

摂動論的アプローチによる合金結晶のフォノン輸送解析

Investigation of phonon transport in alloyed crystals by perturbation approach

伝学 *志賀 拓磨 (東大院) 堀 琢磨 (東大院)
伝正 丸山 茂夫 (東大院) 伝正 塩見 淳一郎 (東大院)

Takuma SHIGA, Takuma Hori, Shigeo MARUYAMA, and Junichiro SHIOMI
Dept. of Mech. Eng., The Univ. of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656, Japan

While nanostructuring has been shown to be a promising approach to effectively reduce lattice thermal conductivity and enhance thermoelectric efficiency, alloying still remains to be a key process that determines the base material performance. Therefore, understanding lattice thermal conductivity of alloyed crystals, particularly from the point of view of mode-dependent phonon transport, holds importance. In this work, we have investigated phonon scattering rates in alloy crystals by focusing on the mass-difference scattering rates were obtained through spectral analysis of phase-space trajectories computed by molecular-dynamics simulation. Obtained results for simple Lennard-Jones crystals show that the mass-difference scattering rates of long-wavelength phonons follow the frequency dependence of Rayleigh scattering regardless of isotope mass and concentration. Meanwhile we obtained the large deviation from scattering models based on mass perturbation theory. We will report and discuss details of frequency dependence of mass-difference scattering rates to clarify validity and limit of the models.

Key Words : phonon transport, molecular dynamics, alloy effect, perturbation approach

1. 緒言

熱電変換において、その変換効率は無次元性能指数 ZT によって支配される。 ZT は熱伝導率の逆数に比例するため、古くから構造制御によって熱伝導率、特にフォノンによる格子熱伝導率の低減が図られてきた⁽¹⁾。合金化は熱的観点から言えば、結晶の規則性を乱すことで熱キャリア（フォノン）の伝導を妨げ、格子熱伝導率を下げる直感的な方法であり、効率的に格子熱伝導率を低減させることが実験的に示されてきた^(1,2)。そのため実験と並行して、様々な摂動論に基づいたフォノン輸送モデルが提唱されている^(2,3)。しかしながら、未だに合金結晶中のフォノン輸送を定性的かつ定量的に正しく表現する理論体系は十分に整っておらず、さらには既存の摂動論の有効範囲をはるかに逸脱した合金化領域においてもそれら摂動論モデルに頼っているのが現状である。

そこで本研究では Lennard-Jones(LJ)合金結晶を対象とし、合金化した際の質量差によるフォノン散乱に関する摂動論的アプローチの有効範囲（不純物濃度、質量）を分子動力学法（Molecular Dynamics, MD）を用いて数値的に評価した。

2. 方法論

本研究ではフォノンの散乱頻度を数値的に計算することで、質量差によるフォノン散乱の影響を明確にし、摂動論的アプローチの妥当性や有効範囲を評価する。フォノン散乱頻度は Normal Mode Projection(NMP)法⁽⁴⁾を用いて計算した。NMP 法とは、MD で求めた各原子の変位及び速度に、固有ベクトルを内積することで、各原子の運動を結晶中に存在が許される基準振動モードに分解する方法である。各モード λ （波数ベクトル \mathbf{q} 、フォノン分岐 s を含む）の基準振動座標 Q_λ は式(1)により求まる。また同様に基準振動速度 P_λ も式(1)中の変位を速度に置き換えることで求める。

$$Q_\lambda(t) = \sum_j \frac{1}{\sqrt{NM_j}} \mathbf{e}_j^* \cdot \mathbf{u}_j(t) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j) \quad (1)$$

ここで M_j 及び \mathbf{R}_j は j 原子の質量及び平衡位置ベクトルである。続いて基準振動エネルギー E_λ は調和近似を用いて式(2)

のように表すことができる。

$$E_\lambda(t) = \frac{1}{2} P_\lambda^* P_\lambda + \frac{1}{2} \omega_\lambda^2 Q_\lambda^* Q_\lambda \quad (2)$$

ここで ω_λ は角周波数を示す。最終的に λ フォノンの散乱頻度 γ_λ は各時刻 t における平均値からの偏差 $\tilde{E}_\lambda(t)$ を用いて式(3)より求める。

$$\langle \tilde{E}_\lambda(t) \tilde{E}_\lambda(0) \rangle = \langle \tilde{E}_\lambda(0) \tilde{E}_\lambda(0) \rangle \exp(-\gamma_\lambda t) \quad (3)$$

