

Ni-P の混成軌道を持つ $\text{NiSi}_{3-x}\text{Ga}_x\text{P}_4$ の電子構造と高出力因子

Electronic structure and high power factor of

$\text{NiSi}_{3-x}\text{Ga}_x\text{P}_4$ with hybridized orbitals of Ni-P

北陸先端大, °宮田 全展, 福嶋 匠, 小矢野 幹夫

JAIST, °Masanobu Miyata, Takumi Fukushima and Mikio Koyano

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

我々は実験と第一原理計算を用いたマテリアルデザインにより, リンPを主成分とした環境調和型の新規リン化物熱電材料の探索を行っている. 前回, 我々は実験から, 3d 遷移金属リン化物 NiSi_3P_4 が Ni サイトを Ga 置換することで高い出力因子を示すことを報告した.[1]

本研究では, 実験と理論の両面から $\text{NiSi}_{3-x}\text{Ga}_x\text{P}_4$ の電子構造および高出力因子の起源を明らかにすることを目的として, 第一原理計算による実験結果の詳細な解析を行った. 電子バンド・状態密度 (DOS) およびバンドアンフォールドの計算には OpenMX を用いた.

Figure 1 に Ni サイトを Ga で置換した $\text{NiSi}_{2.875}\text{Ga}_{0.125}\text{P}_4$ の DOS, 構成元素の部分状態密度 (PDOS) を示す. 化学ポテンシャル μ は $T=300\text{ K}$ のものである. μ は価電子帯中に位置し, 金属的であり, 実験結果を再現する. μ 近傍では Ni, P の PDOS が支配的であり, 大きさも同程度あることから軌道混成の可能性が考えられる. さらに詳細な電子構造を明らかにするために, 構成元素 Ni, P についてバンドアンフォールド法を用いて分散関係を計算した.

Figure 2 に $\text{NiSi}_{2.875}\text{Ga}_{0.125}\text{P}_4$ における, Ni-3d, P-3p 軌道の電子バンドを示す. μ 近傍における Ni-3d, P-3p 軌道の電子バンドはほぼ重なることから, 両軌道は混成していると考えられる. 矢印で示すような縮退した比較的フラットなバンドが生じており, 高い出力因子の起源であると考えられる.

実験で得られたホール係数とゼーベック係数の関係から見積もった $\text{NiSi}_{3-x}\text{Ga}_x\text{P}_4$ ($x=0.125, 0.25$) のキャリアの有効質量は, 自由電子の 4-5 倍と大きく, 計算結果と定性的に一致する.

[1] 宮田 全展, 小矢野 幹夫, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 12a-D221-9.

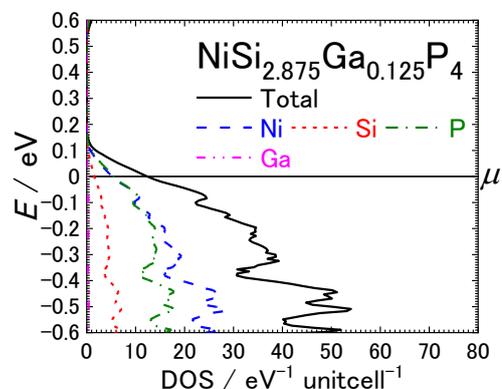


Fig. 1. Density of states and partial density of states for $\text{NiSi}_{2.875}\text{Ga}_{0.125}\text{P}_4$.

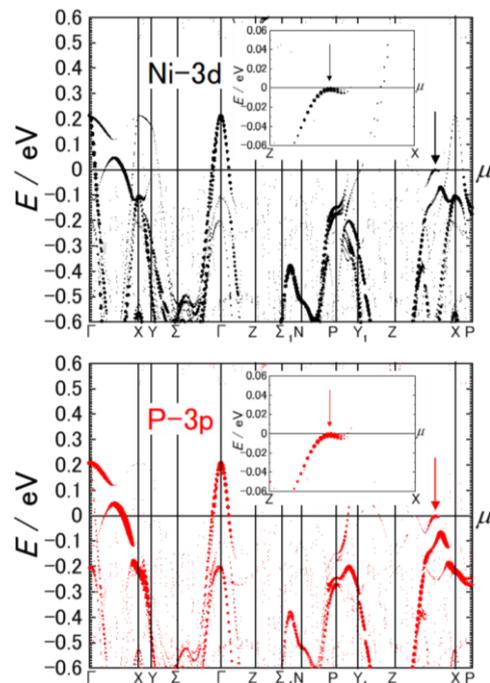


Fig. 2. Decomposed E - k relation of $\text{NiSi}_{2.875}\text{Ga}_{0.125}\text{P}_4$ for Ni-3d and P-3p.