

平成 27 年度 TSUBAME 産業利用トライアルユース 成果報告書

利用課題名 第一原理計算による熱電変換材料の特性評価  
 英文: First-principles study of thermoelectric materials

藤村 幸司、菊地 大輔、味村 裕  
 Koji Fujimura, Daisuke Kikuchi, Yu Mimura

古河電気工業株式会社  
 Furukawa Electric Co., Ltd.  
<http://www.furukawa.co.jp/>

省エネルギーのための技術として、排熱を電気エネルギーに変換できる熱電変換材料が注目されている。熱電変換材料の候補の一つとしてシリコンをベースとしたクラスレート化合物がある。本課題では、*p* 型を示す新たな Si クラスレート化合物を探索するため、第一原理計算を用いて、 $Ba_8TM_xSi_{46-x}$  (TM = Ni, Pt) の電子状態を計算した。*n* 型組成および *p* 型組成の形成エネルギーの比較より、 $Ba_8Ni_xSi_{46-x}$  に比べて  $Ba_8Pt_xSi_{46-x}$  は *p* 型特性を発現し易いことを示唆する結果を得た。この結果は実験的検討を支持している。

Much attention has been paid to thermoelectric materials which can convert waste heat to electrical energy as a technique for energy conversion. Silicon-based clathrate compound is one of the candidates of thermoelectric materials. To find a new *p*-type silicon-based clathrate, electronic structures of  $Ba_8TM_xSi_{46-x}$  (TM = Ni, Pt) were calculated by using first-principles calculations. Comparison result of the formation energies for *n*-type and *p*-type implies that  $Ba_8Pt_xSi_{46-x}$  tends to exhibit *p*-type property compared to  $Ba_8Ni_xSi_{46-x}$ . This result supports our experimental study.

Keywords: 第一原理計算、熱電変換材料、形成エネルギー、クラスレート

## 背景と目的

国内の運輸・民生・産業分野などで消費されるエネルギーの 50% 以上は未利用の熱エネルギーとして環境中に排出されている。この排熱を電気エネルギーに変換する手段として、熱電変換材料が注目されている。熱電変換材料の利点は、小型、軽量、長寿命であることが挙げられ、また、有害元素を含まないクリーンな材料が多い。しかし太陽電池などの他のクリーンエネルギーに比べて変換効率は低い。熱電変換材料が広く実用化されるためには、変換効率すなわち熱電性能の向上および、低コスト化が必要である。

熱電変換材料を構成する元素種および組成比は、その電子構造を決定し、結果的に熱電性能を特徴づける。従って電子構造を評価可能な第一原理計算は、実験的検討への指針を与え、また、試作コスト削減にも寄与できる有効な手段と言える。本課題では、第一原理計算を用いて、熱電変換材料の安定原子配置や電子構造、および、それらの結果から導出される熱電性能を評価することを目的とした。計算モデルの規模は 50 原子以上と大きく、かつ、モデル数が膨大となるため、

並列計算が可能なスパコン TSUBAME を利用して検証した。

## 概要

熱電変換材料の候補化合物の一つとして、かご状の結晶構造を有するクラスレート化合物 (図 1) が有望視されている。この特徴的な結晶構造が、電子による電気伝導は結晶のように高く、格子振動(フォノン)による熱伝導はガラスのように低い、という熱電変換材料としての理想的な特性を実現すると考えられている。これまでに最高で熱電性能指数  $ZT = 1.6$  という高い性能が報告されており[1]、クラスレート化合物は高いポテンシャルを有している。しかし高価なゲルマニウム(Ge)をベースとしていることから低コスト化が期待されている。そこで本課題では、Ge より安価なシリコン(Si)をベースとしたクラスレート化合物に注目した。

熱電変換素子は *n* 型特性を示す材料と *p* 型特性を示す材料を組み合わせる必要があり、*n* 型と *p* 型でベースとなる構成元素を揃えることが好ましい。しかし金・パラジウムを含むもの[2-4]を除くと、Si クラスレート化合物

はいずれも  $n$  型特性しか発現できていない。そこで本課題では、 $p$  型を示す新たな Si クラスレート化合物の探索を目的として、組成  $Ba_8TM_xSi_{46-x}$  ( $TM = Ni$  or  $Pt$ ) を解析対象とした。本報告では第一原理計算を用いて、 $Ba_8TM_xSi_{46-x}$  ( $TM = Ni$  or  $Pt$ ) の  $n$  型および  $p$  型のエネルギー安定性を評価した結果について述べる[5]。

