

令和 6 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：2020～2023

課題番号：20K05133

研究課題名(和文)かご状構造を持つ熱電半導体を用いた新奇なエネルギー散逸機構の発現・制御の検討

研究課題名(英文) Study of interesting mechanism for energy dissipation in thermoelectric semiconductor with cage structure

研究代表者

赤井 光治 (Akai, Koji)

山口大学・国際総合科学部・教授

研究者番号：20314825

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：かご状構造を持つクラスレート半導体Ba-Ga-Snにおいて、ホスト格子のかごに内包されたゲストイオンの振動による電磁波放射エネルギー量を計算した。かご内で局所的なゲストイオン振動はキャリアと相互作用することで、キャリアのエネルギーを直接散逸させることが可能になる。計算で得られた、ゲストイオン振動による放射エネルギー量は $5.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ と比較的大きな値が得られた。計算は環境の温度を0Kとしているため、実際には半分以下の放射エネルギーになると考えられるが、この機構の可能性を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱電変換技術は熱の流れを電気に変えることができる。本研究で得られたエネルギー散逸効果は大規模な熱電デバイスとしてより、小規模もしくは更に微小機器の利用に可能性を持つ。常時、熱流がある環境で、電池の利用や電源に配線することが難しい、もしくはそれを維持管理するのが難しい環境が想定される。例えば、火災など頻度の低い事故でのセンサー電源が考えられる。そのような環境で利用できる熱電素子のための熱電半導体の開発につながる。しかし、実用化には、更に大きなエネルギー放射量が必要である。今後の研究として、Baより質量の軽いNaやKに興味を持たれる。

研究成果の概要(英文)：Clathrate semiconductor Ba-Ga-Sn has a host cage structure, and every cage is enclosing a guest atom Ba. This Ba atom is an ionic state and vibrates with large amplitude un-harmonically. We calculated amount of radiation energy by the ionic vibration. The ionic vibration interacts with carriers, and then the energy of carriers are dissipated by this emission. In this research, we obtained that the radiation energy from the unit surface area is $5.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ by this mechanism, and it is relatively large. In the calculation we set $T=0 \text{ K}$ at the environment. Thus it is guessed that the more exact calculation will be obtained the same order value. Thus it is shown that the mechanism is prospective. We want to try further study to this work.

研究分野：電子物性

キーワード：熱電変換 クラスレート半導体 電子構造計算

1. 研究開始当初の背景

熱電変換技術は捨てられている熱からエネルギーを回収する技術として、興味が持たれている。しかし、太陽電池などに比べエネルギー変換効率の点でおとることが課題であり、熱電変換素子に用いる高性能な熱電半導体の開発が求められている。そのような熱電半導体の性能は性能指数 $Z = S^2 / \rho \kappa$ で与えられ (S : 熱電能で熱起電力の大きさを表す, ρ : 電気伝導率, κ : 熱伝導率)、 Z が大きいほど熱電性能が高い。高効率な熱電半導体には熱電能 S および電気伝導率 ρ が大きく、熱伝導率 κ が小さいことが求められる。しかし、これらの量を独立に制御することは難しく、一般的に電気伝導率の大きな物質は熱伝導率も大きい。この時、電気を伝えるのはキャリアであるが、熱伝導にはキャリアとフォノンの2種類の寄与がある。フォノンは電荷を持たないため、フォノンの伝導で起電力は生じない。熱電発電においてフォノンの伝導は無駄なエネルギーの流れでしかない。このため、「熱伝導においてフォノン伝導の寄与を如何に低減するか」に対する開発が行われてきた。このフォノン伝導が起こるのは格子系内の温度勾配に起因する。もし、格子系に温度勾配を生じないよう電子系(キャリア)のみ冷却できれば、フォノン伝導にとらわれず熱電材料の設計が可能になる。

物質は格子系と電子系で構成されている。しかし、室温程度以上の温度では物質の比熱は格子振動の寄与が支配的であり、電子の寄与は無視できるほど小さい。半導体や絶縁体ではキャリア数が原子数に比べ圧倒的に少ないためであり、金属では Fermi 縮退により熱的に励起できる電子数が強く制限されているためである。電子系のみを冷却できれば、物質全体で見れば小さな熱浴を冷やすだけで済む。冷却力が弱い機構でも十分な可能性を持つ。

本研究ではクラスレート半導体に注目した。ホスト格子がゲストイオンを内包するカゴ状分子構造を持ち、それらが3次元的に積み上がった結晶構造である。カゴを構成するホスト原子は Si などの IV 族の元素で構成され、強固な共有結合により高いキャリア伝導を実現する。カゴに内包される Ba や K などゲスト原子は最外殻の電子がホスト格子に移り正イオンに、フレーム側のホスト原子は電子を受け取り負イオンになっている。このイオンがホスト格子のカゴ内で局在的なイオン振動を行なっている。

