する．

また，原子置換による熱伝導率の低減は，置換前後の原子の質量差が大きいほど効果があるとされており， $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{NiSn}$ ， $\text{Ti}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}$ ， $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}$ では $\text{Ti}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}$ の熱伝導率が最も小さいという報告がある[6]．

4.2 計算結果

得られた熱流束の自己相関関数を $t=0$ のときの値で規格化したものと、式(3.1)のように定義する累積積分 $\kappa_0(t_0)$ 、及びその標準偏差の一例として ZrCoAs のものを Fig. 3.1 に示す。累積積分と、式(2.22)による熱伝導率の関係を式(3.2)に示す。

$$\kappa_0(t_0) = \frac{1}{3k_BVT^2} \int_0^{t_0} \langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle dt \quad (4.1)$$

$$\kappa = \lim_{t_0 \rightarrow \infty} \kappa_0(t_0) \quad (4.2)$$

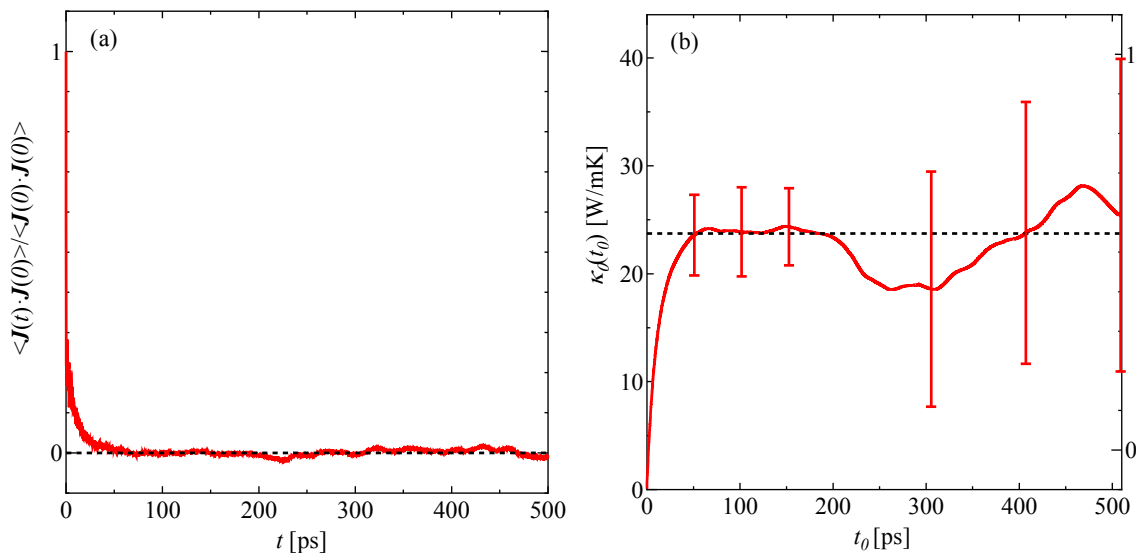


Fig. 3.1 規格化した自己相関関数(a)及び累積積分(b)

Fig. 3.1(a)から、100 ps までに自己相関関数がほぼ 0 になっており、Fig. 3.1(b)から、100~150 ps において積分値がほぼ一定の値となっていることがわかる。このとき、熱伝導率を 150 ps までの累積積分値として見積もると 24.2 W/mK である。一方、可能な限り長い時間として、500 ps では 26 W/mK となるが、大きな統計誤差を示す。これは、有限時間における自己相関関数をとっていることから、時刻 t_0 が大きくなるにつれてサンプル数が減少し、精度が落ちるからであると考えられる。以上のことから Fig. 3.1(b)の場合、熱伝導率の値は 100~150 ps において収束の兆しが見られる破線の値とした。このようにして各合金割合について求めた熱伝導率の値を Table 3.1 に、これらをプロットしたものを Fig. 3.2 に示す。また、Table 3.2 は置換原子の原子量を表す。

