電子状態計算を用いた未開拓物質群の熱電変換機能の開拓

¹物質・材料研究機構,機能性材料研究拠点 ²物質・材料研究機構,統合型材料開発・情報基盤部門 ³物質・材料研究機構,国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 大久保勇男^{1,2,3}

Development of Thermoelectric Properties in Unexplored Materials using Electronic Structure Calculations Isao Ohkubo^{1,2,3}

 ¹Research Center for Functional Materials, National Institute of Materials Science (NIMS)
²Center for Materials Research by Information Integration, National Institute of Materials Science (NIMS)
³International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute of Materials Science (NIMS)

「未開拓物質群」の一つである層状金属窒化物の熱電変換機能の予測を、密度汎関数法を 用いた第一原理計算とBoltzmann 方程式を用いて行った。特に、種々の層状構造が報告 されている化学式がAMN₂(Aはsもしくはpブロック金属イオン,Mは遷移金属イオン) で示される層状金属窒化物に着目した。層状構造に由来する電子状態の異方性を強く反映 した、異常な熱電輸送特性の異方性を示す物質が存在し、その起源である電子状態を明ら かにした。また、Boltzmann 方程式を用いた熱電輸送係数計算における、第一原理計算で 用いる交換・相関汎関数 / ポテンシャル依存についても詳細に考察した。

Predictions of electronic structures and thermoelectric transport coefficient in undeveloped layered complex metal nitrides were carried out using density functional theory and Boltzmann theory calculations. Among the undeveloped layered complex nitrides, we focus on a group of AMN_2 (A and M are s-, p-block metal ions and transition metal ions, respectively.) -type layered complex metal nitrides. Several AMN_2 compounds show anomalous anisotropic thermoelectric transport properties due to the anisotropic electronic and crystal structures. In this study, origins of anomalous anisotropic thermoelectric transport coefficient was investigated.

1. はじめに

層状酸化物は、高い超伝導転移温度を示す銅酸化物超伝導体や Na_xCoO₂等の高性能熱 電変換物質を含んだ機能性物質群の一つである。酸化物は多様な化学結合と電子状態を形 成することから、すべての物性を発現する物性の宝庫である。このため、酸化物の合成や 物性とその理解は、他の物質群に比べて著しく進んでいる。このような状況下で、本研究 では、新たな物性の発現と可能性を追求するために「未開拓物質群」である「層状窒化物」に 着目している。特に、AMN₂(Aはsおよびpブロック金属イオン,Mは遷移金属イオン) で記述される層状窒化物は、これまで我々が行った第一原理計算により、さまざまな物性 を発現する機能性物質群である可能性が予測されている¹⁻⁴⁾。SrTiN₂等のd⁰電子系 KCoO₂型AMN₂では、非常に強い2次元的な電子状態と異方性の大きな電子輸送特性が 予想されており、フェルミレベル付近の等エネルギー面が、2次元性の強い電子状態を示 す結果が得られている。この2次元性の強い電子状態により、熱電変換物質である3次元 ペロブスカイト酸化物・SrTiO₃を超える高い熱電変換性能が予測されている^{1,3)}。また、 デラフォッサイト型結晶構造のCuNbN₂とCuTaN₂は、価電子帯上端がCu 3d 軌道とN 2p 軌道の混成軌道で構成されていることから、p型半導体である可能性が示唆されてい る⁴⁾。

a-NaFeO₂型結晶構造のSrZrN₂とSrHfN₂は、層状構造にも関わらず異方性の無い熱 電輸送特性が予測された^{2,3)}。一方、同じa-NaFeO₂型結晶構造のNaNbN₂とNaTaN₂では、 SrZrN₂とSrHfN₂とは異なり、熱電輸送特性の弱い異方性が計算結果として得られている ⁵⁾。この研究では、d⁰電子系 a-NaFeO₂型結晶構造のAMN₂における熱電輸送特性の異常 な異方性の起源の解明を研究の目的とした。また、Boltzmann 方程式を用いた熱電輸送係 数計算における、第一原理計算を用いた電子状態計算の交換・相関汎関数 / ポテンシャル の影響についても、詳細な考察を行った。