熱伝導に寄与するのは、主にクラスレート半導体ではホスト格子を伝導する音響フォノンである。このホスト格子の振動と局在的なゲストイオンの振動は相互作用するため、通常なら、これらの温度は同じ温度になろうとする。しかし、例えばタイプ I 構造のクラスレート半導体では、このホスト格子振動とゲストイオン振動とのアンチクロッシングによるエネルギー幅は 1meV 程度と小さい。一方で、この系は、このゲストイオン振動との相互作用により、ホスト格子振動による熱伝導は大きく低減されている。この理由は、ゲストイオン振動によるホスト格子振動のウムクラップ散乱が大きな原因であることが指摘されており、エネルギー緩和よりむしろ、運動量緩和の影響が強いとされる。

他方、我々はこれまでの研究からキャリア伝導がホスト原子間のみならず、ゲスト原子軌道も大きく寄与することを見出してきた。このため、ゲストイオンはキャリア伝導とイオン振動の両方に関わる役割を持ち、これらが直接相互作用している。

2. 研究の目的

本研究の目的は、「電子系と直接相互作用するゲストイオンの振動を利用し冷却が可能か」を明らかにすることである。そのために、「ゲストイオン振動でどの程度電磁波が放射されるのか」を調べた。ゲストイオンはテラヘルツ (THz) 程度の振動数を持つ。特に、オフセンタ振動を行うクラスレート半導体では大きな疑似的な双極子による強い熱放射が期待される。ちなみに、ゲストイオンの振動には、カゴの中心にイオンの安定位置が1つだけの「オンセンタ」と、安定位置がカゴの中心から少しずれて複数ある「オフセンタ」の2種類がある。オフセンタでは複数の安定位置の間をイオンが移動し、振幅が大きくなる。このため、オフセンタでのイオン振動を行うクラスレート半導体に注目した。

3. 研究の方法

本研究で対象とするクラスレート半導体には、キャリア濃度を p 型から n 型まで幅広く制御可能であること、ゲストイオンがオフセンタ振動を行う物質であること、の条件からタイプ I 構造を持つ $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ をターゲットとした。また、タイプ I 構造では 12 面体と 14 面体の2種類の分子カゴを持っているが、オフセンタ振動は 14 面体に内包されるゲストイオンでのみ生じる。このため、ゲストイオン振動による電磁波放射は 14 面体に内包されるゲストイオンを扱った。なお、単位格子内に 8 個のゲスト原子があり、14 面体に内包される原子が 6 個、12 面体に内包される原子が 2 個である。

ゲストイオン振動による電磁波放射については、古典論による Larmor の公式を用いた。ゲストイオン振動をダイナミクスはゲストイオンがカゴに閉じ込めているポテンシャルにより決ま

る。このポテンシャルは、第一原理計算の手法により、イオン変位に対するエネルギー変化から求めた。この計算には密度汎関数法に基づく WIEN2k コードを用いた。交換・相関ポテンシャルは GGA による PBE96 を用いた。Ba-Ga-Sn の結晶構造については、X 線構造解析からゲストイオン振動とホスト格子間の相互作用は 1meV 程度との報告があり、今回は無視した。また、Larmor の公式は荷電粒子が加速度運動している場合にその運動に応じて放出される電磁波のエネルギーを示す。今回は、ゲストイオンの運動変化を計算する代わりに、多数のゲストイオン振動を Canonical 平均により統計的に扱った。古典的には、非調和項も含めて扱ったが、量子効果に対する影響は、調和項のみに近似して、見積もることとした。

4. 研究成果

14 面体は 12 面体の上下に 6 角形の面をはめ込んだ、縦に潰れた楕円体的な形状をしている。このため、潰れた方向を z 軸、それに垂直な方向を x 軸と y 軸にとった。この時、x 軸と y 軸方向には変位に対し非調和項を含む 6 次関数で、z 方向には調和項のみの 2 次関数で上手くゲストイオンのポテンシャルを再現できた。これらのポテンシャルを用いて計算した、ゲストイオン 1 つあたりの平均電磁波放射量は室温において、表 1 の結果が得られた。

表 1. 各ポテンシャルの放射エネルギー

方向	近似関数	放射エネルギー [W]
x	六次関数	1.55×10^{-24}
y	六次関数	1.45×10^{-24}
z	二次関数	1.44×10^{-24}