Table 3.1 合金割合による熱伝導率 [W/mK]

| X | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.05 |
|---------------------------------------|------|------|------|------|
| ZrCoSb _{1-x} As _x | 20.9 | 16.3 | 13.6 | 11.4 |
| ZrCoSb _{1-x} Bi _x | | 14.4 | 12.1 | 7.7 |

| X | 0.1 | 0.25 | 0.5 | 1 |
|---------------------------------------|-----|------|-----|------|
| ZrCoSb _{1-x} As _x | 9.2 | 5.7 | 5.2 | 23.7 |
| ZrCoSb _{1-x} Bi _x | 5.5 | 3.7 | 3.1 | 12.5 |

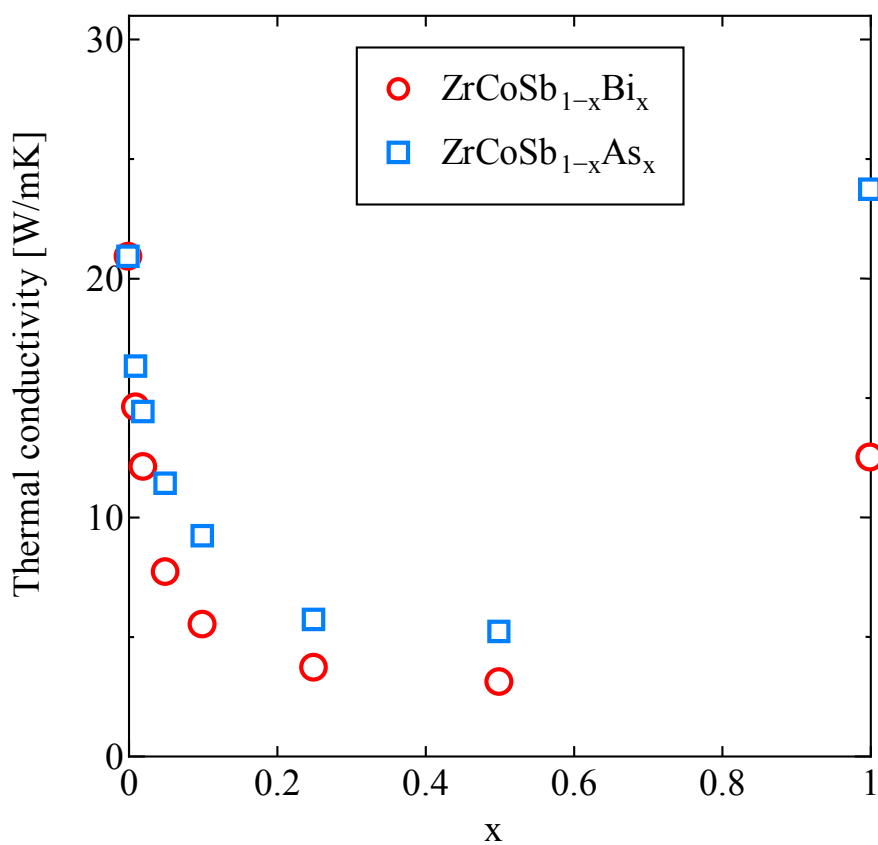


Fig. 3.2 合金割合による熱伝導率の変化

Table 3.2 置換原子の原子量 [amu]

| 原子 | As | Sb | Bi |
|-----|-------|--------|--------|
| 原子量 | 74.92 | 121.76 | 208.98 |

Figure 3.2 について，As と Bi を同じ割合だけ置換したときの熱伝導率を比較した場合，Bi のほうが熱伝導率が小さくなっている．これは 1 次元のバネマス系の固有振動数 ω が，ばね定数 k ，質量 m としたとき

