OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	First-principles Study on the Effect of Electron-phonon Scattering on the Transport Properties of Thermoelectric Materials
Author(s)	森, 仁志
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/82005
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　　名　（森　仁志　　）	
論文題名	First-principles Study on the Effect of Electron-phonon Scattering on the Transport Properties of Thermoelectric Materials （第一原理計算に基づく熱電物質の電子輸送特性における電子-フォノン散乱効果に関する理論研究）

論文内容の要旨

熱電変換の性能の指標として無次元性能指数$ZT=\rho^{-1}S^2\kappa^{-1}T$ が用いられる。ρは電気抵抗率，SはSeebeck係数，κは熱伝導率である。電力因子PF $=\rho^{-1}S^2$もまた、物質から得られる電力の大きさの指標として用いられる。電気抵抗率を小さくするために物質にキャリアを添加すると、Seebeck係数も同時に小さくなる傾向にあることから、熱電性能を向上させるのは簡単ではなく、いくつかの物質設計の戦略の下で熱電物質の更なる高性能化を目指した研究が進んでいる。

熱電性能を向上させることができる電子バンド構造の一つとして、マルチバレー構造が知られている。これは、フェルミ・エネルギー近傍に複数のバンド端(バレー)を持つバンド構造であり、バンド端の高い状態密度に起因して低い電気抵抗率と高いSeebeck係数の両立が可能となると一般に考えられている。しかしながら、電子が受ける散乱を考えた際、マルチバレー構造の場合にのみ生じるバレー間散乱が電気抵抗率を大きくしてしまう原因になりかねないとも考えられる。

例えば、マルチバレー構造を持ち、大きな電力因子を持つ層状物質TiS_2は、電気抵抗率の温度依存性が特異的であることが知られている。簡単なモデル計算に基づいた先行研究においては、この特異な電気抵抗率の温度依存性を説明するためには、音響フォノンによるバレー間散乱の寄与がバレー内散乱の寄与と同程度に大きいと考える必要があることが結論されている。仮にTiS_2においてバレー間散乱が大きいとすると、この物質の電力因子が大きい原因はマルチバレー構造による電気抵抗率の低減ではないということになる。マルチバレー構造が電気抵抗率を低減する物質設計の戦略の一つとして有用であるかどうかを知るためには、バレー間散乱が電気抵抗率などの輸送特性に及ぼす影響を調べる必要がある。

そこで、我々は電気抵抗率が受けるバレー間散乱の影響を定量的に理解するために、第一原理計算を用いて電子-フォノン相互作用を計算し、フォノンによる電子散乱の効果を露わに評価することで、TiS_2の類縁物質、ならびに優良なn型熱電物質として知られるMg_3Sb_2において、電気抵抗率やSeebeck係数などの輸送特性の計算を行った。本研究では特にバレー間散乱が輸送特性に及ぼす影響に注目するため、計算対象とした物質は、その電子バンド構造がマルチバレー構造を有しているという共通点を持つ。この計算によって得られた電気抵抗率やSeebeck係数の温度依存性は、実験結果を定性的に再現するものであった。特に、電気抵抗率の温度依存性は、従来の理論研究においてしばしば用いられてきた近似法（緩和時間一定近似）では得ることのできないものである。また、電子散乱に対する寄与が特に大きいフォノンモードを同定するために、輸送特性のフォノンモードによる寄与の分解を行った結果、特に室温付近においては、バレー間散乱による寄与は小さく、光学フォノンによる、バレー内散乱の寄与が支配的に大きいことを示す結果を得た。光学フォノンの周波数は十分に高く、その占有数は十分に小さいため、室温以下の電子の輸送特性にはあまり寄与しないものと直観的にとらえることもできそうであるが、今回得られた結果はそれに反するものとなった。これは縦波光学フォノンが誘起する分極による長距離静電ポテンシャルが電子を非常に強く散乱する要因となるためである。これにより、本研究で対象とした熱電物質においては、室温付近では、輸送特性に及ぼすバレー間散乱の影響は小さく、結果としてマルチバレー構造が電気抵抗率を十分に低減する役割を果たしているといえるとの結論を得た。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　森　仁志　）	
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査　教授	黒木和彦
	副 査　教授	小川哲生
	副 査　教授	工藤一貴
	副 査　准教授	白井光雲
	副 査　助教	越智正之

論文審査の結果の要旨

ゼーベック効果は温度勾配に応じた電圧が物質に発生する現象であるが、その熱電変換性能を左右する電力因子(=(ゼーベック係数)^2×電気伝導率)を増強することは、ゼーベック係数と電気伝導率がトレードオフの関係にあることから容易ではない。そこで、電力因子を増強し得るバンド構造の一つとして、マルチバレー構造が考えられてきた。このバンド構造はフェルミ準位近傍に複数のバンド端(バレー)を持つものであり、バンド端の高い状態密度に起因して高い電気伝導率と大きなSeebeck係数の両立が可能となると一般に考えられている。これは、しばしば採用される「電子の緩和率=定数」の近似内では正しいが、電子散乱の効果をより正確に考えると、マルチバレー構造特有のバレー間散乱が、逆に電気伝導を抑制する要因になる可能性もある。実際、マルチバレー構造を持ち、大きな電力因子を有する層状物質 TiS_2 は、電気抵抗率の温度依存性が特異的であり、先行研究においてはこの温度依存性を説明するためには、バレー間散乱の寄与がバレー内散乱の寄与と同程度に大きいと考える必要があることが結論されている。仮にバレー間散乱が大きいとすると、TiS_2 の大きな電力因子の要因はマルチバレー構造による電気抵抗率の低減ではないことになる。一方で、この先行研究では音響フォノンのみを考える簡単化された模型を扱っている等の難点がある。

そこで、申請者は、マルチバレー構造を持つ物質の輸送特性における、フォノンによる電子散乱の効果を定量的に理解することを目的とする研究を行った。第一原理計算を用いて電子-フォノン相互作用を計算し、フォノンによる電子散乱の効果を顕に評価することで、TiS_2 の類縁物質である ZrS_2 や $ZrSe_2$、ならびに優良な n 型熱電物質として知られる Mg_3Sb_2 について、電気抵抗率や Seebeck 係数などの輸送係数の計算を行った。既存の計算コードでは電子緩和時間の計算に非常に大きなコストがかかるため、現実的なコストで計算が可能となるようにアルゴリズムの改良を行った。得られた電気抵抗の温度依存性は実験の結果を定性的に再現しており、計算に採用した近似が物理的に一定程度正当化されることを示している。また、電子散乱に対する寄与が大きいフォノンモードを同定するために、輸送特性のフォノンモード別の寄与分解を行った結果、特に室温付近においては、バレー間散乱による寄与は小さく、長波長光学フォノンによるバレー内散乱の寄与が支配的に大きいことを示す結果を得た。光学フォノンの周波数は十分に高く、その占有数は小さいため、室温程度以下の電子の輸送特性にはあまり寄与しないと直観的に考えることもできそうであるが、得られた結果はそれに反するものとなった。これは、縦波光学フォノンが誘起する分極による長距離静電ポテンシャルが電子を強く散乱する要因となるためと解釈できる。これらの計算により、少なくとも本研究で研究対象とした熱電物質においては、室温付近の輸送特性に及ぼすバレー間散乱の影響は小さく、マルチバレー構造が電気抵抗率を低減する役割を果たしているといえるとの結論を得た。

本博士論文の研究内容は、フォノンによる電子の散乱が、マルチバレー物質における輸送現象に及ぼす効果に関して、重要な知見を与えているといえる。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。