

Title	First-principles calculations of Seebeck coefficient in the framework of linear response theory
Author(s)	高, 成柱
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/69632">http://hdl.handle.net/11094/69632</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 高 成 柱 )	
論文題名	First-principles calculations of Seebeck coefficient in the framework of linear response theory (線形応答理論を用いたゼーベック係数の第一原理計算)
論文内容の要旨	
<p>ゼーベック係数とは、熱エネルギーと電気エネルギーが相互に変換される熱電現象において、生成された電位差を温度差で割った値であり、熱電物質の探索を行う上で重要な物理量である。ゼーベック係数のシミュレーションは、主に、ボルツマン方程式に緩和時間近似を用いることによって計算を行う。緩和時間近似とは、緩和時間を一定の値に固定してボルツマン方程式を解く手法である。しかし、緩和時間近似は電子の緩和時間がフェルミ面上で一定の値で記述できるとした場合にのみ成立する近似であり、実際の金属では必ずしも正しくない。特にd軌道の電子が電気伝導に大きく関わってくる遷移金属では、フェルミ面上のバンド構造が非常に複雑になるため、緩和時間の値を固定した近似が良い方法であるとは言えない。</p> <p>本研究の目的は、緩和時間近似とボルツマン方程式を用いずに、第一原理計算の枠組みで、遷移金属の有限温度ゼーベック係数を求めることができるフォノンと電子の相互作用を取り入れたシミュレーション手法を開発することである。</p> <p>計算にはKorringa-Kohn-Rostoker法(KKR法)とコヒーレントポテンシャル近似(CPA)を用いる。これらを合わせたKKR-CPA法は、化学不規則性を持つ合金の計算でとても強力な方法である。しかし、これまではKKR法に熱による格子振動の効果を取り入れることができなかつたため、計算は0Kに限定されていた。本研究では、1) KKR法の枠組みにおける線形応答理論、2) フォノン計算、3) 静的な局所フォノンに対するCPA法、これら3つのアプローチを通じて、有限温度の電気抵抗率とゼーベック係数を求める方法を提案する。実際の計算は有限温度の様々な遷移金属に対して行い、実験値とうまく一致していることを確認した。この手法を、純金属・化合物・ドーパ半導体・不規則合金の計算まで発展させることによって、熱電物質シミュレーション可能な範囲が広がることを期待できる。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 高 成 柱 )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	茅 田 博 一
	副 査	教 授	石 原 一
	副 査	教 授	田 中 秀 和
	副 査	特任教授	吉 田 博 (東京大学大学院工学系研究科)
	副 査	特任教授	赤 井 久 純 (東京大学物性研究所)

## 論文審査の結果の要旨

身の回りで廃棄されている熱を電気エネルギー変換して有効に活用する熱電変換技術に関する研究が国内外で活発に行われている。熱電変換効率を表す指標として無次元性能指数  $ZT = S\sigma^2 T\kappa^{-2}$  ( $S$  はゼーベック係数、 $\sigma$  は電気伝導度、 $\kappa$  は熱伝導度、 $T$  は絶対温度) が用いられる。すなわち、熱電変換効率の向上には、電気伝導度とゼーベック係数を大きくし、熱伝導度を小さくすることが重要になる。しかしながら、これらのパラメーターはそれぞれが密接に関係するため、最適値を与える物質の設計・開発は経験に頼るところが多く、その設計指針の導出は、極めて重要な課題である。

本論文は、遷移金属を対象とし、そのゼーベック係数を理論的に予測する方法を確立して、熱電素子材料の設計指針を導出することを目的としたものである。これまで、ゼーベック係数の理論予測には、ボルツマン方程式に緩和時間近似を用いることが一般的であったが、電子の緩和時間がフェルミ面上で一定の値で記述できるとした場合にのみ成立する近似であり、実際の金属では適用に問題があることが指摘されていた。特にd軌道の電子が電気伝導に大きく関わってくる遷移金属では、フェルミ面上のバンド構造が非常に複雑になるため、緩和時間の値を固定した近似を用いることは、得られた結果の信頼性が乏しい。

本論文では、第一原理計算の枠組みで、フォノンと電子の相互作用を取り入れたシミュレーション手法を開発し、その適用可能性と問題点を詳しく検討している。具体的には、Korringa-Kohn-Rostoker法(KKR法)とコヒーレントポテンシャル近似(CPA)を融合し、さらに、1) KKR法の枠組みにおける線形応答理論、2) フォノン計算、3) 静的な局所フォノンに対するCPA法、これら3つのアプローチを通じて、有限温度の電気抵抗率とゼーベック係数を求める方法を提案している。この手法は、遷移金属にかぎらず、合金や半導体の熱電材料において、それを活用する室温から数百℃での温度範囲におけるゼーベック係数の予測を可能にしている点で、物質設計において極めて重要な指針をあたえるものであり、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認められる。