

シリコン酸化物の置換型固溶に関する第一原理計算

First-Principles Calculations on Substitutional Solid Solutions of Si Oxides

*西井 俊明^{1,2}, 尾上 順²

¹電源開発, ²名古屋大学

シリコン (Si) 酸化物結晶中の Si 原子を種々の元素に置換した構造を対象に第一原理計算を行い、系のエネルギーなどを比較することによって置換型固溶体の安定性に及ぼす添加元素および添加率の影響を評価し、電子構造レベルで安定性を支配する相互作用因子を調べた。

キーワード： 熱電変換, 置換型固溶体, 放射性廃棄物ガラス固化体, シリコン酸化物, 第一原理計算

1. 研究背景

耐高温酸化性の観点から、Si 酸化物マトリクスに種々の元素を固溶させた半導体が高温動作熱電変換材料の候補として挙げられる。その性能の長期安定性は、マトリクス-添加元素間の相互作用に依存するものと考えられ、置換型固溶が望まれる。この要件は、高レベル放射性廃棄物のガラス固化体にも通じる。

我々は、これまで第一原理計算方法の一種である相対論的 DV-Xα(DV-DFS) 法[1]を用いてウラン合金の電子状態解析を行い、従来の経験則 (Hume-Rothery 則) に代わり合金元素固溶濃度を予測できるパラメータを見出してきた[2]。本研究では、同様の手法を用い、Si 酸化物に対する置換型固溶支配因子について電子構造レベルの考察を試みた。

2. 研究概要

まず、α-石英およびガラス固化体の最小単位である四面体構造の SiO₄ に注目し、正四面体 SiO₄H₄ クラスターの Si を他の元素 X (周期表第 2~16 族, 第 3~7 周期に Cs および Fr を追加) に置換したものを対象に、DV-DFS 法分子軌道計算を行い、X-O 結合の有効共有結合次数 (BOP), X および O 原子の Mulliken 有効電荷 (MEC) などを比較した。図 1 に、SiO₄H₄ とその Si を中性原子 X で置換した XO₄H₄ の BOP の結果を示す。続いて、一周期を数個の単位格子とする α-石英結晶中の Si を一つずつ他元素に置換した系について第一原理計算を行い、置換型固溶体生成エネルギーの比較により置換率が系の安定性に与える影響を評価した。また、水素終端や中性原子置換の影響を踏まえ、構成原子に形式電荷を与えた (SiO₄)⁴⁻ モデルについても同様の計算を行った。結果の詳細は、当日の講演にて述べる。

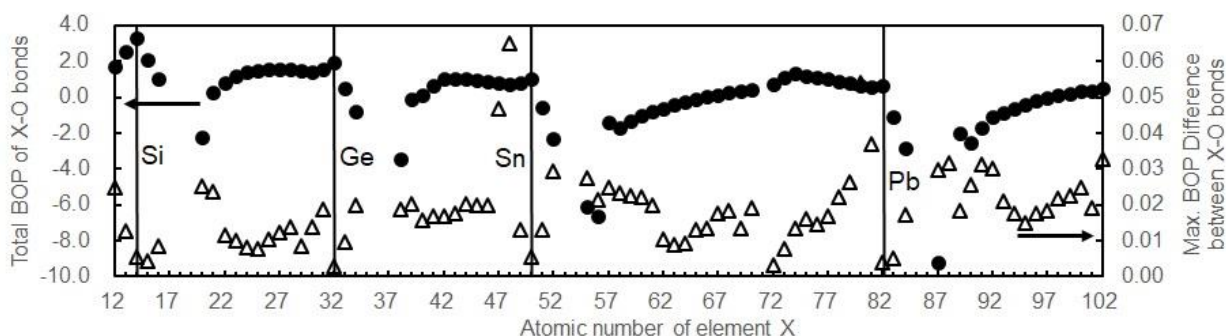


Fig. 1. Total BOP (●) and difference ($BOP_{\max} - BOP_{\min}$) (△) for X-O bond of the XO₄H₄ cluster model.

謝辞： 本研究の計算結果に関して、名古屋大学工学研究科の野田祐輔 博士に有益な議論を頂いたので感謝する。

参考文献

- [1] H. Adachi et al., *Mol. Phys.* **33**, 199 (1977).
- [2] M. Kurihara et al., *J. Alloys and Compd.* **509**, 1152 (2011).

*Toshiaki Nishii^{1,2} and Jun Onoe²

¹J-POWER, ²Nagoya Univ.