散乱頻度の計算条件については、温度は 20 K に固定し、格子定数及び LJ パラメータはそれぞれ 5.315 \AA 、 $\epsilon_{\text{LJ}}=1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$ 、 $\sigma_{\text{LJ}}=3.4 \text{ \AA}$ を用いた⁽⁴⁾。本研究では $6 \times 6 \times 6 (=864 \text{ 原子})$ の慣用単位格子を並べたスーパーセルを対象とした。散乱頻度は、系の熱平衡化を行った後、8 ns の定エネルギー MD 計算中で、20 fs 毎に基準振動エネルギーのサンプリングをし、式(3)より計算した。また、初期条件の依存性を排除するために一つの結晶系に対して、30 個の異なる初期条件からなる散乱頻度計算を行い、アンサンブル平均を取った。さらに、合金 LJ 結晶系に対しては質量置換された原子の位置依存性排除するために、三つの異なる質量置換配置での MD 計算を行い、平均化を行った。また選んだ波数 \mathbf{q} は第一ブリュアンゾーン内の波数全てに対して計算を行った⁽⁵⁾。

3. 結果

3.1 質量差によるフォノン散乱頻度 本研究では質量差によるフォノン散乱の影響を、フォノン散乱頻度を計算することで評価する。まず 20 K における純粋 LJ 結晶系のフォノン散乱頻度 γ_{p-p} の結果を図 1 に示す。低周波数側のフォノン散乱頻度は周波数 ν の二乗に従っており、Klemens モデル⁽⁶⁾の周波数依存性とよく一致する。同様に、同位体を含む合金 LJ 結晶のフォノン散乱頻度 γ_c を NMP 法によって評価するが、式(1)にて内積すべき固有ベクトルは本来、合金結晶の固有ベクトルである。しかし本研究では質量差に関する摂動の妥当性を検証するため、質量が一樣な純粋 LJ 結晶の固有ベクトルを用いた。図 2 に 2 % の同位体濃度における合金 LJ 結晶

のフォノン散乱頻度 γ_c を示す。

図1の純粋LJ結晶の散乱頻度 γ_{p-p} はフォノン同士の散乱を含んでおり、一方で図2の散乱頻度 γ_c はフォノン同士の散乱に加え、質量差によるフォノン散乱も含んでいる。従って、質量差のみによるフォノン散乱頻度 γ_{ms} を Matthiessen 規則 ($\gamma_{ms} = \gamma_c - \gamma_{p-p}$) を用いて抽出した。2%の同位体濃度における、質量差によるフォノン散乱の散乱頻度 γ_{ms} を図3に示す。図3から分かる通り、低周波数側では緩和時間は質量差に関わらず、Rayleigh散乱の ν^4 の周波数依存性を示している。また、10%の同位体濃度においても同様の傾向が得られた。

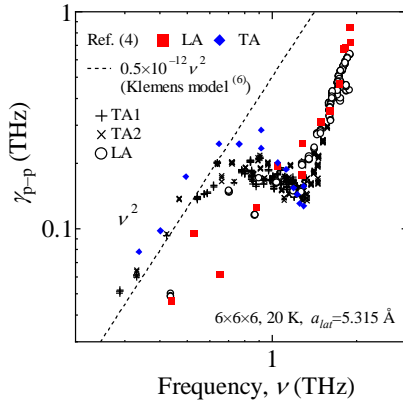


Fig. 1 Phonon scattering rates of pure Lennard-Jones crystal at 20 K. Marks (■, ◆) are from Ref. (4). The dashed line indicates that frequency dependence of Klemens model⁽⁶⁾.

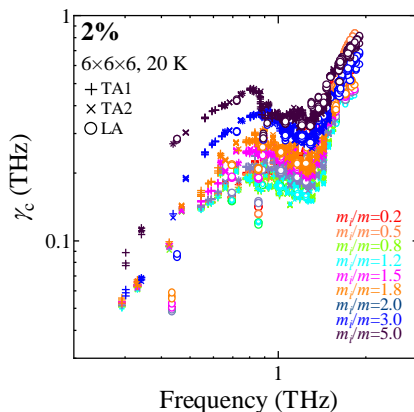


Fig. 2 Phonon scattering rates of alloyed crystals with different isotope masses at 2% isotope concentration at 20 K.

