

計算材料科学による 熱電材料へのアプローチ

吉 矢 真 人*

1. はじめに

排熱などから電気エネルギーを変換して取り出せる熱電変換は、駆動部分が無いためにメンテナンス性に優れ、それゆえ作動コストが低い⁽¹⁾。しかしながら材料コストや製造コストの問題は依然として存在する。材料コストについてはクラーク数の高い元素を用いた熱電変換材料の研究が進展し、また製造コストについてもバルク材料に対して材料組織制御により高効率化を目指す研究が盛んになされるなど材料工学による研究の寄与も大きく、他の電気エネルギーへの変換方式に代わる応用や熱電変換ならではの将来的応用が期待されている。しかしながら、依然としてコストに見合った変換効率は現状よりも高く、更なる材料工学的な研究が切望されている。

熱エネルギーによる電気エネルギーへの変換効率は、近似的にカルノーサイクルに対する相対効率で表され、その相対効率は性能指数 Z および温度 T あるいは無次元性能指数 ZT にて決めることが出来る⁽²⁾。性能指数は、ある温度差に対する起電力を示すゼーベック係数 S 、電子伝導度 σ 、熱伝導度 κ を用い

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$$

と表わすことが出来る。分子にあるゼーベック係数と電子伝導度を上げ、同時に熱伝導度を出来るだけ下げることが変換効率上昇に繋がる。

このうち、2つの電子的特性は主として電子状態により決まる。金属物理学や半導体物理学の長年の発展の恩恵を被り、熱電変換材料が金属的あるいは半導体的な挙動を示す場合はこれら2つの電子的特性は比較的よく理解されているといえる⁽¹⁾。また、昨今発展が目覚ましい第一原理計算からこれらの電子的特性を曖昧さなく比較的容易に求めることが出来る⁽²⁾。更に、電子相関が大きい場合なども理論的研究の進展により、これら2つの電子的特性の起源および制御法は比較的よく理解されているといえる⁽³⁾⁽⁴⁾。一方で、熱伝導

度は熱的特性であり電子的特性とその起源が異なる。熱伝導は電子による熱伝導、格子振動による熱伝導、対流による熱伝導、輻射による熱伝導に分けることが出来るが、このうち熱電変換が期待される温度域で主となるのは電子による熱伝導と格子振動による熱伝導と言える。電子による熱伝導はローレンツ数を不変と考えれば、ヴィーデマン・フランツ則により電子伝導と直結させることが出来る⁽⁵⁾⁽⁶⁾。即ち、上式の分子にある電子伝導を向上させれば不可避免的に電子による熱伝導は上昇する。従って、熱電変換効率を上昇させるためには、格子振動による熱伝導を下げる必要がある。

本稿では、ナノレベルあるいはサブナノレベルの構造や振動状態の系統的理解を試みる筆者らのグループによる研究成果を通じた、計算材料科学的手法を用いた熱伝導抑制機構の解明およびその抑制を通じた熱電変換効率向上に対する試み⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾について紹介する。

2. 電子伝導と熱伝導の違い

熱電変換効率の向上のためには電子的特性を向上させ、熱的特性を抑制する必要がある。異なる種類の特性を個別に制御することは一見すると容易に思えるかもしれないが、電子伝導と熱伝導は、電子あるいはフォノンといったいずれも量子化された波の輸送特性であることに留意する必要がある。波による微視的輸送現象の制御という観点から考えれば、熱伝導を抑制するためには波の散乱因子を導入することが効果的であるが、この散乱因子が電子をも散乱してしまえば熱電変換効率の向上は難しくなる。そのため伝導現象を担う波の性質をより正確に理解することが、熱電変換特性向上のためには不可欠である。

電子伝導を担う電子の状態も熱伝導を担うフォノンの状態も、状態密度曲線により大まかなところは理解することが出来る。図1に示したのは電子およびフォノンの状態密度曲線である。多くの場合、電子状態密度は縦軸が一電子エネルギーにて、フォノン状態密度は各モードの固有振動数を縦軸としてプロットされることが多いが、フォノンの固有振動数に

