

第一原理計算を用いた熱電特性のキャリア濃度依存性の解析

Analysis of Carrier Density Dependence of Thermoelectric Properties

by First-Principles Calculations

東大理¹, Max Planck 固体研² °桂 ゆかり¹, 高木 英典^{1,2}

Univ. of Tokyo¹, Max Planck Inst. for Solid State Research², °Yukari Katsura¹, Hidenori Takagi²

E-mail: katsura@qmat.phys.s.u-tokyo.ac.jp

熱電特性の大きなキャリア濃度依存性は熱電材料の研究を複雑にしている一因である。だが、熱電特性の解析に、結晶構造から得られる情報として第一原理計算を含めることで、研究の俯瞰が容易になる可能性がある。

そこで本研究では、WIEN2k[1]を用いた FLAPW 法による第一原理計算と、BoltzTraP[2]を利用した熱電特性の計算により、さまざまな熱電変換材料について、無次元性能指数 ZT のキャリア濃度依存性の解析を試みた。

第一原理計算から得られる輸送分布関数 $\Xi(\varepsilon)$ と Fermi-Dirac 分布関数 $\left(-\frac{\partial f_{\mu}}{\partial \varepsilon}\right)$ を用い、

$$\mathbf{X}_n = \int (\varepsilon - \mu)^n \Xi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_{\mu}}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon$$

と定義すると、電流と熱流に対する Boltzmann 輸送方程式の解として、電気伝導率 $\sigma = e^2 \mathbf{X}_0$, 電子群速度 $\mathbf{v} = e k_B \mathbf{X}_1$, Seebeck 係数 $\mathbf{S} = -\sigma^{-1} \mathbf{v}$, 電子熱伝導率 $\kappa_{el} = k_B^2 T \mathbf{X}_2 - T \mathbf{v} \mathbf{S}$ が得られる。さらに、電子緩和時間 τ_{el} を定数と近似し、各テンソルの対角項の平均をとると、 S , (σ/τ_{el}) , (κ_{el}/τ_{el}) をキャリアドープ量 n , 温度 T の関数として得ることができる。これらを用いて、 ZT を未知変数 τ_{el} とフォノン熱伝導率 κ_{ph} を含む関数として、

$$ZT_{\text{mat}}(n, T) = \frac{S^2(\sigma/\tau_{el})T}{(\kappa_{el}/\tau_{el}) + (\kappa_{ph}/\tau_{el})}$$

と表した。 $\kappa_{ph} \rightarrow 0$ における ZT_{mat} の最大値を

$$ZT_{el}(n, T) = \frac{S^2(\sigma/\tau_{el})T}{(\kappa_{el}/\tau_{el})}$$

とした。この値は電子構造のみに依存する。

ZT_{el} は Wiedemann-Franz 則を仮定すると S^2/L ($L \sim 2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{K}^{-2}$) と書け、 S の大きな低 n 領域ほど高い ZT_{el} が期待される。ただし低 n 領域では $\kappa_{ph} \gg \kappa_{el}$ であるため $ZT_{\text{mat}} \ll ZT_{el}$ となってしまう。これより、高 n まで高い ZT_{el} を保つことが高 ZT_{mat} 実現のためのひとつの方法といえる。

2次元三角格子や1次元構造の遷移金属化合物など、バンド端における体積当たりの状態密度の勾配が大きな物質では、高 n まで高い ZT_{el} が予測された。ただし、バンドギャップ E_g を超える熱励起が無視できない場合 ($E_g < 10 k_B T$)、 ZT_{el} は L の増大と S の打ち消しによって、特に低 n 領域において劇的に低下した。

続いて、熱電特性の実測値 1 点 ($S_{\text{exp}}, \sigma_{\text{exp}}, \kappa_{\text{exp}}, T$) を用いた解析を試みた。 S_{exp} から実験に対応する n を求め、粒界や欠陥の効果を含む電子散乱時間を $\tau_{\text{eff}}^{-1} = \tau_{el}^{-1} + \Sigma \tau_{\text{ext}}^{-1}$ と仮定して、未知変数 $\tau_{\text{eff}} = \sigma_{\text{exp}} / (\sigma / \tau_{el})_{\text{calc}}$, $\kappa_{ph} = \kappa_{\text{exp}} - \tau_{\text{eff}} (\kappa_{el} / \tau_{el})_{\text{calc}}$ を求めて $ZT_{\text{mat}}(n)$ を評価した。その結果、多くの熱電材料では $n \sim 10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ において ZT_{mat} のピークを迎えた。また、 ZT_{el} がそれほど高くなくとも、低い κ_{ph} と長い τ_{eff} によって高い ZT_{mat} を示す、 Bi_2Te_3 などの一群の物質の存在が示唆された。※本研究は科研費 MEXT/JSPS (23760647) の助成を受けたものである。

[1] P. Blaha et al., *WIEN2k User's guide*, Vienna Univ. of Technology, Austria (2001). [2] G.K.H. Madsen et al., *Comp. Phys. Comm.* **175** (2006) 67-71.