

最低熱伝導率の観点に基づく低熱伝導率材料の候補物質

Candidate low thermal conductivity materials based on minimum thermal conductivity

○桂 ゆかり¹, 高木 英典^{1,2}, 押山 淳¹(¹東大 ²MPI 固体研)

○Yukari Katsura¹, Hidenori Takagi^{1,2}, Atsushi Oshiyama¹ (¹The Univ. of Tokyo, ²MPI)

E-mail: ykatsura@comas.t.u-tokyo.ac.jp

現在、低熱伝導率材料の開発手法として一般的に行われているのは、純粋状態でのフォノン熱伝導率 κ_{ph} の低い材料を選択した上で、不純物ドーピングやナノ構造化などによってさらなる κ_{ph} の低減を目指すという手法である。しかし、純粋状態では κ_{ph} が高いにもかかわらず、フォノン散乱因子を導入すると κ_{ph} が非常に低くできる物質もある。それは、最低熱伝導率 κ_{min} の低い物質である。

κ_{ph} は格子比熱 C , 音速 v_s , フォノン平均自由行程 $l_{\text{ph}} = v_s \tau_{\text{ph}}$ の積で表されるが、このうち計算による予測が最も難しいのが l_{ph} であり、結晶構造や微細組織に大きく影響される。 κ_{min} とは、 l_{ph} が理論的最低値、すなわち原子間隔に到達したと仮定したときの κ_{ph} である。 κ_{ph} と異なり、 κ_{min} の物質依存性についてはこれまでほとんど考察されていない。

本研究では、第一原理計算によって κ_{min} の物質依存性を調査した。高温極限における κ_{min} の式¹⁾において、平均音速を $v_s = \sqrt{B/D} = \sqrt{BV_{\text{atom}}/\bar{M}}$ と概算することで、

$$\kappa_{\text{min}} \sim \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{\frac{1}{3}} k_B \bar{M}^{-\frac{1}{2}} B^{\frac{1}{2}} V_{\text{atom}}^{-\frac{1}{6}}$$

と計算した。なお、 \bar{M} は原子の平均質量、 V_{atom} は原子 1 個あたりの体積である。 B は全エネルギー E_{tot} の格子体積 V 依存性から求めた。

本計算方法はフォノン計算を使わないため、 v_s の誤差による計算誤差が予測されるものの、解析が容易で、第一原理計算の初心者にも容易に計算できるという利点がある。

計算対象は、原子座標に自由パラメータを持たない立方晶 1~2 元素物質と、既知熱電材料とした。計算には WIEN2k²⁾ を用いた。

約 400 種類の立方晶物質の計算から、等価数のイオン結晶など、結合の性質が共通の物質では、結晶構造や平衡格子体積 V_0 に依存せず、

$E_{\text{tot}} - V/V_0$ 曲線の曲率と BV_{atom} が、ほぼ一定となることがわかった。これは、Anderson らによる指摘³⁾と一致した。 BV_{atom} は結合エネルギーに対応する物理量で、イオン価数の増加、金属結合、共有結合の増強に伴って増加した。

v_s と κ_{min} も結晶構造に依存せず、構成元素と結合様式によって決定した。 v_s は \bar{M} が大きく、 BV_{atom} の小さな物質において遅くなった。 κ_{min} は、 v_s が遅く V_{atom} の大きな物質で低くなった。

κ_{ph} の低い熱電材料として知られる Bi_2Te_3 と PbTe は、 κ_{min} が $0.4 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度と非常に低いことがわかった。 $6s, 6p$ 元素などの重元素化合物は、大きな \bar{M} に加えて、弱い結合、大きな原子・イオン半径という、低い κ_{min} を得るための条件を全て備えている。これに対し、遷移金属酸化物や遷移金属ケイ化物など、小さな元素が強く結合した熱電材料では、 κ_{min} は $2 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 前後とやや高い値となり、これ以下の κ_{ph} の実現は困難と予想された。最も低い κ_{min} は Cs などのアルカリ金属や CsI などのアルカリハライドで得られた。

κ_{min} の物質依存性は、 κ_{ph} の物質依存性とは大きく異なる挙動を示した。しかし、 κ_{ph} の実測値が κ_{min} を下回ることはほとんどなかった。これより κ_{min} は、低熱伝導率材料としての有望性を探るための新たな手掛かりとして、今後の活用が期待できる。

本研究は科研費 MEXT/JPSP (23760647) の助成を受けたものである。

1) H.K. Lyeo et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 151904 (2006).

2) P. Blaha et al., *WIEN2k Users' guide*, Vienna Univ. of Technol., Austria (2001).

3) O. L. Anderson et al., *J. Geophys. Res.*, **70**(16), 3951-3963 (1965).