* 大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻；准教授(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)
Approaches toward Thermoelectric Materials by Computational Materials Science; Masato Yoshiya (Department of Adaptive Machine Systems, Osaka University, Suita)
Keywords: *thermoelectrics, thermal conductivity, layered structure, computation, oxides*
2016年5月9日受理[doi:10.2320/materia.55.320]

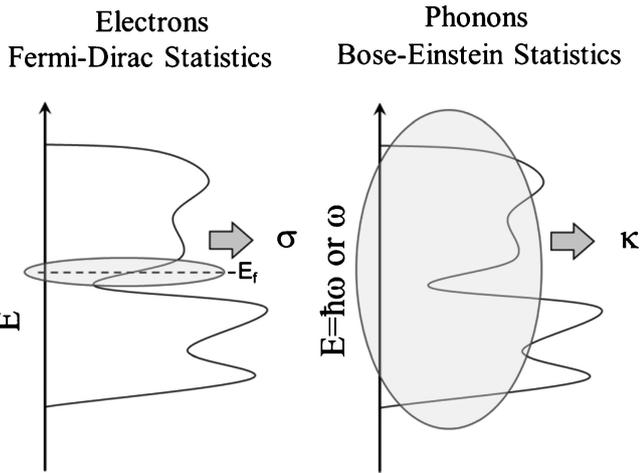


図1 電子およびフォノンの状態密度曲線の模式図。楕円で囲んだ領域にある量子波のみが伝導を担う。

プランク定数をかけると各モードのエネルギーに変換することが出来、双方の伝導現象を担うキャリアの状態密度曲線の比較が容易になる。ここで留意しなければならないのは、電子は Fermi-Dirac 統計に従う一方で、フォノンは Bose-Einstein 統計に従うという事実である⁽⁶⁾。この結果として、熱起電力生成も同様であるが、電子伝導を担う電子は Fermi エネルギーのごく近傍に分布する電子のみである一方で、熱伝導を担うフォノンは原則としてすべてのエネルギー領域、あるいは固有振動数領域にわたる。このため、相対的には電子伝導を正確に理解することよりも熱伝導を正確に理解することの方が遥かに困難となる。更に、固体物理学の教科書に紹介されている非常に単純化された状態とは異なる。このことが電子伝導の理解や制御に較べて熱伝導の理解や制御が進んでいない重要な理由の1つであると言える。電子状態に基づく電子的特性の第一原理計算はさかんに行われており⁽¹¹⁾、その紹介は本稿では割愛し熱伝導度に焦点を絞る。

3. 熱伝導の計算材料科学

フォノンとは言うまでもなく量子化された格子振動であり⁽⁵⁾⁽⁶⁾、それゆえ格子振動を考えることはフォノンを考えることに等しいものの、ある側面にて理解がより容易な方を選びながら双方の面で考えることが材料科学・工学という観点からは望ましいと筆者は考えている。結晶格子中の原子のポテンシャルエネルギー変化を原子の変位に対して摂動的に表現すると、格子振動を容易に理解できる。簡単のために1次元で考えると、原子の平衡位置からの変位を Δx とするとき、原子のポテンシャルエネルギー U は次のように与えられる⁽¹²⁾。

$$U = U_0 + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial \Delta x_i} \right) \Delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \Delta x_i \partial \Delta x_j} \right) \Delta x_i \Delta x_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial \Delta x_i \partial \Delta x_j \partial \Delta x_k} \right) \Delta x_i \Delta x_j \Delta x_k$$

$$+ \dots + \frac{1}{n!} \sum_{i,j,k} \left(\frac{\partial^n U}{\partial \Delta x_i \partial \Delta x_j \partial \Delta x_k \dots} \right) \Delta x_i \Delta x_j \Delta x_k \dots + \dots$$

