

Ba₈Cu₆Ge₄₀ クラスレートにおける欠陥の熱電特性へ及ぼす影響

Influence of Defect on Thermoelectric Properties in Ba₈Cu₆Ge₄₀ Clathrate

山陽小野田市立山口東理大工 °阿武宏明, 橋國克明

Sanyo-Onoda City Univ. °Hiroaki Anno and Katsuaki Hashikuni

E-mail: anno@rs.socu.ac.jp

Ba₈Cu₆Ge₄₀ 系クラスレートは Cu 組成に依存して p・n タイプと熱電特性が変化し, 中高温領域で良好な熱電性能を示す¹. しかし, Cu の固溶限界付近では Cu サイト (結晶構造 6c サイト) に欠陥を生じることが指摘されている². 熱電特性最適化の上で欠陥は考慮すべき重要因子であるが, その詳細は明らかではない. そこで本研究は Ba₈Cu₆Ge₄₀ における Cu (6c) サイトの欠陥の有無による熱電特性への影響について基礎的知見を得ることを目的とし, 非平衡グリーン関数 (NEGF) 法を活用した密度汎関数理論 (DFT) に基づく調査を実施した.

QuantumATK パッケージを使用して, NEGF+DFT 法による電子輸送特性の計算を実施した. Ba₈Cu₆Ge₄₀ 単位格子中の Cu (6c) サイトの一つが原子欠損した場合の Ba₈Cu₅Ge₄₀ と欠陥フリーの Ba₈Cu₆Ge₄₀ について透過係数スペクトルおよび熱電特性を計算した.

Fig. 1 は価電子帯における透過係数スペクトルを示す. ただし, エネルギーの基準は価電子帯端としている. 欠陥フリーの Ba₈Cu₆Ge₄₀ と比較して 6c サイト欠陥がある場合の透過強度が低下 (よって導電率 σ 低下) している. 一方, 伝導帯端は価電子帯端と比較して, 欠陥の影響による透過強度の減少は小さかった. 結晶構造の 6c サイトは輸送特性において重要な位置であることを示唆する.

Fig. 2 は Jonker plot を示す. 同じ導電率で比較すると欠陥がある場合はゼーバック係数が低下する. ただし, n 型の導電率の高い領域では欠陥の影響が小さい. 出力因子の最大値は欠陥により無欠陥の約 24% まで減少した.

DFT 計算から Ba₈Cu₆Ge₄₀ において 6c サイト欠陥は熱電性能に大きな影響を及ぼし, 特に p 型の性能改善においては欠陥の制御は重要であると考えられる.

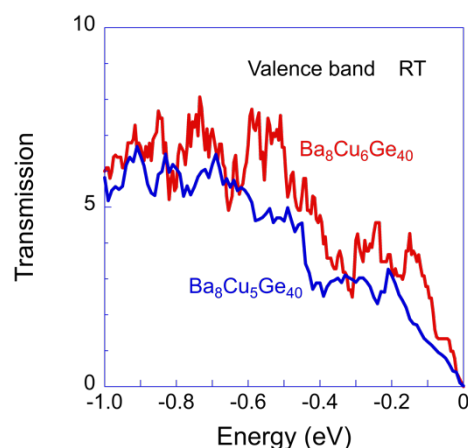


Fig. 1. Transmission spectra for defect-free Ba₈Cu₆Ge₄₀ and Ba₈Cu₅Ge₄₀ with a 6c site defect.

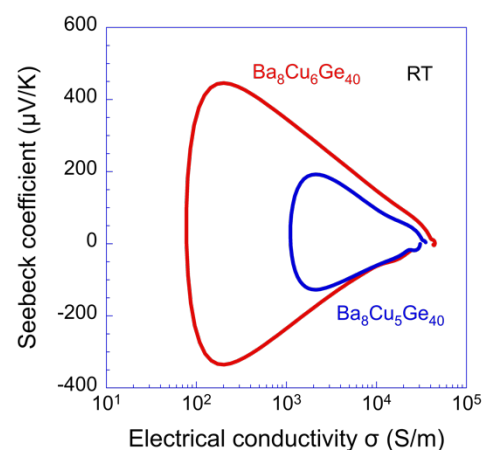


Fig. 2. Jonker plot for defect-free Ba₈Cu₆Ge₄₀ and Ba₈Cu₅Ge₄₀ with a 6c site defect.

参考文献

- 1) H. K. Sato, et al., Appl. Phys. Lett. **116**, 253901 (2020).
- 2) X. Yan, et al., J. Mater. Chem. A **6**, 1727 (2018).

謝辞

本研究は, 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務および JSPS 科研費 JP20K05136 の助成の結果得られたものである.