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (4.3)$$

と表され，質量 m が n 倍になったとき振動数 ω は $n^{-1/2}$ 倍になることを考えると，原子量が大きいほど格子振動が抑制され，熱が伝達されにくくなっていると解釈できる．合金化していない物質，つまり ZrCoAs, ZrCoSb, ZrCoBi の熱伝導率を比較した場合では原子量が大きいほど熱伝導率が小さくなっていることも同様に解釈できる．また，実験値による熱伝導率は ZrCoSb が約 $15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [30]，ZrCoBi がドーピングを施した $\text{ZrCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Bi}$ ではあるが約 $8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [29]であり，ともに計算値のほうが大きくなっている．この実験値との不一致は，実験では結晶構造にある程度の欠陥があり，フォノン散乱が促進されているからであると考えられる．ZrCoSb においては，欠陥モデルを導入することで実験の格子熱伝導率の温度依存性を定量的に再現できるという報告[9]もある．

4.3 従来の合金化との比較

1.2 節, Fig. 1.3 の結晶構造を見ると, Zr と Sb は等価な位置にあることがわかる. このことから先行研究[9]との比較により, 合金対象とする原子を変えることで熱伝導率の低減効果にどのような違いが見られるかを検証した. なお, 原子間力定数としては ZrCoSb のものを用いているので, 先行研究の結果は $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{CoSb}$ のみを比較対象とした. 加えて $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{CoSb}$ についても計算し, 同時に比較した. ただし, $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{CoSb}$ については各合金割合に対して原子配置は 1 通り, 初期条件は 10 通りである. そのためアンサンブル数が少なく, 前節の結果よりも値は不確かである. これらの結果を Fig. 3.3 に示す. 加えて置換原子の原子量を, Table 3.3 に示したのものも合わせて, 改めて記す.

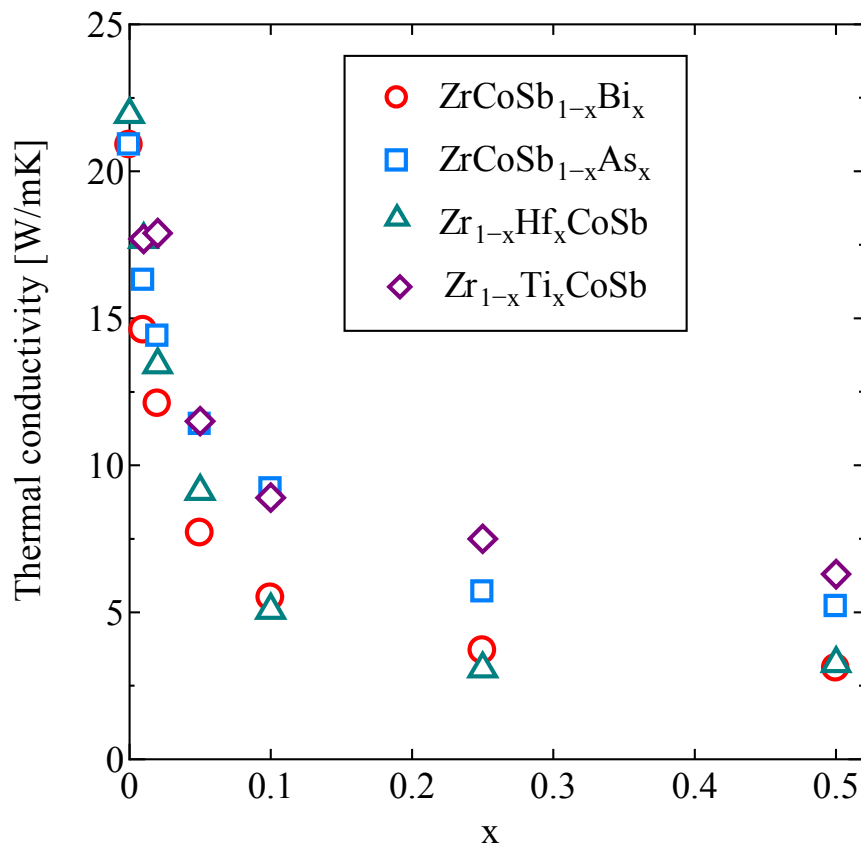


Fig. 3.3 本研究と先行研究の比較

Table 3.3 置換原子の原子量 [amu]

| 原子 | As | Sb | Bi | Zr | Hf |
|-----|-------|--------|--------|-------|--------|
| 原子量 | 74.92 | 121.76 | 208.98 | 91.22 | 178.49 |