右辺第1項は非摂動項でポテンシャルエネルギーの基準となる。右辺第2項はすべての原子に対する力の総和でゼロでありこの項は消える。右辺第3項はいわゆる調和振動の項で、古典的ばねに対するものと基本的に同じである。固体物理学などではしばしば、右辺第1項の基準エネルギーをゼロとして右辺第4項以降を無視し、右辺第3項である調和振動のみを考えた調和近似の元で、フォノンが支配する熱的性質の理解を深めることが試みられている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。しかしながら、調和近似の元では熱伝導度は無限大となり、初めは無視されている高次の項こそが熱伝導には重要になってくる。これも先に紹介した状態密度に次ぐ熱伝導度を理解することの難しさを示す点の1つと言える。

フォノンの側面からの熱伝導計算は、昨今盛んになりつつある。それは逆格子空間での計算という利点を生かし、具体的にフォノンの記述に従い熱伝導度のメカニズムの理解を可能にする。一方で、例えば有限変位法あるいは直接法と呼ばれる方法⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾にてフォノンの固有値並びに固有ベクトルを求める方法では、上式からわかるように非常に多くの原子の変位の組み合わせを含めて計算することが必要になる。結晶構造の対称性が低い場合には、変位数は原子数のべき乗に比例する。加えて、高次の項を直接取り扱うことから高い計算精度が求められ、高対称性を有する結晶構造の場合にはすぐさま威力を発揮するものの、熱電変換材料に多い複雑な結晶構造への適用は実用上まだ困難があるのも事実である。

筆者らは、格子欠陥を含め複雑結晶構造を有する熱電変換材料の熱伝導機構および制御指針解明の為に計算手法として、古典力場を用いた分子動力学法を主に用いている。これは基本的に実空間計算であり、運動方程式に従い有限温度での原子の動きを追跡する方法である。熱伝導度の評価方法として大別して3種類あるが、実験を模擬し計算セルに温度勾配を用いる方法⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾でもなく、Green-Kuboの公式を使う方法⁽¹⁷⁾でもない、筆者らが開発した最も有名でない方法⁽¹⁸⁾を用いている。その理由は、その解析方法の多彩さや容易さにある。実験値の再現が主目的ではなく、熱伝導メカニズムを理解することを通じて材料設計に活かすことが主眼である。その為には用いる古典力場は特定の熱電材料に応用可能あるいは実験値との良い一致だけでは不十分で、比較対象を含めた幅広い材料に区別なく用いることが出来ること⁽⁷⁾が前提となる。この手法にて行った熱伝導メカニズム解析ならびにそこから得た知見⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾を以下に紹介する。

4. 層状酸化物熱電材料の熱伝導機構

筆者らは数ある熱電変換材料の中でも、層状の結晶構造を有する酸化物熱電材料⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾に興味を持ち研究を続けている。これらの層状酸化物熱電材料はわが国で熱電特性が相次いで見出され、それ以降積極的に研究されている。比較的豊富な元素のみから構成されており材料コストが抑えられ、結

晶構造中に熱力学的に安定な複雑構造を有するため、バルクでの使用が可能であり製造コストを抑えられる可能性がある、という実用上の特徴がある。学術的には、層状構造の安定化や、構造に起因して発現する複数の特性のメカニズムや制御指針の解明が、材料組織制御や接合などに加えて材料工学的観点から非常に興味深いと言える。

これまで筆者らが研究対象としてきた層状酸化物熱電材料には Na_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ などがある(図2)。広く知られた Bi_2Te_3 などと異なり比較的安価な元素のみで構成されているながら比較的良い性能指数を示し、耐酸化性に優れ、通常のプロセスにて層状構造が安定に現れる。巨視的な層状構造では各層は完全に異なる性質を持つと考えられるが、原子レベルで各層が互いに隣接することから層間相互作用が生じ、その結果として原子レベル層状構造特有の特性が発現する。実際これらの層状酸化物では、電子伝導性が良好な層面内方向の熱伝導度が比較的によく抑えられていることが実験的にも明らかとなっている⁽²²⁾⁽²³⁾。しかしながらその原因については必ずしも明らかではなく、電子伝導性が良い層とは異なる層が熱伝導層で、そこで効率よくフォノンが散乱されるために熱伝導度が低く抑えられていると想像されるのみで、電子伝導などの電子的特性に比べて熱伝導の理解は乏しく、これがこれら層状構造での高電子伝導と低熱伝導の併存機構を他材料系にて応用することを妨げてきたと考えられる。

