

先端研究施設共用イノベーション創出事業【産業戦略利用】  
『みんなのスパコン』TSUBAME によるペタスケールへの飛翔  
利用報告書 平成20年度新規利用拡大採択課題 i08nb

環境調和型熱電半導体の材料設計  
Material design for environment-friendly thermoelectric semiconductors

加藤彰彦  
Akihiko Kato

FDK 株式会社  
FDK Corporation  
<http://www.fdk.co.jp>

環境調和型熱電半導体である  $\text{Mg}_2\text{Si}$  結晶中の格子欠陥生成について、密度汎関数理論による第一原理計算を行った。帯電状態の自然欠陥の形成エネルギーを評価することによって、結晶作製時の化学組成条件がいかなる場合であっても(Mg 過剰または Si 過剰)、強固な n 型電気伝導の源が正に帯電した格子間に位置する Mg であることを明らかにした。更に TSUBAME システム利用により、p 型化が困難であるとされる  $\text{Mg}_2\text{Si}$  中において Li はアクセプターとして作用することを示し、Si 過剰作製条件において Li 固溶限界範囲内で p 型が実現することを明らかにした。

We have carried out the first-principles studies of native and impurity point defects formation in  $\text{Mg}_2\text{Si}$  by density functional theory. Evaluating the formation energies of various charged point defects, we show n-type electric conductivity of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  is derived from positive defect of Mg at interstitial site, whether  $\text{Mg}_2\text{Si}$  crystal grows under Si-rich or Mg-rich stoichiometric condition. Moreover we obtained the result that negatively charged Li at Mg-site have low formation energy and acts as an acceptor impurity in  $\text{Mg}_2\text{Si}$  and we have elucidated Li-doped  $\text{Mg}_2\text{Si}$  which is fabricated under Si-rich condition reveals p-type electric conductivity by means of TSUBAME system.

**Keywords:** 熱電半導体、欠陥密度、キャリア予測、密度汎関数法、

## 背景と目的

地球温暖化が問題となっている現在、より効率的なエネルギーの利用が考えられている。その中で熱電変換素子を用いて排熱から発電することによるエネルギー回収技術が注目されている。熱電変換素子は、物質中の温度差に比例して起電力が生じるゼーベック効果を応用したデバイスであり、そのような物質は熱電変換材料と呼ばれ、n 型、p 型半導体熱電変換材料の対によって素子は形成されている。

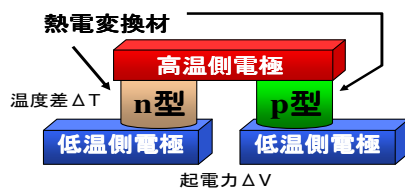


図1

熱電変換素子は、温度差があれば発電できることから、その実用化が強く望まれているが、未だ本格的な

利用に至っていない。その原因の一つとして、既存の熱電変換材料は、Pb-Te, Bi-Sb, Co-Sb 系といった、毒性の強い元素や枯渇が懸念される元素から形成されていることが挙げられる。

このような背景の中、我々は  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (珪化マグネシウム) の検討を行っている。 $\text{Mg}_2\text{Si}$  は高い熱電変換能を有するばかりでなく、無毒で資源豊富な元素から形成される物質であるため、代表的な環境調和型熱電変換材料といえる。ところが、通常の  $\text{Mg}_2\text{Si}$  は n 型半導体であり、p 型化が極めて困難であることが知られており、熱電変換素子への応用の障害となっている。

本プロジェクトでは、TSUBAME システムを用いて p 型  $\text{Mg}_2\text{Si}$  を実現する添加元素を提案する。近年、発展が著しい第一原理計算を応用し、結晶格子中の欠陥の形成エネルギーを評価することにより、欠陥形成が電気伝導におけるキャリア生成にどのように寄与するか