2. 計算手法

電子状態は WIEN2k コード⁵⁾を使用し、比較的バンドギャップ値(Eg)の再現に優れた TB-mBJ 交換・相関ポテンシャル^{6.7)}と、最も一般的な交換・相関汎関数である GGA-PBE を用いて計算した。この電子状態の計算結果を使い、Boltzmann 方程式を用いた電子輸 送係数計算コード BoltzTraP⁸⁾を用いて、緩和時間近似と Rigid band 近似 ⁹⁻¹⁰⁾の条件下で 電気伝導度(σ/τ)、Seebeck 係数(S)、電子の熱伝導率(κ_e/τ)を計算した。

3. 結果と考察

3-1 α-NaFeO₂型AMN₂における熱電輸送係数の 異常な異方性の起源¹¹⁾

a-NaFeO₂型AMN₂は、c軸方向にAサイト金属イ オン層とMサイト金属イオン層が交互にスタックし た層状構造を有する(図1)。リチウムイオン電池の電 極材料であるLiCoO₂や、酸化物熱電変換物質である NaCoO₂が類似の結晶構造であることから、a-NaFeO₂型層状物質は重要度の高い物質群であると言 える。この結晶構造を示す d^0 電子系AMN₂として Sr²⁺Zr⁴⁺N₂¹²⁾, Sr²⁺Hf⁴⁺N₂¹²⁾, Na¹⁺Nb⁵⁺N₂¹³⁾, Na¹⁺Ta⁵⁺N₂¹⁴⁾が報告されている。他のAMN₂層状窒 化物同様、合成と結晶構造のみの報告された、物性が 未解明な「未開拓物質」である。これまでに、この4つ



図1 a-NaFeO2型AMN2(A=Sr or Na, M=Zr, Hf, Nb, Ta)の結晶構造。

の d⁰ 電子系 α-NaFeO₂型 AMN₂の電 子状態と熱電輸送特性計算を報告して きた²⁻⁴⁾。これらのAMN₂は、比較対 象物質である d⁰ 電子系ペロブスカイ ト型酸化物熱電変換物質である Sr²⁺Ti⁴⁺O₃やK¹⁺Ta⁵⁺O₃と比較して、 大きな値の Seebeck 係数が計算結果 で得られている。SrZrN2とSrHfN2は、 層状結晶構造であるにも関わらず、層 面内方向と垂直方向(c軸方向)の熱電 輸送係数にほとんど差のない、等方的 な熱電輸送特性が得られた(図2(a)) $^{2-3)}$ 。一方、NaNbN $_2$ とNaTaN $_2$ では、 SrZrN₂やSrHfN₂と同じ結晶構造であ るにも関わらず、層面内方向の熱電輸 送係数が垂直方向(c軸方向)に比べて わずかに大きい、熱電輸送係数の弱い 異方性が示された(図2(b))^{4,11)}。構成 元素の違いによる電子状態の変化が、 熱電輸送係数の異方性に表れている。

SrZrN₂とNaTaN₂のバンド構造を図 3に示す。共に伝導帯の下端はF点に、 価電子帯の上端は Γ 点に存在する半導 体で、電子状態としては3次元的な電 子状態であると言える。伝導帯の下端 は、主にZr4d軌道もしくはTa5d軌 道が支配的であり、価電子帯上端は、 N2p軌道で主に構成されている。この ため、d⁰電子系ペロブスカイト型酸化 物SrTiO₃とKTaO₃に類似する電子状 態であり、実験的にもn型半導体であ るSrTiO₃とKTaO₃同様、着目してい る4つのd⁰電子系 α -NaFeO₂型AMN₂ は、n型半導体に成りやすいと考えら れる。



図2 SrZrN₂, SrHfN₂, NaNbN₂, NaTaN₂の面内方向と 垂直方向の電気伝導率と Seebeck 係数の比(σ_{xx}/σ_{zz} , S_{xx}/S_{zz})。CBM は伝導帯下端。図中の矢印は、 電力因子が最大になる化学ポテンシャルの位置を 示す。