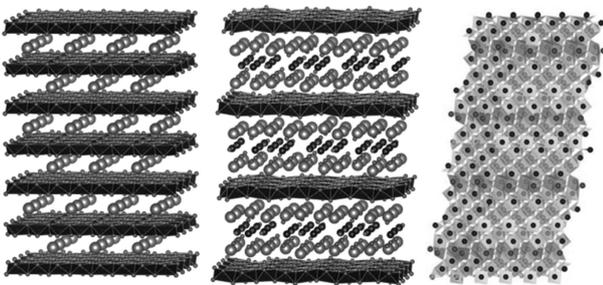


図2 層状酸化物熱電変換材料 Na_xCoO_2 ($x=1$), $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ の結晶構造。

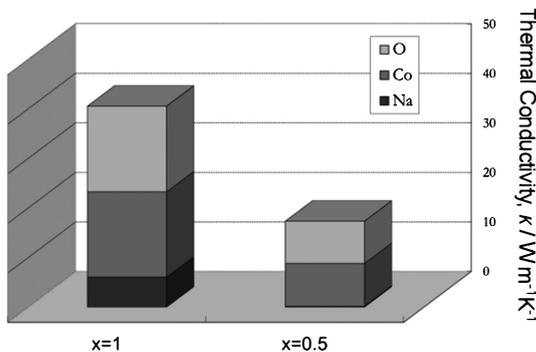


図3 Na_xCoO_2 における全熱伝導度およびその各元素の寄与(部分熱伝導度)の組成あるいはNa空孔量依存性。

例として Na_xCoO_2 での熱伝導機構を考える。図3に筆者らが用いる摂動分子動力学法で求めた熱伝導度を、Na空孔導入前の Na_1CoO_2 とNa空孔導入後の $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ について示す。棒グラフの各成分は我々が部分熱伝導度と呼ぶもので、摂動分子動力学法により曖昧さなく各原子、各元素、各層の全熱伝導度への寄与を計算できる。本来熱伝導度は示強変数であるが、直感的理解を可能にするために示量変数表示を行っており、部分熱伝導度の総和が全熱伝導度になるようにしている。Na空孔導入前は各元素が均等に層面内方向の熱伝導を担っていることがわかる。Na空孔導入によりNaの部分熱伝導度がほぼなくなるのみならず、CoやOの部分熱伝導度も大きく下がっている。このことから、電子が流れる CoO_2 層が熱伝導をも担っており、Na空孔導入によりCoやOが支配するフォノンも大きく散乱されていることが分かる。Na空孔の導入によりNa層のフォノンが散乱されるという予想は正しいものの、それが熱伝導度抑制の単独原因でなく、Na空孔が隣接する CoO_2 層の熱伝導を妨げることこそが熱伝導度抑制に大きな役割を果たしている。更に、隣接層間距離が変化し層間相互作用が変化すると、 CoO_2 層での熱伝導は大きく左右されることが明らかとなっている。一般化すれば、層間相互作用が弱くなり2次元性が強くなれば CoO_2 層主体の熱伝導が上昇し、逆に層間相互作用が強くなり熱伝導の3次元性が強くなるほど低下すると言える。このことから、 CoO_2 層での良い電子的特性を保持し、層状構造を有しながら適切に熱伝導を抑制するためには、2次元と3次元の間の状態が必要であり、それを我々は2.5次元性と呼んでいる⁽²⁴⁾。