Figure 3.3 から熱伝導率を比較すると、 $\text{ZrCoSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ と $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{CoSb}$ については合金割合が 50 % のときの値がほぼ等しく、そのほかの割合についても似たような挙動を示している。そこで置換前後での原子量の差を比較すると、Sb と Bi では 87.22、Hf と Zr では 87.27 であり、ほぼ同じ値である。 $\text{ZrCoSb}_{1-x}\text{As}_x$ と $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{CoSb}$ についても数点で熱伝導率がほぼ一致していることから同様に原子量の差を比較すると、Sb と As では 46.84、Ti と Zr では 43.34 であり、前者のほうがわずかに大きいとほぼ一致している。このことから、合金対象の原子が異なっても結晶中で等価な位置にあれば熱伝導率の低減効果に大きな差はなく、置換前後での原子量の差が大きな影響を与えらる。

また、合金化はどの組み合わせに対して行っても熱伝導率低減効果が見られ、 $\text{ZrCoSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ で最大 85 % の低減がなされており、 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{CoSb}$ とほぼ同等の低減率である。しかし格子定数の大きさを比較すると、3.1 節で示したように ZrCoAs 、 ZrCoSb 、 ZrCoBi は順に 5.84 Å、6.10 Å、6.23 Å であり、 HfCoSb 、 TiCoSb は 6.06 Å、5.94 Å[9]である。力場として採用した ZrCoSb と比較すると、本研究で対象とした化合物は格子定数に大きな違いが見られる。このことから本研究の結果は先行研究ほど正確な値が得られていないと考えられる。これは前節の ZrCoBi の計算値と実験値の違いについても同様に言える。計算値が実験値よりも大きく見積もっており、格子定数が ZrCoSb よりも大きくなっていることから、定性的ではないが、同じ力場を用いた場合、格子定数が大きいほど熱伝導率を過大評価すると考えると、実験による $\text{ZrCoSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ の熱伝導率は本研究の結果より小さくなると考えられる。

4.4 ZT 値の導出

本章で計算した格子熱伝導率と 3.3 節で求めた電子輸送係数から，式(1.2)にもとづいて無次元性能指数 ZT を導いた．式(1.2)中の熱伝導率は格子熱伝導率 κ_{ph} と電子キャリア熱伝導率 κ_e を用いて次式のように表せる．

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e \quad (4.4)$$

これを用いて式(1.2)は式(4.3)のように改めることができる．また， κ_e と電気伝導率 σ にはヴィーデマン=フランツ則により式(4.4)の比例関係にある．

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_{ph} + \kappa_e} T \quad (4.5)$$

$$\kappa_e = \sigma L T \quad (4.6)$$

L はローレンツ数であり， $L=2.44 \times 10^{-8} [\text{W}\Omega\text{K}^{-2}]$ である．計算した ZT 値を Fig. 3.4 に示す．なお合金化は ZrCoSb を基本としているため，電子輸送係数は ZrCoSb に対して最適ドーピングを施したときの値を用いた．

