

温度差を必要としない新たな熱-電力変換メカニズムの理論解析

Theoretic analysis of novel Mechanism of Thermal-Energy Conversion without temperature difference

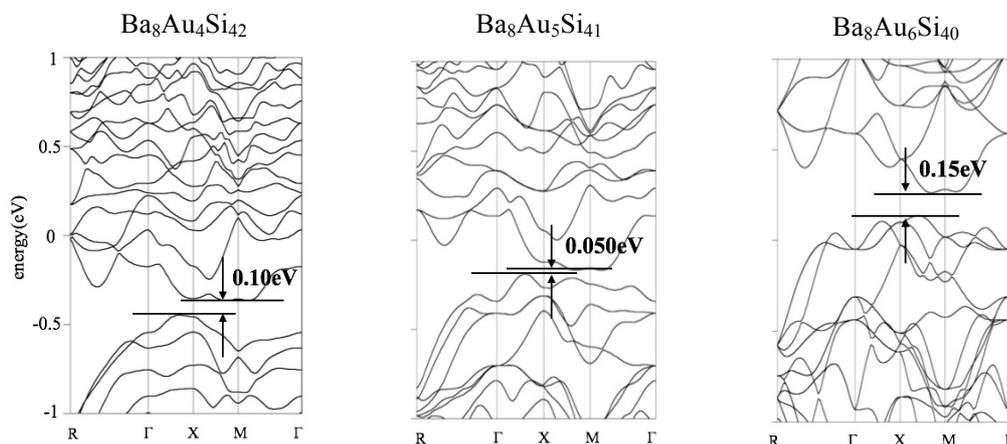
九大工¹, °足立 爽太¹, 刑部 有紀¹, 宗藤 伸治¹, 古君 修¹Kyushu Univ.¹, °Sota Adachi¹, Yuki Osakabe¹, Shinji Munetoh¹, Osamu Furukimi¹

E-mail: adachi@zaiko15.zaiko.kyushu-u.ac.jp

【緒言】従来、熱電発電は材料に温度差を与えるとその温度差に比例した起電力が生じる「ゼーベック効果」を用いた変換システムである。しかし、最近我々の研究チームで温度差を与えなくても起電力が生じる（以下、「宗藤効果」と呼ぶ）材料を作製した。その材料は BaAuSi クラスレートにおいて Au の組成を傾斜させることで片側を n 型、もう片側を p 型とした単結晶材料である。本研究では第一原理計算を用いて BaAuSi クラスレートの電子構造解析を行い、宗藤効果の原理解析を目的とした。また、我々の研究チームでは他にも BaAlSi クラスレートと BaCuSi クラスレートを作製しており、これらについても宗藤効果の発動の可能性を議論する。

【実験方法】本計算では第一原理計算ソフト Advance/PHASE を用いた。PHASE は、密度汎関数論に基づく平面波基底の第一原理計算プログラムである。計算方法として Projector augmented wave (PAW) 法を用いた。交換相互作用ポテンシャルは PBE-GGA、K-point は $4 \times 4 \times 4$ の 64 点、cut off energy は 340eV とした。上記の条件で $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Si}_{46-x}$ ($\text{M} = \text{Au, Al, Cu}$) クラスレートの平衡格子定数を求め、その結晶構造を用いてバンド構造を算出した。

【結果及び考察】 $\text{Ba}_8\text{Au}_x\text{Si}_{46-x}$ クラスレートのバンド構造を Fig.1 に示す。フェルミエネルギー (E_F) を 0eV とし、バンドギャップを矢印で示す。 $x = 4, 5$ では E_F が伝導帯に存在することにより n 型半導体、 $x = 6$ では価電子帯に存在することにより p 型半導体であることが分かる。 Au は 3 価のアクセプター、 Ba は 2 価のドナーであることより $x = 5.33$ を境目に n 型/ p 型が切り替わることが予測され、本計算結果はそれと一致する。また Fig.1 より $x = 5$ でバンドギャップが最も狭小化しており、つまり組成が真性半導体に近づくにつれてバンドギャップが狭小化し、 n 型・ p 型に組成がずれるほどバンドギャップが広がることを示唆される。以上のことより宗藤効果の原理を以下のように考察した。狭小化した部分でのみ電子が励起する温度に試料が均一に加熱された場合、励起した電子、生じたホールはそれぞれエネルギーの低い方へ拡散しようとするため励起した電子は n 型の方へ、発生したホールは p 型の方へと拡散する。そのため相対的に n 型が負、 p 型が正となり、温度差を与えなくても起電力が生じたと考えられる。一方、 $\text{Ba}_8\text{Al}_x\text{Si}_{46-x}$ クラスレートではバンドギャップの幅は Al の組成に依存しないことが示唆され、 $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Si}_{46-x}$ クラスレートでは Cu の組成が増加するにつれてバンドギャップが狭くなることを示された。これらのことより、 $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Si}_{46-x}$ ($\text{M} = \text{Cu, Al}$) クラスレートでは宗藤効果が観測されないことが示唆され、 $\text{Ba}_8\text{Au}_x\text{Si}_{46-x}$ クラスレートのみで観測されることが示された。宗藤効果を利用した材料は、従来の熱電発電材料と比較し、温度差によって生じる熱流によるエネルギーロスが少ないため、高エネルギー変換効率のデバイスの開発に期待出来ると思われる。

Fig.1 Band structure of $\text{Ba}_8\text{Au}_x\text{Si}_{46-x}$ clathrate