図4は、SrZrN₂とNaTaN₂の伝導帯下端のバンドを構成するそれぞれの電子軌道の寄 与を縦軸にプロットしたものである。電気伝導を担う伝導帯の下端のF点に着目すると、 SrZrN₂では、バンドに最も寄与している電子軌道は、Zr dz²軌道である。しかし、2番目 に寄与の大きい電子軌道は、ZrN₂層間に存在するSr(Aサイト)のdx²-y²+dxy軌道であり、 寄与率も無視できない程に大きい。これは、ZrN₂層間に、c軸方向にSr層を介した比較 的強い相互作用が存在することを意味しており、図3(a)のSrZrN₂の3次元的な電子状態 と一致した結果となっている。SrHfN2もSrZrN2と類似した計算結果となっている。

一方、NaTaN₂の場合、SrZrN₂同様、伝導帯下端(F点)を構成するバンドに最も寄与が 高い電子軌道は、Ta dz²軌道である(図 4 (b))。図 4 (b)に示すように、SrZrN₂とは異なり F点においてAサイトに存在するNaの電子軌道の寄与が無い(計算結果の寄与率の値は 「ゼロ」であった。)。つまり、Na イオンを介したTaN₂層間のc軸方向の相互作用が弱い ことを意味しており、TaN₂層間の相互作用がNa層で分断されていると言える。このこ とは図 4 (b)のNaTaN₂のバンド構造でも見て取ることができ、価電子帯上端、もしくは 伝導帯下端を構成するバンドの Γ -Z方向(c軸方向に対応する)が、フラットバンドに近い 形状をしていることから、c軸方向の層間の相互作用が比較的弱いことが理解できる。こ のため、NaTaN₂はSrZrN₂とは異なり、TaN₂層間のNa層の存在が電子状態の弱い 2次 元性を生み、弱い異方性のある熱電輸送係数が計算結果として得られたと考えられる。 NaNbN₂の場合も、NaTaN₂と同様の結論が得られている。d⁰電子系 *a*-NaFeO₂型層状物 質においては、その構成元素によって、電子状態の次元性が変化することが明らかになっ た。



図 4 SrZrN₂, NaTaN₂の伝導帯下端のバンドの各電子軌道の寄与。(a) SrZrN₂, (b) NaTaN₂。SrZrN₂・ NaTaN₂ 共に F 点が伝導帯下端。

3-2 熱電輸送係数の計算おける交換・相関汎関数/ポテンシャルの影響¹²⁾

第一原理計算で得られる電子状態を用いて、Boltzmann 方程式から熱電輸送係数を計算 する手法は、現在、非常に多くの研究者が利用し、一般化している。第一原理計算で計算 された電子状態を用いることから、その計算結果の影響が熱電輸送係数の値にそのまま反 映される^{8,9)}。第一原理計算には、得られる計算結果の精度や計算負荷に応じて種々の手 法が存在することから、計算で得られる熱電輸送係数の値も、第一原理計算の手法により 当然異なった値となる。ここでは、最も一般的な第一原理計算である、密度汎関数法 (Density Functional Theory : DFT)を用いた電子状態計算における、交換・相関汎関数 / 交換・相関ポテンシャルの違いによる熱電輸送係数計算の影響について報告する。Kohn-Sham 方程式において、交換・相関汎関数 / ポテンシャルは、電子のスピンと電子相関に 由来する効果を記述している項で、計算結果に非常に大きな影響を与える。特に、過小評 価されるバンドギャップの値を改善するために、現在、数多くの交換・相関汎関数 / 交換・ 相関ポテンシャルが開発されている。本研究では、交 換・相関汎関数 / ポテンシャルとして、最も一般的 な GGA-PBE (Generalized Gradient Approximation-Perdew-Burke-Ernzerhof functional)交換・相関汎関数 ^{16,17)}と、過小評価されるバンドギャップの再現が改善 された meta GGA の一つである TB-mBJ (Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential)交換ポテンシャル 6,7)を用いて、種々の実験結果と第一原理計算が報 告されている既知物質である d⁰ 電子系ペロブスカイ ト型酸化物 SrTiO₃ と KTaO₃ の電子状態と熱電輸送係 数を計算し、計算結果を詳細に比較した。

