

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06487

研究課題名(和文) ランダム性を持つカゴ状熱電変換物質における電子の量子干渉を活用した物質設計の探求

研究課題名(英文) Study of thermoelectric material design with caged and randomly substituted structures by using quantum interference effects of electrons

研究代表者

赤井 光治 (Akai, Koji)

山口大学・国際総合科学部・准教授

研究者番号：20314825

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではIV族元素とIII族元素が混在するホスト格子構造を持つクラスレート化合物半導体において、高いキャリア移動率が実現する機構についてクラスレート構造との関連性に注目しつつ電子構造の視点から研究を行った。タイプI構造およびタイプVIII構造を持つBa-Ga-Snクラスレート半導体およびタイプII構造を持つK-Ba-Ga-Snの計算を行い、伝導帯下端の電子状態とラットリングを起こすゲスト原子間の相互作用と移動率の間に強い相関が現れることが明らかになった。また、元素置換効果によるキャリア散乱効果を解析するため、最局在Wannier関数を用いたバンド構造の解析について検討を行った。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we calculated the electronic structure of clathrate semiconducting compounds, and then host group-IV atoms are randomly substituted for group-III atoms and the relation of the crystal structure with the mechanism of the high carrier mobility was discussed. The electronic structure calculation had been performed for type-I and type-VIII clathrate semiconductors Ba-Ga-Sn and the type-II clathrate semiconductor K-Ba-Ga-Sn, respectively. We found the interesting correlation between the carrier mobility and the interaction that is brought by the rattling guest atoms and electrons at the states of the lowest energy conduction band, and we studied the mostly localized Wannier functions to analyze the carrier scattering effects by the atomic substitution for host sites.

研究分野：工学

キーワード：熱・エネルギー材料 熱電クラスレート半導体 電子状態

## 1. 研究開始当初の背景

本研究で注目したかご状構造を持つ化合物はクラスレート化合物半導体に代表される物質群である。多数の原子を含む大きな単位格子を持ち、カゴに内包されるゲスト原子が弱く束縛され存在していることが特徴となっている。また、ホスト原子は互いに共有結合により強くつながりフレーム構造を構成している。これにより、ホスト原子間を容易に移動できるキャリアによる高い移動率とゲスト原子の非調和的な振動によるガラス並みに低い格子熱伝導が実現している。

熱電変換材料の性能は無次元性能指数  $zT$  により特徴づけられる。 $z$  は以下のように与えられ、 $T$  は絶対温度を示す。

$$Z = S^2 \sigma / (k_L + k_e)$$

ここで、 $S$  はゼーベック係数、 $\sigma$  は電気伝導、 $k_L$  は格子熱伝導、 $k_e$  はキャリア熱伝導をそれぞれ表す。これからわかるように、高性能熱電材料には大きな熱起電力と高いキャリア移動率と共に低い熱伝導が求められる。一般には高いキャリア移動率と低い熱伝導率を両立させることが難しく、高性能熱電材料開発における大きな課題となっている。かご状物質では、結晶構造の持つ特徴から、高いキャリア移動率と低い格子熱伝導が期待でき、熱電材料として注目される。

クラスレート化合物半導体では IV 族元素ベースのホスト構造にアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素などのゲスト原子が内包される。内包されたアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素はそれぞれ 1 価および 2 価のカチオンとして存在し、過剰な電子がホストフレーム側に放出される。ホスト原子が IV 族のみの場合、金属的な性質を持ち、電気伝導は高いが、ゼーベック係数が小さく、熱伝導が大きいため熱電材料には適さない。IV 族の 30% 程度を III 族元素や遷移金属元素などで置換することでキャリア補償し、半導体の性質を持たせ、高い熱電性能が実現している。

