

構造安定性を考慮した第一原理計算による新規熱電材料の探索

Exploration of novel thermoelectric materials using first-principles calculation considering structural stability

北陸先端大¹, 東大物性研², [○]宮田 全展¹, 尾崎 泰助², 小矢野 幹夫¹

JAIST¹, ISSP², [○]Masanobu Miyata¹, Taisuke Ozaki², Mikio Koyano¹

E-mail: m-miyata@jaist.ac.jp

近年、計算科学の発展に伴い第一原理計算を用いた新規熱電材料の創製の研究が精力的に行われている。しかし、計算から候補として提案された熱電材料は実験での合成が困難であるものが多い。我々は Crystallography Open Database[1]を利用し数万種類の cif データの中から各サイトの占有率が 1 でかつ Te などの希少元素をホスト原子に含まない物質を選定した。そのうえで構造安定性を考慮した第一原理計算を用いて元素置換ができる可能性の高いリン化物 NiSi_3P_4 をモデル物質として選定した。母体及び Si サイトを Ge 等で置換した NiSi_3P_4 は p 型の熱電材料であることが知られている。[2]

本研究では NiSi_3P_4 の各サイトを元素置換した構造のトータルエネルギーを第一原理計算より求め、元素置換が可能かどうかを考察した。ソフトウェアは OpenMX を使い、結晶構造は準ニュートン法を用いて構造最適化した。Figure 1 に NiSi_3P_4 の $2 \times 2 \times 2$ の supercell $\text{Ni}_8\text{Si}_{24}\text{P}_{32}$ について P サイトを異種元素 M で 1 つ置換した $\text{Ni}_8\text{Si}_{24}\text{P}_{31}\text{M}$ における構造安定性の指標 $U_{\text{stability}}$ を示す。 $U_{\text{stability}}$ は以下の式によって定義した。

$$U_{\text{stability}} = \{U_{\text{Ni}_8\text{Si}_{24}\text{P}_{31}\text{M}} - (U_{\text{Ni}_8\text{Si}_{24}\text{P}_{31}} + U_{\text{M}})\}k_{\text{B}}^{-1}$$

$U_{\text{Ni}_8\text{Si}_{24}\text{P}_{31}\text{M}}$ は置換後の構造 $\text{Ni}_8\text{Si}_{24}\text{P}_{31}\text{M}$ のトータルエネルギー、 $U_{\text{Ni}_8\text{Si}_{24}\text{P}_{31}}$ は P サイトが一つ空孔の構造 $\text{Ni}_8\text{Si}_{24}\text{P}_{31}$ のトータルエネルギー、 U_{M} は置換元素 M の原子 1 個のトータルエネルギー、 k_{B} はボルツマン定数である。 $U_{\text{stability}}$ の値が負であれば平衡状態で安定であることを示している。 P サイトを Al, Si, S, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, Se, Zr, Sb で置換した構造は安定であり、他の置換系についても $U_{\text{stability}}$ は 1000 K 以下なので、quench 等の非平衡状態での合成法を用いれば元素置換が可能であることを示唆している。

Figure 2 に母体及び Ni, Si, P サイトをそれぞれ Cu, Ga, S で 1 つ置換した系 $\text{Ni}_7\text{CuSi}_{24}\text{P}_{32}$, $\text{Ni}_8\text{Si}_{23}\text{GaP}_{32}$, $\text{Ni}_8\text{Si}_{24}\text{P}_{31}\text{S}$ の電子状態密度(DOS)を示す。母体の化学ポテンシャル μ (矢印)は禁制帯の中央に位置し、半導体または絶縁体的である。置換系物質の μ はいずれもバンド端までシフトしており、元素置換によって μ が制御可能であることを示している。 $\text{Ni}_7\text{CuSi}_{24}\text{P}_{32}$, $\text{Ni}_8\text{Si}_{24}\text{P}_{31}\text{S}$ の μ は伝導帯中に位置し n 型であり、 $\text{Ni}_8\text{Si}_{23}\text{GaP}_{32}$ の μ は価電子帯中に位置し p 型である。

[1] <http://www.crystallography.net/cod/index.php>

[2] Andrew F. May *et al.*, Journal of Applied Physics **113**, 103707 (2013).

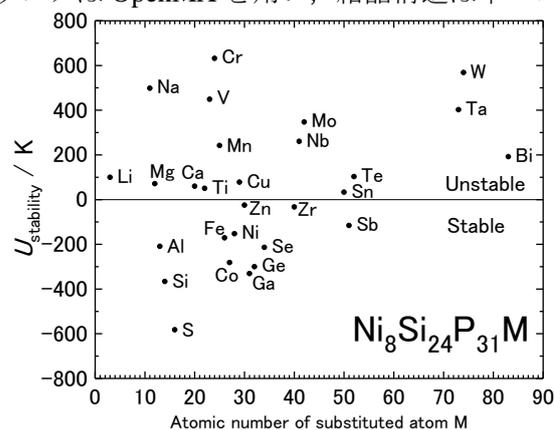


Fig. 1 $U_{\text{stability}}$ of substitution system $\text{Ni}_8\text{Si}_{24}\text{P}_{31}\text{M}$

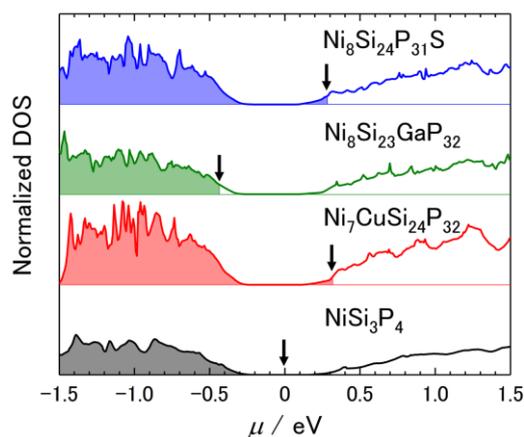


Fig. 2 Density of states of NiSi_3P_4 , $\text{Ni}_7\text{CuSi}_{24}\text{P}_{32}$, $\text{Ni}_8\text{Si}_{23}\text{GaP}_{32}$, and $\text{Ni}_8\text{Si}_{24}\text{P}_{31}\text{S}$