表 1 の結果非調和で振幅の大きい xy 面方向での振動による電磁波放射と調和的な振動をする z 方向の電磁波の放射量に違いが無いことがわかる。エネルギー放射量が 1×10^{-24} W と小さいが、実際にはデバイスの表面全体から電磁波が放出されるので、 1cm^2 あたりの電磁波放出量を見積もる。クラスレート半導体の内部からは、電磁波が誘電遮蔽されるため放出されない。このため、Ba-Ga-Sn クラスレート半導体の誘電率から表面が平坦として、表面から電磁波の侵入長内にあるゲストイオン数を見積もると $n = 5.5 \times 10^{18}$ 個/ cm^2 となった。これから、単位表面から放出される電磁波エネルギー量は $P_s = 5.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ が得られた。IoT デバイスなどでは、マイクロワットは利用の可能性がある範囲である。今回の計算では、クラスレート半導体から電磁波が放出するのみで、吸収する効果は無視している。つまり、環境の温度が 0K の想定である。実際には、環境とクラスレート半導体の温度はもっと小さいため、実効的な電磁波放出量は半分程度以下となる。それでもマイクロワット程度のエネルギー放出が可能である。

上記の計算では、古典的な取り扱いのため、量子効果についても、検討を行った。古典的な取り扱いによる Larmor の公式では、電磁波放射は粒子の加速度で決まる。このため、ポテンシャルの非線形性があまり関係せず、粒子の質量で決まってしまう可能性が考えられる。一方、量子効果が現れると、エネルギーが離散的になるため、質量が大きいとエネルギー量子の値が大きくなり、振動が抑制されることになる。この系で量子効果が現れるかどうか、確認のための計算を行った。

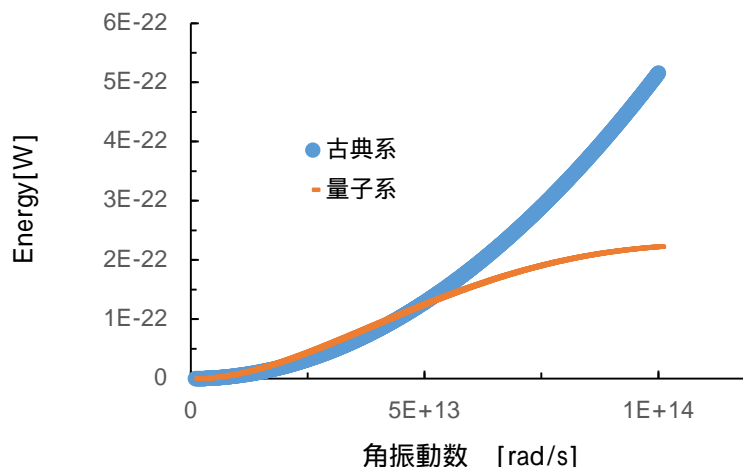


図 1. 放射エネルギーの角振動数特性

図 1 は放射エネルギーに対する量子効果を入れた場合と古典論による比較を示す。角振動数が

大きくなるにつれエネルギー量子が大きくなるため、量子効果が顕著になる。この系では角振動数が 5×10^{13} rad/s 付近を境にそれより角振動数が大きい領域で量子効果が顕著になることがわかる。Ba-Ga-Sn のゲストイオン振動の角振動数は 5×10^{12} rad/s 程度である結果を得ており、量子効果が顕著に現れる角振動数より 1 桁小さい。このため、この系では古典的な取り扱いで十分であることがわかった。

本研究により、ゲストイオン振動による電子系の冷却の可能性はあることはわかった。しかし、エネルギー放射量は 1 平方センチ当たり $1 \mu\text{W}$ 程度と決して大きい値では無い。更に大きくすることが期待される結果である。1 つの方法はもっと質量の小さいゲスト原子にすることである。Na や K がゲストサイトに入ることが知られており、これらに対する検討が今後の課題となる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 津田幸亮, 赤井光治, 栗巢普輝, 小柳剛, 岸本堅剛, 山本節夫
2. 発表標題 Type I クラスレート半導体Ba-Ga-Sn のラットリングによる熱放射に対する非調和振動効果
3. 学会等名 第19回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 日比野 達彦, 今村 友哉, 赤井 光治, 岸本 堅剛, 栗巢普輝, 山本 節夫
2. 発表標題 VR 機器を用いた熱電半導体の電荷密度分布の観察
3. 学会等名 第19回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 津田幸亮, 赤井光治, 栗巢普輝, 小柳剛, 岸本堅剛, 福田遼太, 山本節夫
2. 発表標題 Type クラスレート半導体Ba-Ga-Snのラットリングによる熱放射の検討
3. 学会等名 第18回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	岸本 堅剛 (Kishimoto Kengo) (50234216)	山口大学・大学院創成科学研究科・助教 (15501)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	小柳 剛 (Koyanagi Tsuyoshi) (90178385)	山口大学・大学院創成科学研究科・教授 (15501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関