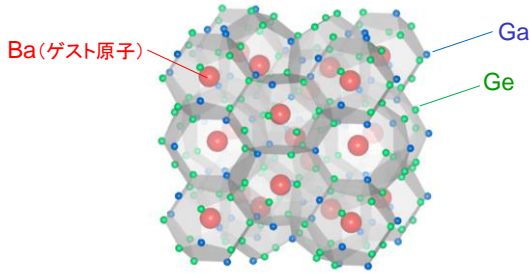


図 1 クラスレート化合物  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  のユニットセル

### 計算方法

本研究では密度汎関数理論に基づく、平面波基底および擬ポテンシャルを用いた第一原理計算コード Quantum Espresso を使用した[6]。交換相関汎関数には一般化密度勾配近似を用いた。計算モデルには 54 原子から構成される type-I クラスレート化合物のユニットセルを採用した。平面波のカットオフエネルギーは 500 eV、 $k$  点メッシュ数は  $4 \times 4 \times 4$  に設定した。本研究では全原子の位置および格子定数を最適化した上で、全電子エネルギーを評価した。最適化過程においては、全ての原子に働く力が  $10^{-3}$  Ry/a.u. 以下になった時点で収束と判定した。

### 結果および考察

本解析を行うにあたり、まず、スパコン TSUBAME における第一原理計算の並列化効率を検証した。計算対象はクラスレート化合物  $Ba_8Ga_{16}Si_{30}$  の電子状態計算とした。計算ノード数は 1, 2, 4, 8, 16 とし、1 ノードあたりに用いるコア数を 8 とした。図 2 に計算ノード数と、1 ノードの場合を基準とした計算速度の関係を示す。Quantum Espresso では複数の  $k$  点を異なるグループに分割することで並列化効率を改善でき、このグループ数を「npool」で指定する。図 2 では計算ノード数に応じて npool を最適化した計算速度を示している。4 ノードの場合 77%と

高い並列化効率を得た。ノード数を増やすと並列化効率は下がるものの、16 ノードでも効率 50% 以上と実用的に使えるレベルであることを確認できた。

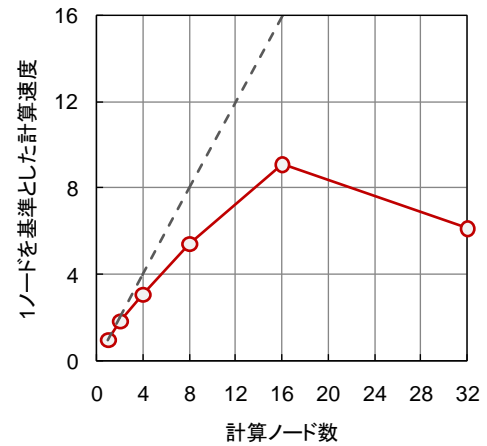


図 2 計算ノード数と計算速度の関係。

破線は並列化効率 100%を意味する。

次に、 $Ba_8TM_xSi_{46-x}$  ( $TM = Ni$  or  $Pt$ ) の計算について述べる。Zintl 則に基づくと、これらの化合物のユニットセルあたりのキャリア数  $N_c$  は  $16 - 4x$  と見積もられる。従って  $N_c = 0$  となる組成  $x = 4$  が化学量論組成に相当し、 $x < 4$  の領域は  $n$  型、 $x > 4$  の領域は  $p$  型の特性を示すことが期待される。

TM と Si は、かごを構成する合計 46 箇所のホストサイト 6c, 16i, 24k に位置する[4,7]。本解析では開始モデルとして Si 原子が全てのホストサイトを占有した  $Ba_8Si_{46}$  を採用した。そして Si を 1 個ずつ TM に置換していく。この過程における置換サイト候補は多数存在するが、置換サイトの異なる全ての原子配置パターンのエネルギーを網羅的に計算し、最もエネルギーが小さくなる置換サイトを選択した。その結果、 $TM = Ni, Pt$  とともに、 $x$  が 1 から 6 においては TM が優先的に 6c サイトを占有する。そして  $x = 7$  においては 6c サイトが全て占有されているため、その次に 16i サイトを置換することが分かった。この占有率の傾向は、 $Ba_8Ni_{1.8}Si_{44.2}$ ,  $Ba_8Pt_{2.7}Si_{43.3}$  [7],  $Ba_8Pt_xSi_{46-x}$  ( $2.8 \leq x \leq 4.9$ ) [4] の X 線回折データと一致している。