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ は Na_xCoO_2 と同様に電子伝導層として CoO_2 層を有するが、隣接層は岩塩型構造を有する層(RS層)である点が異なる。格子形状が異なる CoO_2 層とRS層では層面内方向で平衡格子定数が異なるため、層状構造を持つことで双方の層に歪が加わっている⁽⁹⁾。しかしながらこの層状構造は熱力学的に安定であり、同じCaとCoとOが Na_xCoO_2 と同じ結晶構造をとった場合よりも安定であることが分かっている。この $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ は Na_xCoO_2 よりもさらに熱伝導度が抑制されていることが実験的に明らかにされている⁽²³⁾のもの、その構造メカニズムは必ずしも明らかではなかった。 CoO_2 層が層面内方向の熱伝導を主として担う点は Na_xCoO_2 と共通するものの、その熱伝導抑制は主に上述の隣接する格子間のミスフィットにあると考えられてきた。ミスフィットを緩和する元素を置換させても熱伝導度は逆にさらに抑制されるとの実験報告もある⁽²⁵⁾。しかし実験的手法のみでは各構成層や各構成原子の部分熱伝導度を測定することは不可能であり、その詳細は不明であった。

この熱伝導抑制メカニズムの詳細を明らかにして更なる熱伝導度制御指針を獲得するため、用いるモデルが理想的過ぎるという原子レベル計算の短所を逆手に取り、一度に1つずつの因子を変化させることでその因子の特性への影響を調べる計算機実験を用いて、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ における熱伝導抑制メカニズムの解明を行った。その結果、隣接層の格子のミスフ

フィットだけではやはり熱伝導の増減は説明できず、動的な原子振動の層を跨いだ相互作用、すなわち動的な層間相互作用が熱伝導を左右していることが明らかになった⁹⁾。

例えば、ある計算機実験の過程では、層状構造を静的には全く変えることなくRS層中のCaの質量のみを意図的に変えた。その結果、RS層中のCaの質量が非常に大きくなれば、静的格子ミスフィット平均構造が変わらないにもかかわらず、熱伝導を主に担うCoO₂層の部分熱伝導度は劇的に増加した。これは、RS層の格子振動がCaの質量変化により大きく変化し、結果として層間の振動の相互作用が減少し、構造は変わらずRS層に隣接しているにもかかわらず、CoO₂層の格子振動がRS層により影響を受けなくなったためと考えられる。

このようにCa₃Co₄O₉での熱伝導抑制メカニズムは動的な層間相互作用であり、空孔導入による構造変化を伴うNa_xCoO₂とは一見異なる。また隣接層の置換元素のイオン半径依存性という観点でも一見異なる傾向が見られる。しかしながら、隣接層の状態あるいはその変化により、主として熱伝導を担うCoO₂層でのフォノン散乱を誘起することが電子伝導方向の熱伝導抑制に繋がるという点では共通である。熱伝導度の正確な制御の為にはこれゆえ熱伝導機構の詳細な理解が不可欠である。特に熱電変換材料の場合には電子の特性を損なうことなく熱伝導を抑制するということが必要であり、注意を要する。これは、本稿では紙面の都合上割愛する他の層状酸化物にも共通して言えることである。例えば、図2に併せて示したTi_nO_{2n-1}では、構造中に存在する面欠陥の間隔に依存するものの、Ti₂O₃層とTiO₂層の積層構造と見做すことが出来る。電子伝導はTi₂O₃層が熱伝導はTiO₂層が主として担っていることが解析により明らかになっており、電子伝導を損なわずに熱伝導のみを抑制するTiO₂層への添加が性能指数を上げる。

5. 層状酸化物熱電材料の熱伝導制御指針

Na_xCoO₂やCa₃Co₄O₉等は既に知られた層状熱電変換材料である。電子の特性を損なうことなくこの材料の熱伝導度を抑制することで熱電変換効率向上をするためにはどうすればよいのかについて考察する。広く知られるように実験では構成元素を変えれば材料組織もしばしば変わるため、構成元素依存性を評価しているのか材料組織依存性を評価しているのかの判別が難しいことが多い。このため特性を支配するメカニズム解明が鍵の一つとなる。