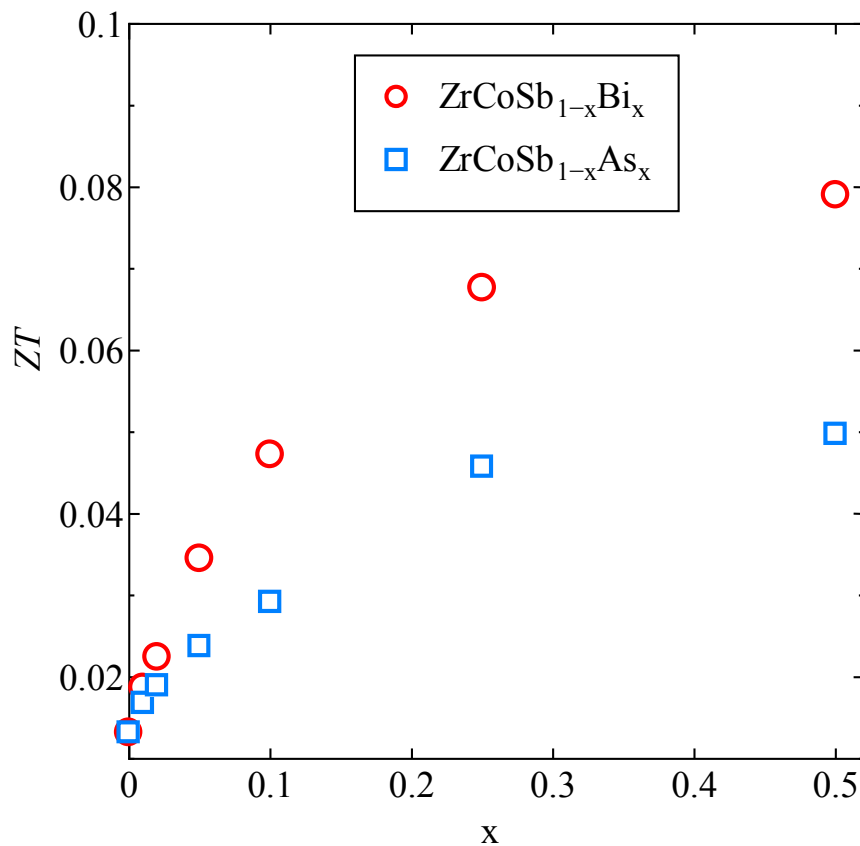


Fig. 3.4 $\text{ZrCoSb}_{1-x}\text{As}_x$ 及び $\text{ZrCoSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ の ZT 値

Figure 3.4 から $\text{ZrCoSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ のときに ZT 値が 0.01 から 0.08 に上昇しているのがわかる。このことから、合金化による ZT 値の上昇は大いに期待できると言える。さらに、本研究では 300 K のもとで解析を行ったがハーフホイスラー化合物は高温領域での利用が可能であり ZT 値は温度に比例することから、高温領域ではさらに大きな ZT 値を示すと考えられる。加えて、高温では熱伝導率が減少する傾向にあることも、 ZT 値の上昇につながる。

また、実験による ZT 値では $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ で 0.25[7] という値が報告されており、本研究のほうが小さく見積もっている。これは、4.2 節で述べた格子熱伝導率の不一致が大きな原因であると考えられる。また、合金化を施した化合物の電子輸送係数が最適化されていないことも原因として挙げられる。

第 5 章 結論

4.1 結論

熱電変換材料におけるハーフホイスラー化合物の性能を上昇させるために、格子熱伝導率の低減に主眼を置き、無次元性能指数 ZT を導出した。

半導体はわずかなドーピングを施すが電子状態計算から、Sb に対してドーピングするのが適していると言える。

また、格子熱伝導の解析は第一原理による非調和原子間力定数、及び分子動力学法に基づいて行った。合金による熱伝導率低減効果はわずかな割合であっても現れており、50 % 付近で最も低減率が大きくなり、85 % の低減効果が見られた。この低減効果は結晶構造において等価な位置であれば、置換対象とする原子が異なっても違いは見られず、置換前後での原子量差が大きいほど熱伝導率低減効果は大きくなると言える。

以上の結果から ZT 値を求めると、合金化により 0.01 から 0.08 に、つまり 8 倍もの向上が見込めた。このことから、合金化は十分に効果があることが確認できた。

4.2 今後の課題

本研究では格子熱伝導率に主眼を置いているため電子状態の変化は考慮していないが、電子状態計算による結果からは格子定数に大きな違いが見られた。格子熱伝導の評価に用いた原子間力定数は電子状態計算から導かれるため、より正確に格子熱伝導を再現するには、電子状態を最適化したうえでの解析が必要となる。また、合金化の位置、原子、割合を変えて解析することで、どのような合金が熱伝導率低減に最も効果があるかを提言することが必要である。このような点が今後の課題として挙げられる。