## 2. 研究の目的

一般にかご状構造を持つ化合物半導体ではクラスレート化合物の場合のように内包するゲスト原子からキャリアが供給されるため、ホスト原子を他の原子で置換し混晶化することで半導体を実現している。このため、キャリアは混結化に伴う合金散乱の影響を受ける。このため、クラスレートのタイプ I 構造を持つ  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  では実用化の目処とされる  $zT=1$  を超える性能を持つにも関わらず、キャリア移動率は Bi-Te 系など実用化材料に比べると移動率が低く、キャリア移動率の向上がこの物質群の課題である。

$\text{Ba}_8\text{Zn}_8\text{Ge}_{38}$  のように高い価数を持つ元素で置換し、置換原子数を減らす試みはされているが、移動率の向上にはつながっていない。置換原子数は減少するが、散乱振幅が増大する効果の方が大きいことが原因と解釈され

ている。

既に、タイプ I 構造と同じ元素組成を持つタイプ VIII 構造  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  系において高いキャリア移動率を持つ材料が開発されている。更に、異なる構造を持つ系で興味深いのが、タイプ II 構造を持つ  $\text{K}_8\text{Ba}_{16}\text{Ga}_{40}\text{Sn}_{96}$  である。この系はタイプ I 構造より大きな単位格子を持ち、しかもタイプ VIII 構造の Sn クラスレート半導体より大きなキャリア移動率が実現している。単結晶試料において  $zT=1$  を超える性能がタイプ I 構造やタイプ VIII 構造のクラスレート化合物半導体では実現しているが、焼結試料では難しかった。タイプ II の K-Ba-Ga-Sn 系では  $zT=1.2$  が焼結体において実現している。

かご状構造を持つ化合物半導体ではゲスト原子から供給されるためキャリア補償が不可欠であり、元素置換により生じる合金散乱の影響を受ける。一方で、大きな単位構造を持つタイプ II 構造クラスレートでは高いキャリア移動率が実現している。一般に、結晶ポテンシャルによる散乱は波動関数の量子的な干渉効果により電子の状態を変調させるが、直接的な抵抗の原因とはならない。元素置換は構造の周期性を壊すが、クラスレート化合物のように大きな単位格子を持つ物質ではある種のポテンシャル平均の効果 Bloch 状態に現れる可能性が無いのか。電子構造を計算することで、この点を調べることが本研究の目的である。特に、最近見出されたタイプ II クラスレート半導体が高いキャリア移動率が実現する機構について、他の構造での電子状態の比較により、移動率との関係性に注目した。

## 3. 研究の方法

クラスレートに代表されるかご状構造を持つ化合物半導体の電子状態について、密度汎関数法に基づく第一原理電子構造計算を行なった。具体的には、APW-L0 法を用いる Wien2k コードを用いて計算した。また、構造の最適化では計算速度に利点を持つウルトラソフト擬ポテンシャル法による VASP コードも併用した。

元素置換が電子構造に及ぼす影響をモデル的なバンド解析と組み合わせることを目指し、局在した原子軌道を用いたバンド構造解析として、Wannier90 コードを用いた最局在 Wannier 関数による計算を行なった。

## 4. 研究成果

(1) 異なるクラスレート構造を持つ Sn クラスレート半導体に対する電子構造の検討

Ba-Ga-Sn はホスト原子とゲスト原子数の比によりタイプ I 構造、タイプ II 構造、タイプ VIII 構造と幾つかの異なるクラスレート構造が発現する。一方で、移動率が結晶構造により大きく異なり、熱電性能にも影響する。実際、タイプ I 構造のクラスレート半導体  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  は単結晶試料でも移動率が

20cm<sup>2</sup>/Vs 程度、タイプ I と同じ組成を持つタイプ VIII 構造のクラスレート半導体 Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub> は 60cm<sup>2</sup>/Vs 程度である。更に、タイプ II 構造を持つクラスレート半導体 K<sub>8</sub>Ba<sub>16</sub>Ga<sub>40</sub>Sn<sub>96</sub> では 170cm<sup>2</sup>/Vs に達する値が報告されている。この時、キャリア濃度はほぼ同じ値を持ち、3~4 × 10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> 程度の値となっている。

