

遷移金属硫化物 ZnCr_2S_4 の熱電物性と OpenMX & BoltzTraP による電子輸送計算

Thermoelectric properties of transition metal sulfides ZnCr_2S_4 and electron transport calculation using OpenMX and BoltzTraP



○(DC)宮田 全展¹, 尾崎 泰助², 豊田 文紫³, 小矢野 幹夫¹

(1.北陸先端大, 2.東大物性研, 3.石川県工業試験場)

°(DC)Masanobu Miyata¹, Taisuke Ozaki², Takeshi Toyoda³, Mikio Koyano¹

(1. JAIST, 2. ISSP, 3. IRII)

E-mail: s1540016@jaist.ac.jp

近年, 計算科学の発展から第一原理計算を用いたスクリーニングによる新奇熱電材料の探索が行われ始めている. しかし, 電子状態が計算されているのは化学量論組成のみであったり, 構造緩和されていないものも多く, 有望な材料を見落す可能性がある. 我々は, 希少元素 Te を含まない環境調和型熱電材料の創製を目指し, 構造緩和を行った化学量論組成およびその置換系について合計 785 種類の硫化物の電子状態を計算し, 遷移金属硫化物 ZnCr_2S_4 を候補材料として絞り込んだ.

本研究では, ZnCr_2S_4 および Zn サイトを Ga で置換した $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.50, 0.75$) の試料の熱電物性を実験と計算の両面から明らかにすることを試みた.

計算では第一原理電子状態計算ソフトウェアパッケージ OpenMX を用いた. 交換相関ポテンシャルは GGA-PBE を用いスピンの軌道相互作用を考慮した. 構造緩和しないで計算された ZnCr_2S_4 の電子状態は金属的である.

Figure 1 に構造緩和した $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.50$) の電子状態密度を示す. $x = 0$ の化学ポテンシャル μ は禁制帯中に位置し, 真性半導体的である. $x = 0.50$ では μ は伝導帯中に位置し金属的である.

実験では, 化学量論比の出発原料を石英管に真空封入し, 加熱・反応させ, その後 2 回にわたり粉碎+コールドプレス+アニールの工程を行うことでほぼ単相の多結晶体 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.50, 0.75$) の試料を得た. 母体の ZnCr_2S_4 は 2 端子電気抵抗測定から抵抗値は数 $\text{M}\Omega$ 程度で絶縁体的である. 得られた $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.50, 0.75$) 試料について $400^\circ\text{C} \cdot 300\text{MPa}$ でホットプレスを行い, 測定用のペレット試料を得た. オザワ科学社製 RZ2001i を用い, $50 - 400^\circ\text{C}$ における昇温過程の電気伝導率 σ (4 端子法), 熱電能 S の温度依存性を測定した.

Figure 2 に $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.50, 0.75$) の σ の温度依存性を示す. σ は温度上昇に伴い増大する半導体的振る舞いを示し, x の増大に伴い絶対値が増大する. 2 回の測定でヒステリシスが見られることから, 高温で硫黄の欠陥が生じている可能性が考えられる.

Figure 3 に $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.50, 0.75$) の S の温度依存性を示す. S は $T = 50^\circ\text{C}$ で比較的大きな負の値を示し n 型である. x の増大に伴い S の絶対値は減少する.

これら σ, S の絶対値の増減は, x の増大に伴い電子ドープが生じ, キャリア密度が増加したことと対応する.

我々は OpenMX と BoltzTraP をつなぐインターフェイスプログラムを独自に開発し, 両ソフトウェアを用いた低計算コスト・高精度な電子輸送計算を実現した. 当日は, $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の詳細な電子輸送特性についても報告する.

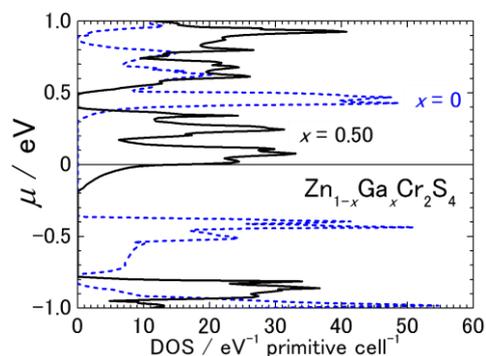


Fig. 1 Density of states for $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.50$).

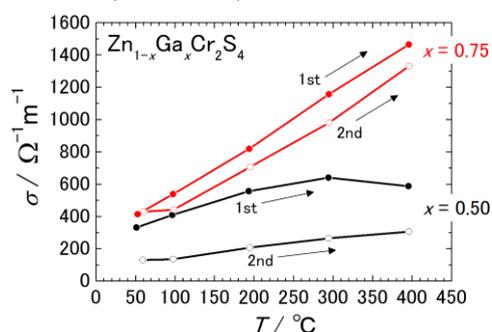


Fig. 2 Temperature dependence of electrical conductivity σ for $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.50, 0.75$).

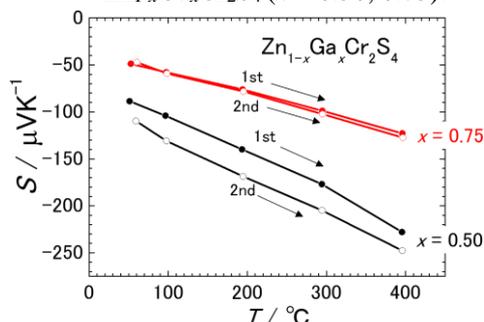


Fig. 3 Temperature dependence of thermopower S for $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.50, 0.75$).