参考文献

- [1] 日本セラミックス協会・日本熱電学会, “熱電変換材料”, 日刊工業新聞社.
- [2] W. Liu, X. Yan, G. Chen, Z. Ren, “Recent advances in thermoelectric nanocomposites”, *Nano Energy*, **1**, 42, (2012).
- [3] A. Majumdar, *Science*, **320**, 777, (2007).
- [4] 塩見 淳一郎, 伝熱 **50**, 21, (2011).
- [5] T. Sekimoto, K. Kurosaki, H. Muta, and S. Yamanaka, ”High-Thermoelectric Figure of Merit Realized in p-Type Half-Heusler Compounds: $ZrCoSn_xSb_{1-x}$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 673, (2007).
- [6] Y. Kimura, H. Ueno, and Y. Mishima, “Thermoelectric Properties of Directionally Solidified Half-Heusler ($M^{a_{0.5}}M^{b_{0.5}}$)NiSn ($M^a, M^b = Hf, Zr, Ti$) Alloys”, *J. Electron. Mater.*, **38**, 934, (2009).
- [7] X. Yan, G. Joshi, W. Liu, Y. Lan, H. Wang, S. Lee, J. W. Simonson, S. J. Poon, T. M. Tritt, G. Chen, and Z. F. Ren, “Enhanced Thermoelectric Figure of Merit of p-Type Half-Heuslers”, *Nano Lett.*, **11**, 556, (2011).
- [8] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, and G. P. Meisner, ”Transport properties of pure and doped $MNiSn$ ($M=Zr, Hf$)”, *Phys. Rev. B*, **59**, 8615, (1999).
- [9] J. Shiomi, K. Esfarjani, and G. Chen, “Thermal conductivity of half-Heusler compounds from first-principles calculations”, *Phys. Rev. B*, **84**, 104302, (2011).
- [10] S. R. Culp, J.W. Simonson, S. J. Poon, V. Ponnambalam, J. Edwards, and T. M. Tritt, “(Zr,Hf)Co(Sb,Sn) half-Heusler phases as high-temperature ($>700^\circ\text{C}$) p-type thermoelectric materials”, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 022105, (2008).
- [11] S. R. Culp, S. J. Poon, N. Hickman, T. M. Tritt, and J. Blumm, “Effect of substitutions on the thermoelectric figure of merit of half-Heusler phases at 800°C ”, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 042106, (2006).
- [12] G. Joshi, X. Yan, H. Wang, W. Liu, G. Chen, and Z. Ren, “Enhancement in Thermoelectric Figure-Of-Merit of an N-Type Half-Heusler Compound by the Nanocomposite Approach”, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 643, (2011).
- [13] K. Esfarjani, and G. Chen, “Heat Transport in silicon from first-principles calculation”, *Phys. Rev. B*, **84**, 085204, (2011).
- [14] G. Kresse, J. Hafner, ”*Ab initio* molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B*, **47**, 558, (1993).
- [15] G. Kresse, J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169, (1996).
- [16] P. Hohenberg, and W. Kohn, ”Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.*, **136**, B864, (1964).