を明らかにする。これにより p 型化を実現させる効果的なアクセプターとして作用する添加物を探索することができ、Mg サイトに置換固溶した Li によって Mg<sub>2</sub>Si の p 型化が実現できることを明らかにした。

## 概要

96 個の原子からなる結晶セル中に点欠陥導入したモデルの形成エネルギー(完全結晶中に欠陥ができるために必要なエネルギー)を評価する。

$q$  に帯電した欠陥  $\alpha$  の形成エネルギー  $E_F(\alpha, q)$  は、

$$E_F(\alpha, q) = E_{tot}(\alpha, q) - n_{Mg} \mu_{Mg} - n_{Si} \mu_{Si} + q \varepsilon_F \quad (1)$$

で表される。ここで、 $E_{tot}$  は第一原理計算で求められる全エネルギーである。 $n_{Mg}$ ,  $n_{Si}$  は完全結晶に対しての原子数の過不足分である。 $\mu_{Mg}$ ,  $\mu_{Si}$ ,  $\varepsilon_F$  は、それぞれ Mg、Si、電子の化学ポテンシャルであり、結晶作製条件を反映した量である。欠陥密度  $\rho_{\alpha, q}$  は

$$\rho_{\alpha, q} = N_{\alpha, q} \exp(-E_F(\alpha, q)/k_B T) \quad (2)$$

で求められる( $N_{\alpha, q}$  は Mg<sub>2</sub>Si 中のサイト密度)。

ここで、 $\varepsilon_F$  は電気的中性の条件から自己無撞着に決定される。

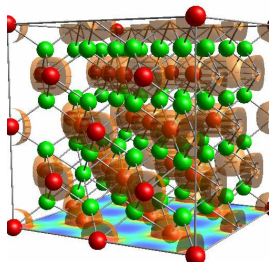


図2

アクセプターとなる欠陥は負に帯電した欠陥である。例えば Mg サイトに置換し、-1 価に帯電した欠陥,  $Li_{Mg}^{-1}$ , は



により結晶中に  $h$  (ホール) を生成する。したがって、p 型化を実現するには、小さな形成エネルギーの負に帯電した欠陥を形成する添加物を探索すればよい。本プロジェクトでは、Mg、Si、格子間の3種類の欠陥サイトにそれぞれ -4 ~ +4 に帯電した欠陥の計算を行うため、一種類の添加元素毎に 27 種類の欠陥状態

を計算する必要がある。それぞれの計算は独立しているため、多数の CPU から構築されている TSUBAME のようなシステムを効率的に活用することができる問題といえる。

## 結果および考察

### ① 並列化効果の検証

第一原理電子構造解析プログラム(自社製)の TSUBAME における並列性能を調査した結果を図3に示す。16CPUで約12倍の実行性能があり、今回の問題(基本原子数 96 個、ブリルアン域サンプル数  $2 \times 2 \times 2$ )を処理するには十分な性能であった。

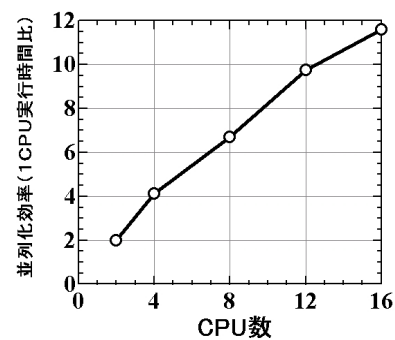


図3

### ② Mg<sub>2</sub>Si の p 型化

前述の定式化を用いて Mg<sub>2</sub>Si に p 型の電気伝導を与える添加元素および作製時の化学量論条件の探索を行った。その結果、Si 過剰条件で Li を固溶限界まで添加することで Mg<sub>2</sub>Si が p 型電気伝導を示すことがわかった。図4にキャリア密度を示す。

