

# ナノ構造変化・制御によりもたらされる物性の理論解析と予測

研究代表者

山口大学・メディア基盤センター・赤井光治

研究分担者名

山口大学・理工学研究科・仙田康浩、嶋村修二、宇部高等専門学校・電気電子工学・高木英俊、  
放送大学・山口学習センター・松浦満

## 1. はじめに

ナノスケールの構造を持つ材料は量子効果により、従来とは大きく異なる性質を持つことが予想され興味を持たれている。本研究ではナノ構造制御により従来の機能を超える材料の可能性について調べている。ここでは特に、熱電変換材料の高性能化研究について報告する。

我々が注目するクラスレート半導体は IV 族元素と III 族元素により構成されるカゴ状のホスト格子にアルカリ土類金属原子が内包された構造を持ち、内包原子の影響で結晶であるにも関わらずガラス並みに低い熱伝導度を持つことが特徴である。このことから、熱電変換材料として期待されている。しかし、キャリアの移動度が他の高性能熱電材料に較べ小さい。我々は、ゲスト原子とキャリアの相互作用が移動度の低い要因と考え、電子構造を制御することで、ゲスト原子-キャリア間散乱を低減させる研究を行っている。クラスレートではサイズの異なるカゴがあり、熱伝導度の低下はサイズの大きなカゴ内のゲスト原子散乱が強く関与していることが示され、サイズの小さいカゴに内包されるゲスト原子副格子をキャリアが伝導することで移動度の向上が期待される。

## 2. 研究経過

我々はタイプ I クラスレート構造を持つ  $\text{II}_2\text{Ba}_6\text{III}_{16}\text{IV}_{30}$  (II=Ca, Sr, III=Al, Ga, IV=Si, Ge) について電子構造計算を行い、電子構造から移動度向上が期待される結果を得ている。このとき原子 II および Ba がゲスト原子であり、原子 III および原子 IV により構成されるフレームに内包される。更に II が小さいカゴに入り、Ba は大きいカゴに入ると考えている。この結果を受け、実験的に合成を進めているが、選択的に原子 II が小さいカゴに入る結果は得られていない。今回、我々は電子構造計算により II のゲストサイト選択性について計算を行い、原子 II と Ba の整列可能性について調べた。

まず、原子 II と Ba のいくつかのゲストサイト配置に対するエネルギー依存性を計算した。エネルギー依存性には FLAPW 法をベースとする Wien2k コードを用いた。ホストサイトの原子 III と原子 IV は原子 III が互いに隣接しないようにランダムに単位格子内に配置した。この結果を用い、原子 II のゲストサイトの選択性について、ゲスト原子配列に対する熱平衡分布を仮定し、計算を行った。

## 3. 研究成果

$\text{Sr}_2\text{Ba}_6\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$  の結果を以下に示す。エネルギーの計算は Sr が 1) 小さいカゴ(2a サイト)のみ、2) Sr が小さいカゴ(2a サイト)と大きいカゴ(6d サイト)に入った場合、3) 6d サイトのみの場合で計算した。なお 6d サイトのみの場合には隣接の場合(a)と隣接しない場合(b)の 2 通りがある。最もエネルギーが小さいのがケース 1 で 2a サイトの Sr 数が減るに従いほぼ線形に増大した。また、3a と 3b にエネルギー差はほとんどなく、ゲスト原子間の相互作用は無視できることが分かった。また、Sr が 2a サイトに入った場合、6d に較べ 0.35eV エネルギーが小さく、Sr の 2a サイト選択性がある。更に、この結果を用いて Sr の 2a サイト占有率を計算すると、 $\text{Sr}_2\text{Ba}_6\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$  が合成される 1100K 付近の温度では 80%程度である。アニールを行うことにより、Sr の選択性は強くなり、700K であれば 90%を超える選択占有度を持つ結果となった。

## 4. まとめ

2 種類のゲスト原子を持つ  $\text{Sr}_2\text{Ba}_6\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$  のゲスト原子規則配列の可能性を第一原理計算手法を用いて調べた。これにより、90%以上の高い選択率を持ち、規則配列の可能性が十分期待される結果となった。本研究では、これ以外にスクッテルダイト半導体  $\text{CoSb}_3$  の熱電性能計算やマルチスケールシミュレーション法の開発や熱物性についても研究を行った。