

## Si 基クラスレート化合物の熱電変換特性

## Thermoelectric Properties of Silicon-based Clathrate Compounds

東大工<sup>1</sup>, 古河電工<sup>2</sup>○大西 正人<sup>1</sup>, 山本 貴博<sup>2</sup>, 藤村 幸司<sup>2</sup>, 清水 裕<sup>2</sup>, 山本 潔<sup>2</sup>, 塩見 淳一郎<sup>1</sup>Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Furukawa Electric<sup>2</sup>, °Masato Ohnishi<sup>1</sup>, Takahiro Yamamoto<sup>2</sup>, Koji Fujimura<sup>2</sup>,  
Hiroshi Shimizu<sup>2</sup>, Kiyoshi Yamamoto<sup>2</sup>, and Junichiro Shiomi<sup>1</sup>

E-mail: ohnishi@photon.t.u-tokyo.ac.jp

クラスレート化合物は籠状構造内に Ba 等の重い原子が内包された構造を持ち, 内包原子によるフォノン散乱と籠構造中のスムーズな電子輸送の両立 (フォノンガラス・電子結晶) により, 低熱伝導率・高電気伝導率を実現できると期待されている. 我々は, これまでに自己無撞着フォノン法 [Tadano et. al., Phys. Rev. Lett. 120, 105901 (2018)] を用い, 4 次の非調和ポテンシャルを考慮し温度に依存して 2 次の原子間力定数を補正する第一原理解析手法を確立してきた. 本研究ではこの第一原理解析手法を用い, 実用上重要となる比較的安価で作製可能なシリコン基クラスレート化合物 [Kikuchi et. al., J. Electron. Mater. 43, 6 (2014) and 35, 3 (2016)] の熱電変換効率に及ぼすドーパ量, 結晶粒径などの影響を詳細に解析した.

クラスレート化合物は複雑な構造を持ち (図(a)) 各元素の配置により結晶構造が変化するため, 結晶構造の特定が重要である. そこでクラスター展開とモンテカルロ法 [Ångqvist et. al., Chem. Mater. 29, 7554 (2017) and 28, 6877 (2016)] を用い, BGSi と Si 元素を Al 元素で置換した  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Al}_x\text{Si}_{30}$  の有限温度における現実的な結晶構造を取得した. まず 4 次の非調和効果を考慮して熱伝導率を解析したところ, 図(b)に示すように約 100 K 以上の温度で 4 次の非調和効果が無視できないことが分かった. さらに電気特性 (ゼーベック係数, 電気伝導率) を第一原理解析を用いて解析したところ, 図 c に示すようにドーパ量が  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の時に 800 K 付近で熱電変換無次元性能指数が 1 以上, 室温でも 0.2 程度の大きな変換効率を発揮できることが明らかになった.

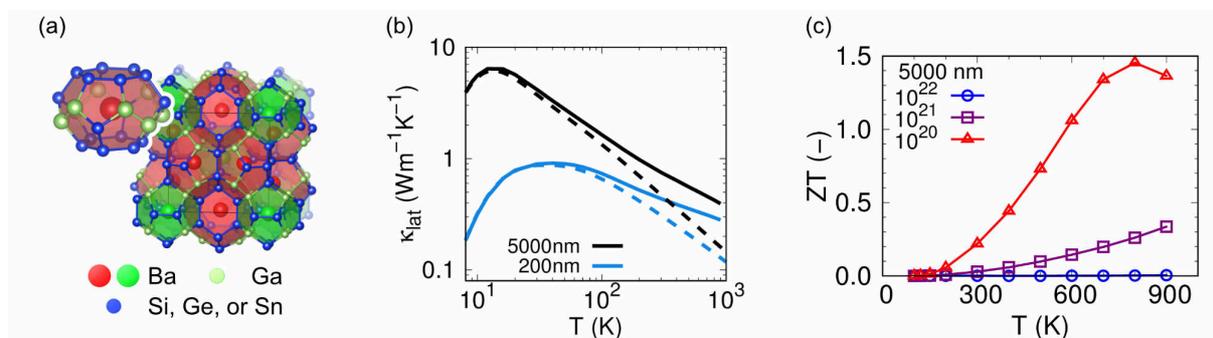


図 : I 型クラスレートの熱電変換特性. (a) I 型クラスレート  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{X}_{30}$  (BGX; X = Si, Ge, Sn) の結晶構造. (b) 異なる粒径 (5  $\mu\text{m}$ , 200 nm) における BGSi の熱伝導率. 実線, 破線はそれぞれ 4 次の非調和効果を考慮した場合としない場合の結果. (c) BGSi の熱電変換無次元性能指数 ZT のドーパ率依存性 (結晶粒径 : 5  $\mu\text{m}$ ).