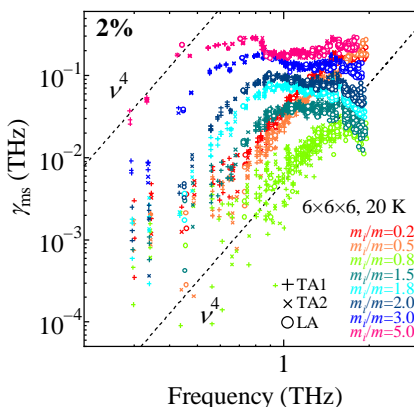


Fig. 3 Phonon scattering rates due to mass-difference scattering at 2% isotope concentration and 20 K.

3.2 質量差によるフォノン散乱モデルの有効範囲の検証

質量差によるフォノン散乱の理論モデルとして最低次数の

質量差摂動を取り込んだ Tamura モデル⁽³⁾がある。Tamura モデルにおいてフォノン散乱頻度は式(4)のように表され、周波数依存性は角周波数 ω_λ の二乗とフォノン状態密度 $D(\omega_\lambda)$ の積で表される。

$$\gamma_{ms} = \pi g_2 \omega_\lambda^2 D(\omega_\lambda) / 2 \quad (4)$$

また g_2 は式(5)で定義され、散乱強度を決める因子である。

$$g_2 = f_i (1 - m_i / \bar{m})^2 \quad (5)$$

ここで f_i は同位体濃度であり、 m_i , \bar{m} はそれぞれ同位体の質量及び平均化された質量を示す。低周波数領域において Debye 近似を用いてフォノン分散を線形化すると、Tamura モデルは一原子あたりの体積 V_0 と音速の平均値 v をもちいて、式(6)のように展開することができ、Rayleigh 散乱の周波数依存性を同様に含むことが分かる。

$$\gamma_{ms} = V_0 g_2 \omega_\lambda^4 / (4\pi v^3) \quad (6)$$

散乱強度 g_2 は図3の低周波数の ν^4 の傾きを MD により直接的に求めることが可能であり、これと式(5)を比較することでモデルの妥当性を評価できる。計算した g_2 を図4に示す。図4から分かる通り、2%の同位体濃度において、質量比が $m_i/m < 1.0$ の場合には Tamura モデルと非常によく一致している。しかしながら、 $m_i/m > 1.0$ の場合には計算結果と Tamura モデルの結果の差は大きくなり、10%の同位体濃度の場合には全ての m_i/m において計算値はモデル値よりも大きくなっていることが分かる。これにより、Tamura モデルは、実際の質量差によるフォノン散乱を過小評価していることが分かった。

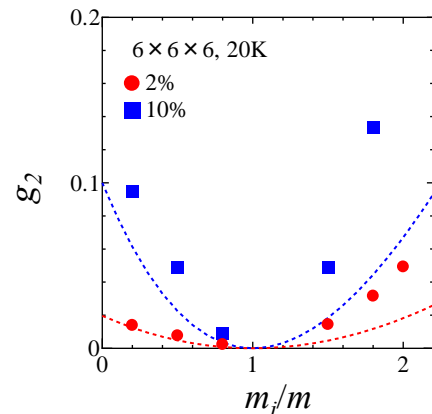


Fig. 4 Mass ratio dependence of g_2 . Dashed lines are calculated by Eq. (5)

4. 結言

本研究では質量差によるフォノン散乱を分子動力学法に基づいた Normal Mode Projection 法による評価した。得られた質量差によるフォノン散乱の散乱頻度の周波数依存性は Rayleigh 散乱と同じ周波数依存性を示しており、Tamura の摂動論モデルでも同様の周波数依存性が見られた。分子動力学法で直接、散乱強度 g_2 を計算し、Tamura モデルと比較した結果、同位体濃度が 2% と低い場合であっても、質量差の大きさによっては Tamura モデルが妥当でない結果が得られた。

参考文献

- (1) D. M. Rowe, *Thermoelectric handbook: macro to nano* (CRC/Taylor & Francis, 2006).
- (2) B. Abeles, *Phys. Rev.* **131**, 1906 (1963).
- (3) S. Tamura, *Phys. Rev. B* **27**, 858 (1983).
- (4) A. J. H. McGaughey and M. Kaviani, *Phys. Rev. B* **64**, 094303 (2004).
- (5) 堀, 他 3 名, *機論(B)* **78**, 328 (2012).
- (6) P. G. Klemens, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **208**, 108 (1951).