- [17] W. Kohn, and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects” *Phys. Rev.*, **140**, A1133, (1965).
- [18] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”, *Phys. Rev. B*, **46**, 6671, (1992).
- [19] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865, (1996).
- [20] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, *Phys. Rev. B*, **37**, 785, (1988).
- [21] K. Esfarjani, H. T. Stokes, “Method to extract anharmonic force constants from first principles calculations”, *Phys. Rev. B*, **77**, 144112, (2008).
- [22] J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, and J. Yang, “Evaluation of Half-Heusler Compounds as Thermoelectric Materials Based on the Calculated Electrical Transport Properties”, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 2880, (2008).
- [23] S. J. Poon, “Electronic and Thermoelectric Properties of Half-Heusler Alloys”, *Semiconductors and Semimetals*, **70**, 37, (2001).
- [24] T. J. Scheidemantel, C. A. Draxl, T. Thonhauser, J. V. Badding, and J. O. Sofo, “Transport Coefficients from first-principles calculations”, *Phys. Rev. B*, **68**, 125210, (2003).
- [25] L. Chaput, P. Pécheur, J. Tobola, and H. Scherrer, “Transport in doped skutterudites: *Ab initio* electronic structure calculations” *Phys. Rev. B*, **72**, 085126, (2005).
- [26] X. Gao, K. Uehara, D. D. Klug, S. Patchkovskii, J. S. Tse, and T. M. Tritt, “Theoretical studies on the thermopower of semiconductors and low-band-gap crystalline polymers”, *Phys. Rev. B*, **72**, 125202, (2005).
- [27] D. I. Bilc, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, “Electronic transport properties of PbTe and $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ systems”, *Phys. Rev. B*, **74**, 125202, (2005).
- [28] G. K. H. Georg, D. J. Singh, “BoltztraP. A code for calculating band-structure dependent quantities”, *Comput. Phys. Commun.*, **175**, 67, (2006).
- [29] V. Ponnambalam, B. Zhang, T. M. Tritt, and S. J. Poon, “Thermoelectric Properties of Half-Heusler Bismuthides $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Bi}$ ($x = 0.0$ to 0.1)”, *J. Electron. Mater.*, **36**, 732, (2007).
- [30] Y. Xia, S. Bhattacharya, V. Ponnambalam, A. L. Pope, S. J. Poon, T. M. Tritt, “Thermoelectric properties of semimetallic (Zr, Hf)CoSb half-Heusler phases”, *J. Appl. Phys.*, **88**, 1952, (2000).
- [31] V. Ponnambalam, Y. Xia, S. Bhattacharya, A. L. Pope, S. J. Poon, T. M. Tritt, “Half-Heusler Phases as Prospective p-Type Thermoelectric Materials”, in *24th International Conference on Thermoelectrics*, 379, (2005).
- [32] P. Gianozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, “*Ab initio* calculation of phonon dispersions in semiconductors”, *Phys. Rev. B*, **43**, 7231, (1991).

謝辞

丸山塩見研究室に来て早くも 1 年が経とうとしています。この間に本当に多くの人にお世話になり、こうして論文を完成させることができました。

丸山先生、塩見先生には研究会などで適切な指導をしていただき大変感謝しています。渡辺さんのおかげで研究室での生活を非常に快適に送ることができました。千足さんには大事な場面でいつもの確な助言をしていただき何度も助けられました。

志賀さんには研究内容のすべてにおいて丁寧に説明していただき本当にお世話になりました。研究テーマはクジによって決めたのですが、志賀さんに指導していただけるこのテーマになったことを考えると、僕のクジ運は誰よりも強いということがわかりました。研究のやりすぎで体調を崩さないように、たまには自分の体のことも考えてあげてください。夜中に実験する井ノ上さんにはいつも感服していました。毎週ジャンプではお世話になりました。修士の方々には一緒にフットサルやバドミントンをしていただき、楽しい時間を作っていただきました。

そして、一番多くの時間を共有してきた 4 年の皆さんがいなければ、こんなに素晴らしい 1 年は過ごせなかったです。海野君とはゲームやアニメの趣味が似ていて毎日のように何かしらの 2 次元の話をしていたように思います。おそろいの“めんま T シャツ”を見るたびに君のことを思い出します。大宮君にはたくさんの笑顔を頂きました。夏ぐらいまでは君の才能に気づくことはできませんでしたが、院試前に君が帰省した頃を境に twitter などから数々の名言が生まれました。Twitter のおかげで君の日常生活が丸裸になり、いつもいじらせてもらってました。また鍋したいです。小宅君とは院試直前など、4 年レギュラー組として一緒にいた時間が特に多かった気がします。週 7 で研究室に来ている君の体調が心配で仕方がなかったです。今後も slave としてがんばってください。廊下の端のほうから見守っています。西村君は研究室旅行で寝過ごしたことがすごく印象に残っています。久間君のサッカーのテクニックにはいつも舌を巻かされていました。あまりにも上手くて僕は手も足も出ませんでした。村上君の仕事の速さには驚かされてばかりでした。君の効率の良さが羨ましいです。

来年度以降をこの研究室で過ごせないのは非常に残念ですが、たまには顔を出そうと思っていますので今後ともよろしくお願いします。

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

山本 佳亮