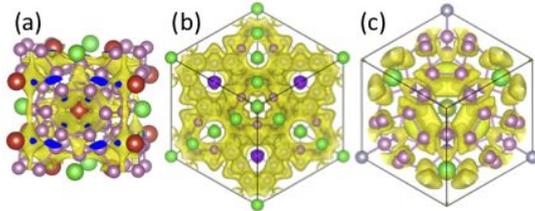


図 1: 伝導帯の最下点の状態に対する電荷分布、(a) BGS-I, (b) KBGS-II, (c) BGS-VIII.

これらタイプ I, II, VIII のクラスレート構造はいずれも 2 種類の原子カゴにより構成されている。タイプ I 構造は 20 原子で構成される正 12 面体に近いカゴ構造と 24 原子で構成される 14 面体の 2 種類があり、それぞれにゲスト原子を 1 つ内包する。タイプ II 構造はタイプ I と同様の 12 面体と 28 原子で構成される 16 面体の 2 種類で、やはりそれぞれのカゴにゲスト原子を 1 つ内包する。K の方が Ba よりイオン半径が大きいため、K<sub>8</sub>Ba<sub>16</sub>Ga<sub>40</sub>Sn<sub>96</sub> では大きい方の 16 面体のカゴに K が優先的に入る。このため、計算は完全に K が 16 面体のカゴに、Ba が 12 面体のカゴに内包されるとした。最後に、タイプ VIII 構造は 22 個の原子で構成される歪んだ 12 面体と内包原子を持たない小さなカゴの 2 種類で構成され、12 面体にはゲスト原子が 1 つ内包される。

それぞれの構造を持つクラスレート半導体に対して、電子構造を調べることで、キャリア移動率と結晶構造の関係を示唆する結果が得られた。図 1 はタイプ I 構造およびタイプ VIII 構造を持つ Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub> (BGS) およびタイプ II 構造を持つ K<sub>8</sub>Ba<sub>16</sub>Ga<sub>40</sub>Sn<sub>96</sub> (KBGS) の電荷密度分布の計算結果を示す。これらの物質は n 型半導体として高い熱電性能を示すことから、伝導帯端に位置するエネルギー準位について電荷密度の等値面を示している。図 1a で小さい赤紫色の球がホスト原子である。大きい球はゲスト原子を示し、緑色が 12 面体の小さいカゴ、赤色が 14 面体の大きいカゴに内包されている。この場合、電荷分布が赤色のゲスト原子の周りに多く分布していることがわかる。計算された伝導キャリアの電子状態は 14 面体内のゲスト原子と強く相互作用することを示唆する。BGS-I では 14 面体内のゲスト原子がラットリング振動を起こしており、熱伝導の低減に強く関与している。このため、BGS-I ではラットリングがフォノンを散乱すると共に、キャリア-ラットリング間相互作用により、キャリア散乱を生じることで、移動率の低下も引き起こすこと

が示唆される。

図 1c は BGS-VIII の計算結果を示す。BGS-I と同様に電荷密度分布がホスト原子をつなぐ形で分布しており、キャリアがホスト原子軌道を介して伝導していることがわかる。BGS-I と異なるのは、ゲスト原子を表す緑色の球の周りで電荷密度が若干少なくなっていることである。図 1b に示される KBGS-II ではこの傾向が更に顕著に見える。KBGS-II の場合、2 種類のカゴが存在しているが、そのどちらのゲスト原子についても、近くの電荷密度が小さくなっており、ゲスト原子振動とキャリア間の相互作用が小さいことが見て取れる。このように、伝導帯のバンド端に対する電荷分布の特徴はキャリア移動率が KBGS-II > BGS-VIII > BGS-I となる実験結果と符合している。