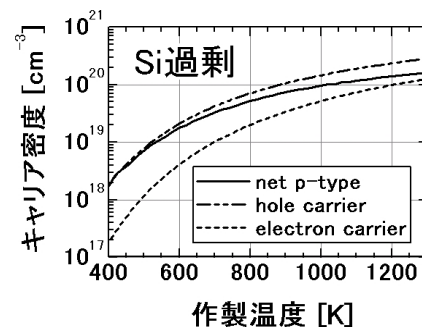


図4

正孔(hole carrier)密度が電子(electron carrier)密度を上回り、正味の電気伝導キャリアが p 型となることがわかる。実際の作製温度は 1000K 程度であるため、Li 固溶限界に近い量だけ添加することにより熱電変換半導体として好ましい  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  クラスの高いキャリア密

度が期待できることがわかった。

更に、Mg<sub>2</sub>Si 中にできる欠陥の密度の内訳を図5に示す。

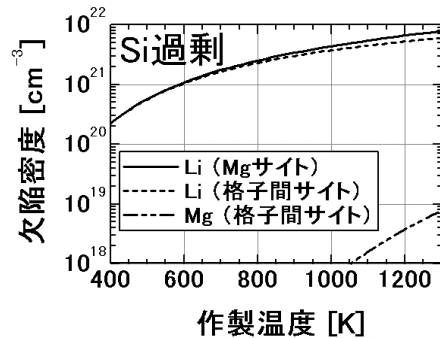


図5

無添加の Mg<sub>2</sub>Si の堅牢な n 型電気伝導の起源は、格子間サイトに Mg が侵入した欠陥がドナーとして作用することにある。Li を添加した際に出来る欠陥で、Mg サイトに置換した Li はアクセプターであり、格子間サイトに侵入した Li はドナーになる (Si サイトに置換した Li 欠陥の密度は  $10^{10}\text{cm}^{-3}@1000\text{K}$  と非常に低い)。図から、元来の n 型の起源である格子間サイト Mg 欠陥をはるかに凌駕するだけの Li が、Mg サイトに置換型欠陥を形成することで p 型化が実現していることがわかる。ただし、ドナーである格子間 Li も多くできるため、結晶全体の結果としての p 型電気伝導性は多大なキャリアの相殺の結果ともいえる。

作製時の化学量論条件において、Mg 過剰条件では Mg サイトに置換する欠陥の形成エネルギーは Si 過剰条件と比較して高くなる。すなわちアクセプターとして作用する Mg サイトの Li 欠陥密度は低くなってしまう (そのため計算上は n 型となってしまう)。p 型化のためには Si 過剰条件が望ましいこともわかった。

同様の方法により、Al, Sb 等はドナーとして作用する結果を得ており、これらは既存の実験結果と定性的に一致するため、今回の Li 添加の計算結果についても高い信頼性を有していると考えられる。

まとめ、今後の課題

本プロジェクトでは、環境調和型熱電半導体である Mg<sub>2</sub>Si について、密度汎関数法による第一原理計算によって、電気伝導キャリアの起源である結晶中の欠陥形成の解析を TSUBAME システム上で行った。

TSUBAME 上にて良好なスケーラビリティを有する範

囲で、半導体中のキャリア解析が十分可能であることが示された。

これにより、これまで p 型化が困難であるとされていた熱電半導体 Mg<sub>2</sub>Si において、Li が良好なアクセプタとして作用することを見出し、Si 過剰条件で結晶育成することにより、p 型電気伝導が実現できることを示すことが出来た。このことは、環境調和型材料による熱電発電技術の実現において重要な結果であるといえる。

今後の課題としては、n 型も含めて更に好ましい添加物および作製時の化学量論的条件を見出すことがある。一種類の添加元素による計算すべき欠陥状態の数は帯電状態の自由度まで含めると、点欠陥だけでも27種類にもなる (複合欠陥まで含めると飛躍的に多くなる) が、それぞれ独立した計算となるため、TSUBAME のような大規模システムが効果的に適用できる課題といえる。