隣接層の空孔が熱伝導層支配のフォノン散乱を引き起こすNa_xCoO₂の場合には、隣接アルカリ金属イオン層の構成イオンのイオン半径が大きくなり層間の距離が大きくなればCoO₂層での格子振動の2次元性が大きくなるため、CoO₂層の熱伝導を抑制するためには隣接層にあるイオンのイオン半径が小さくあればよい。但し、電極材料として知られるLi_xCoO₂は層状構造が損なわれることがあることが知られている。従って、電子の特性を損なわずに熱伝導度を下げた

めには、隣接層での構造や原子配置を乱しながら層間距離を増やさないことが必要である。大きなスケールでは構造が不変であっても電子の特性に影響を与えない範囲で局所的に静的構造や振動を修正することで、更に熱伝導度を制御できる可能性がある。

Ca₃Co₄O₉の場合には、元来有する隣接格子間の構造ミスフィットと層間の動的相互作用が更なる熱伝導制御の鍵となる。その方針を明確に獲得するために、Caを同族イオンで置換し、またそれらのイオンの質量を独立に変えるという更なる計算機実験を行った(図4)。イオン半径が大きくなるほどCoO₂層とRS層の構造ミスフィットは小さくなり、RS層中のカチオンの質量が変われば層間動的相互作用も変わり、層間相互作用が小さくなれば2次元性が増す。最も構造ミスフィットが小さなBa₃Co₄O₉構造の場合には、イオンの質量が大きくなるほどRS層の部分熱伝導度は小さくなり、それに影響されてCoO₂層の部分熱伝導度も小さくなる。その一方で、イオン半径が小さくなり構造ミスフィットが大きくなるとCoO₂層支配の熱伝導度の依存性は異なる様子を呈す。結果としてRS層の部分熱伝導度もCoO₂層の熱伝導度も質量依存性は単調で無くなり、依存性の度合いも変わった。具体的にはイオン半径が中程度であるCaやSrのあたりで熱伝導度が最も抑制される。このバランスを理解したうえで熱伝導度の最適値の見極めることが出来、更に微量置換を併

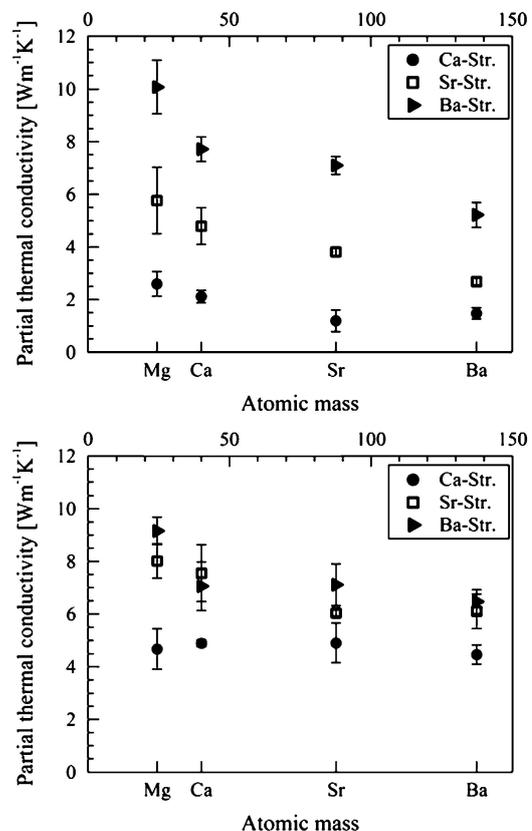


図4 Ca₃Co₄O₉構造, Sr₃Co₄O₉構造, Ba₃Co₄O₉構造をとる際の、RS層(上)とCoO₂層(下)における部分熱伝導度のRS層中カチオン質量依存性。