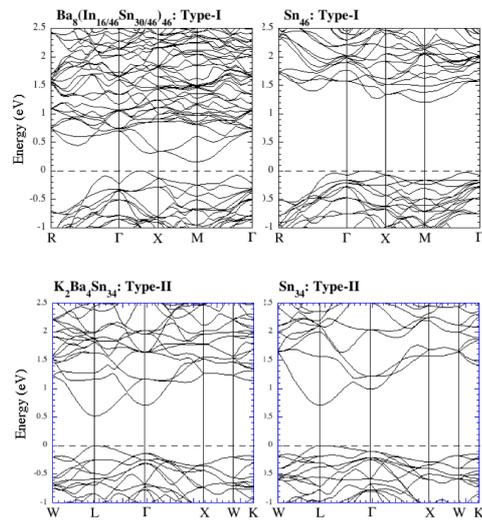


図 2: Sn クラスレート半導体のバンド構造。

図 2 は Sn クラスレート半導体のバンド計算結果を示す。破線は Fermi 準位を示す。上の段は BGS-I で、下段が KBGS-II の場合である。BGS-I の計算ではキャリア補償をするため、Sn 原子を Sn/In の仮想的な複合原子と置き換えている。一方、KBGS-II では、Ga 置換をせずにホストが Sn 原子のみの計算になっており、K-Ba-Sn 系のみでは、過剰の電子がドーパされるため、Fermi 準位が伝導帯内に位置するようになる。図では、Fermi 準位を単純にシフトさせている。

上段の BGS-I の計算結果を見るとゲスト原子の有無で伝導帯端のバンド構造が大きく異なることがわかる。左右を比較すると、ゲスト原子無しの場合 1eV 以上の広いバンドギャップが存在しているが、ゲスト原子ありの場合はそのギャップ内に新たなバンドが入っているように見える。ここにはゲスト原子数と同じ 8 本の s 軌道に起因するバンドが現れており、図 1 で示されたように伝導帯端の状態がゲスト原子軌道と強く関連していることが確認できる。

一方、下段の KBGS-II の方については、ゲスト原子の有無はバンドギャップに多少の影響を与えているが、伝導帯や価電子帯のパ

バンド端のバンド構造への影響が小さいことが見られる。BGS-I の場合は 1.2eV 程度以下の伝導帯バンドが強くゲスト軌道に起因していたが、KBGS-II では、1.5eV 付近でゲスト原子ありのバンドが無しに比べ密になっており、伝導帯端ではなく、伝導帯内にゲスト原子軌道に強く起因するバンドが現れていることがわかる。伝導帯端のバンドに対してゲスト原子軌道の影響が小さく、電荷密度分布から示唆された結果を裏付けている。