図 1 に  $Ba_8TM_xSi_{46-x}$  の形成エネルギーの計算結果を示す。形成エネルギーは、クラスレート化合物の全エネルギーと、構成元素単体の全エネルギーの総和との

差によって導出した。Ni, Pt ともに、 $p$  型領域 ( $x > 4$ ) は  $n$  型領域 ( $x < 4$ ) よりエネルギー的に安定となった。しかし、Ni と Pt は明らかに異なる傾向を示している。つまり  $p$  型領域において、Ni の場合の形成エネルギーはほぼ一定であるのに対し、Pt の場合、Pt の量が増えるにつれて形成エネルギーが減少していく。この結果は、 $Ba_8Ni_xSi_{46-x}$  に比べて  $Ba_8Pt_xSi_{46-x}$  が  $p$  型特性を発現し易いことを示唆している。弊社では実験的にも Pt を含んだ Si クラスレート化合物で  $p$  型特性を示す結果が得られており、上記計算結果の妥当性を実証できた[5]。

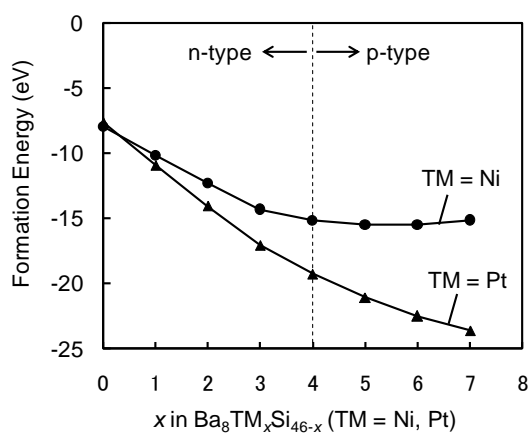


図3  $Ba_8TM_xSi_{46-x}$  (TM = Ni, Pt) の形成エネルギー

#### まとめ、今後の課題

本トライアルユースを通じ、クラスレート化合物における様々な原子配置パターンに対する第一原理計算を行い、その中からエネルギー的に安定な原子配置を決定できた。また、その第一原理計算結果を用い、ボルツマン輸送方程式に基づいてゼーベック係数などの熱電性能を算出できた。さらに、構成元素の種類を変えた場合の、熱電性能や  $n$  型/ $p$  型組成安定性への影響を評価できた。本報告では特に、 $Ba_8TM_xSi_{46-x}$  (TM = Ni or Pt) について  $n$  型/ $p$  型組成安定性を評価した結果について詳述した。以上より、クラスレート化合物のようなモデルサイズが大きく、かつ、原子配置パターンが膨大に存在する系の電子構造解析に対しては、スパコンの利用によってその検証時間を大幅に効率化できることを実証できた。

熱電変換材料の解析に関わる今後の課題としては、モデルサイズが挙げられる。本課題では54原子で構成

される type-I クラスレートを扱った。しかし構成元素によっては、ユニットセルが100原子を超えるクラスレート構造になることも報告されている。また、1%以下の添加元素の影響を検証するにはユニットセルを拡大したスーパーセルでの計算が要求される。こういった大規模計算を効率的に進めるため、今後もスパコンを継続的に活用していきたい。

#### 参考文献

- [1] A. Saramat et al., J. Appl. Phys. 99, 023708 (2006).
- [2] U. Aydemir et al., Phys. Rev. B 84, 195137 (2011).
- [3] C. Candolfi et al., J. Appl. Phys. 111, 043706 (2012).
- [4] N. Melnychenko-Koblyuk et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77, 54 (2008).
- [5] D. Kikuchi et al., J. Electron. Mater. 45, 1836 (2016).
- [6] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R.M. Wentzcovitch, J. Phys. Condens. Matter 21, 395502 (2009).
- [7] G. Cordier and P. Woll, J. Less Common Met. 169, 291 (1991).