

第一原理計算による TlInSe_2 , TlInS_2 の電子状態解析 First-principles study of incommensurate phase in TlInSe_2 and TlInS_2

○石川真人^{1*}, 中山隆史¹, 脇田和樹² ナジム.マメドフ³

(千葉大学理学部¹, 千葉工業大学工学部², アゼルバイジャン科学アカデミー³)

○M.Ishikawa^{1*}, T.Nakayama¹, K. Wakita² and N. Mamedov³

(Chiba University¹, Chiba Institute of Technology², Azerbaijan National Academy of Sciences³)

*e-mail : masatoi4854@gmail.com

【背景・目的】Tl系化合物半導体である TlInSe_2 と TlInS_2 はTl原子の配置に起因する低次元の結晶構造を示す。近年の研究により TlInSe_2 が $10^6 \mu\text{V/K}$ の巨大ゼーベック係数(ZT)を示すことが報告され、高効率熱電変換材料として期待されている。ZTの増大の要因としては、結晶構造が410K以上ではNormalな結晶構造(N相)から、410 K 以下ではTl原子が1次元方向に周期性を持つIncommensurate相(IC相)への構造相転移によると考えられている[1-4]。しかしN相とIC相の結晶構造の違いがどのようにして電気特性へ影響するかは不明である。そこで我々は数値計算を用いて電子状態の結果からN相、IC相の比較検討を行った。

【方法】数値計算は密度汎関数法に基づいた第1原理計算を使用した[5]。計算で用いた TlInSe_2 の結晶は、面心立方格子の結晶構造のc軸方向に InSe_2 とTl原子が1次元的に平行に配置している(14/mcm)。N相では、16原子(Tl=4, In=4, Se=8)をユニットセルの1aとしてC軸方向に4倍に拡張した64原子の構造を用いた。次にIC相では初期にTl原子をC軸の垂直方向に2a周期、4a周期に配置し、計算で原子間力を緩和させ最適な位置から原子配置の周期性の妥当性を検討した。計算結果からN相、IC相のそれぞれの全エネルギー比較、バンド構造、状態密度(DOS)について検討を行った。

【結果】Fig.1にN相(a)とIC相(b)のバンド構造と状態密度(DOS)の結果を示す。N相での伝道帯下端では Γ 点付近で分散が確認出来る。このバンドはTl原子のp軌道で構成されており、C軸(Z方向)に水平である。この軌道によって光学異方性が発生することが分かった。これに対しIC相ではTl原子の周期的な配置によって伝道帯下端の分散は平坦化し、状態密度は上昇してZTが増大する。この理由によって TlInSe_2 はn型の熱電素子の可能性を示すことが分かった。次に TlInS_2 ではTlが2次元的に配置するIC相を示し、同様な解析結果からIC相では価電子帯のバンドが平坦化して状態密度が増大することが分かった。この結果は、 TlInS_2 はp型の熱電素子の可能性を示唆する。

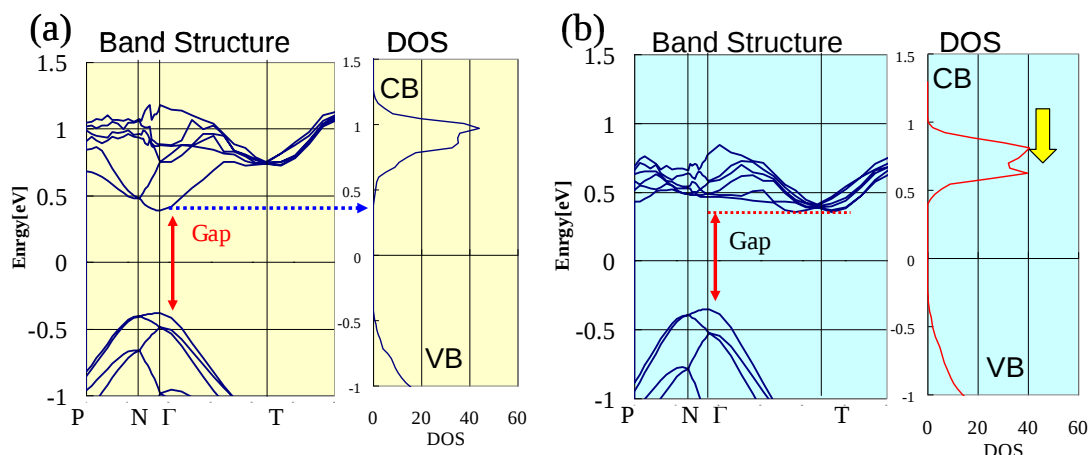


Fig 1: Band structure and density of states in TlInSe_2 . (a) Normal (b) Incommensurate

References

- [1] N. Mamedov et al, Thin Solid Films **499**, 275 (2006). [2] K. Mimura et al, e- J. Surf. Sci. Nanotech. **9**, 273 (2011). [3] S. Hosokawa et al, Photon Factory Activity Report No.31, 2013 (2014). [4] N. Mamedov et al, Phys.Status.Solidi **B 252**, No.6 1248 (2015) [5] Y. Tomita et al, Org. Electro. **13**, 1487 (2012).