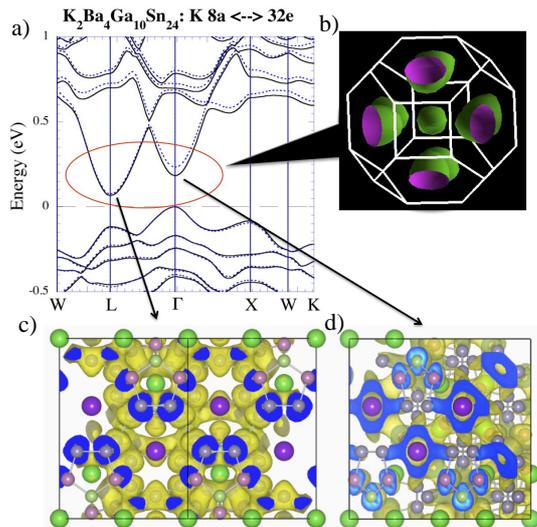


図 3: KBGS-II クラスレート半導体のバンド構造と電荷密度分布。

図 3 に高いキャリア伝導を持つ KBGS-II クラスレート半導体に注目して計算した電子状態の結果を示す。計算では、Ga が互いに隣接しないように Sn を Ga に置換した構造を用いている。計算された結果は、Virtual Crystal 近似を用いた場合とほぼ同じバンド構造となっている。図 3a のバンド構造で、伝導帯の最下端は L 点になっており、L 点のエネルギー準位から 0.12eV 高いエネルギー準位が  $\Gamma$  点に位置している。図 3b は伝導帯の等エネルギー面を示している。L 点に位置する 4 つのバレイと  $\Gamma$  点に位置する 1 つのバレイの 5 つのバレイを持つマルチバレイ構造であることがわかる。図 3c, d はそれぞれ L 点および  $\Gamma$  点における軌道の電荷密度分布を示す。L 点の結果は図 2 の場合とほぼ同じである。注目すべきは図 3d であり、第 2 バレイの特徴にある。第 2 バレイの底に位置する  $\Gamma$  点の軌道では 16 面体に内包されるゲスト原子近くに高い電荷密度を有している。ゲスト原子軌道と強い混成を持つことがわかる。他方、KBGS-II における伝導帯端のバンドはラットリングを起こすゲスト原子とキャリアの相互作用が小さい。このため、高いキャリア移動率を実現できる。

伝導帯の底から 0.12eV エネルギーが高い別のバレイが存在し、このバンドはラットリングと強く相互作用を起こす。しかし、エネルギーが少し高いため、電子のドーピング量が少なく、低温領域にある場合はあまりこのバンドの影響を受けず、L 点バンドが支配的

にキャリア伝導を担い、高いキャリア移動率を実現できている。キャリア添加量が多い場合や元素置換などにより第 2 バレイのエネルギーが下がる場合にキャリア移動率の低下が予測されることが明らかになった。

## (2) 最局在 Wannier 関数を用いた電子構造の解析

カゴ状構造を持つ熱電半導体に対する元素置換とバンド構造の関連性を明らかにするため、局在的な基底による強結合近似に基づく解析が可能な最局在 Wannier 関数を用いた取り組みを行なった。本研究では、クラスレート化合物半導体に対する計算の特徴を確認する段階まで達成できた。

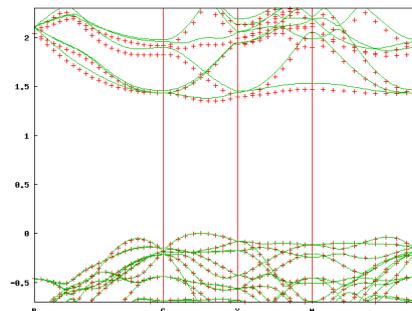


図 4: Si<sub>46</sub> クラスレート半導体のバンド構造: 点線は Wien2k の計算結果、実線は Wannier90 による計算結果。

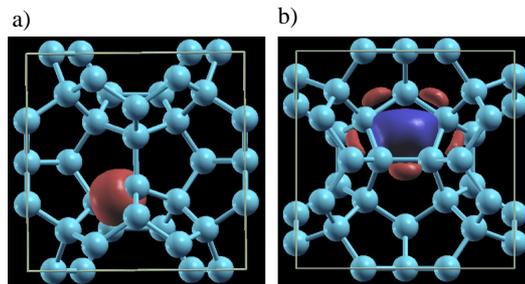


図 5: Si<sub>46</sub> における計算された最局在 Wannier 関数の等値プロット。a) 価電子帯における軌道、b) 伝導帯における軌道。

図 4 はゲスト原子を持たない type-I Si<sub>46</sub> クラスレート半導体のバンド構造を示す。点線が Wien2k により計算された結果であり、実線が Wannier90 を用いて計算された最局在 Wannier 関数による計算結果である。この計算では 1 つの Si 原子に対して sp<sup>3</sup> の 4 つの軌道を持つとして、全体で Wannier 関数を 184 軌道とった。このモデルを用いることで、バンド構造が良く再現できることが確認できた。

図 5 は計算された最局在 Wannier 関数を示す。a) は価電子帯の Wannier 関数であり、sp<sup>3</sup> 混成軌道を考えられ、結合軌道的な分布が確認できる。この時、最局在 Wannier 関数の広がりには 1 程度で原子軌道として特徴づけが可能である。他方、図 5b には伝導帯の最局在 Wannier 関数の 1 つが図示されている。色の違い (赤色と青色) は波動関数の符号が異なることを示す。この軌道は反結合軌道がベースとなるが、図に示されるように 5 員環に

ひろがる軌道となっている。伝導帯は反結合の特徴が強い軌道であるため、本来は価電子帯の軌道以上に局在性が強く良いはずであるが、逆に複数の原子にまたがることでクラスレート内では分子軌道的な特徴を持つことが示唆される。更に詳しい解析は今後の課題である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 9 件)

J. Hirata, K. Akai, K. Kishimoto, H. Kurisu, T. Koyanagi, S. Yamamoto, "Electronic structure study on Zintl compound  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_5$  by using Wannier functions", The 12th General Meeting of ACCMS Program and Abstract, PS-24 (2017年12月17-19日, Tohoku Univ., Sendai,)

赤井光治, 岸本堅剛, 小柳剛, 山本節夫, 「Wannier 関数法を用いた熱電クラスレートに対する電子状態の検討」, 第64回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 100000000-136 (16a-P6-5, 2017年3月16日, 横浜市, パシフィコ横浜)

K. Akai, K. Kishimoto, T. Koyanagi, S. Yamamoto, "First-principles study on electronic structures and thermoelectric properties of Cs-Ge type-I clathrates" The 11th General Meeting of ACCMS Program and Abstract, Inv-33 (2016年12月19-21日, Tohoku Univ., Sendai,)

J. Hirata, K. Akai, K. Kishimoto, H. Kurisu, T. Koyanagi, S. Yamamoto, "First-principles electronic structure calculation of Zintl compound  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_5$ " The 11th General Meeting of ACCMS Program and Abstract, PS-13 (2016年12月19-21日, Tohoku Univ., Sendai,)

赤井光治, 岸本堅剛, 小柳剛, 山本節夫, 「Cs-Ge系タイプIクラスレートの電子構造計算」第13回日本熱電学会学術講演会予稿集 p. 103, (S5B3, 2016年9月6日, 新宿, 東京理科大学)

赤井光治, 岸本堅剛, 小柳剛, 山本節夫, 「4元SiクラスレートRb-Na-X-Si (X=Ga, Zn)の電子構造」, 第63回応用物理学会春季学術講演会講演概要集 p. 07-112, (21a-W323-10, 2016年3月21日, 目黒・東工大)

赤井光治, 岸本堅剛, 小柳剛, 山本節夫, 「タイプII構造クラスレート半導体K-Ba-Ga-Snの電子構造と熱電性能向上の検討」第13回日本熱電学会学術講演会予稿集 p. 73, (S5A-3, 2015年9月7-8日, 春日市九州大学)

斎藤義文, 赤井光治, 岸本堅剛, 小柳剛, 栗巢普輝, 山本節夫, 「クラスレート構造を

模した2次元格子モデルに基づく電子構造の検討」, 第13回日本熱電学会学術講演会予稿集 p. 116, (PS-37, 2015年9月7-8日, 春日市, 九州大学)

K. Akai, K. Kishimoto, T. Koyanagi, and S. Yamamoto, "First-principles study of electronic structure on PGEC Clathrates K-Ba-Ga-Sn", 34<sup>th</sup> international conf. on thermoelectrics (PA114, Int. Congress Center, Dresden, Germany, June 28th - July 2nd, 2015).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

赤井 光治 (AKAI KOJI)  
山口大学・国際総合科学部・准教授  
研究者番号: 20314825

### (2) 研究分担者

岸本 堅剛 (KISHIMOTO KENGO)  
山口大学大学院・創成科学研究科・助教  
研究者番号: 50234216

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

松浦 満 (MATSUURA MITSURU)  
山口大学名誉教授