GGA-PBEとTB-mBJを用いて計算したSrTiO₃と KTaO₃のバンド分散を図5に示す。最も一般的な交換・ 相関汎関数である GGA-PBE を用いた計算では、 SrTiO₃のバンドギャップ(Eg)は1.88 eVで、実験値 である 3.2 eV に比べて著しく過小評価されているこ とがわかる。KTaO3も同様で、実験値のEgが3.64 eV であるの対し、GGA-PBE の Eg は 2.22 eV である。 一方、TB-mBJのEgの計算結果は、SrTiO₃ は2.75 eV で、KTaO3 は3.6 eV であった。 Ő (states eV GGA-PBEに比べて、著しく改善されている ことがわかる。図5に示すようにGGA-PBE **L**_____ と TB-mBJ の電子状態の計算結果の違いは、 バンドギャップだけではない。各バンドの曲 σ/τ (Ω^{-1} cm⁻¹ s⁻¹) 率も変化している。バンドの曲率の変化は、 電子の有効質量の変化に対応するので、電子 cm⁻¹ K⁻¹ s⁻¹) 輸送係数計算にも影響が出る。GGA-PBE と K_{e}/τ TB-mBJ の電子状態から、電子輸送係数を計 Ś 算した結果を図6に示す。電子状態計算の結 果である状態密度(Density of states, DOS)と $\underset{(\mu V \ K^{-1})}{S}$ キャリア濃度(n)は、GGA-PBEとTB-mBJ との差異がはっきりと確認でき、TB-mBJ は $\frac{S^2 \sigma/\tau}{(\Omega \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-2} \text{ s}^{-1})}$ GGA-PBE より大きな値を示している。状態 密度、キャリア濃度、有効質量の GGA-PBE と TB-mBI の差異は、図5のバンド分散図 から読み取れる傾向と矛盾なく一致してい 図6 る。電子輸送係数である電気伝導度 (σ/τ) 、 電子の熱伝導度(κ_e/τ)、Seebeck 係数(S)に は、はっきりとした差は見られないが、ごく わずか異なっている。TB-mBJ の電気伝導率 (σ/τ) 、電子の熱伝導率 (κ_e/τ) も、若干



 GGA-PBEとTB-mBJで計算したSrTiO₃ (STO), KTaO₃(KTO)の熱電輸送係数。図 は伝導帯下端(CBM)付近を示している。
(a) (b)状態密度(DOS), (b) (h)キャリア 濃度(n), (c) (i) 電気伝導率(σ/τ), (d) (j) 電子の熱伝導率(κ_e/τ), (e) (k) Seebeck係 数(s), (f) (1) 電力因子(S2σ/τ)。

GGA-PBE より大きい。電気伝導度はキ ャリア濃度に比例するため、これは、同 一化学ポテンシャルでのキャリア濃度 $(\boxtimes 6(b)(h))や状態密度(\boxtimes 6(a)(g))が、$ GGA-PBE より TB-mBJ の方が大きい影 響が反映されていると考えられる。一方、 図から判断が難しいが、Seebeck 係数の 絶対値もTB-mBIの方が僅かにGGA-PBEより大きな値となっている。 Seebeck 係数は、キャリア濃度に反比例 し、有効質量に比例して大きな値となる。 図5のバンド分散図で、伝導帯下端の有 効質量 me* (Γ -X 方向)は、SrTiO₃ では 3.51 (GGA-PBE), 4.59 (TB-mBJ), KTaO₃ で は 0.971 (GGA-PBE)、1.17 (TB-mBJ)である。Seebeck 係数は有効 質量に比例するため、GGA-PBEと



図7 GGA-PBEとTB-mBJで計算したSrTiO₃, KTaO₃ のSeebeck係数と温度依存。図中のnの値はキ ャリア濃度(f.u.⁻¹)。Ref. 18-20は単結晶試料の 実験値。

TB-mBJのバンド構造の変化が反映された結果が表れていると考えられる。この差は、バンド端付近で極大値を示す電力因子(パワーファクター, S2σ/τ)で顕著となり、TB-mBJで計算された電力因子は GGA-PBE より目で見て明らかに大きい。

ここでは、緩和時間(τ)は一定として取り扱っているため、電気伝導度(σ/τ)、電子の 熱伝導率(κ_e/τ)、電力因子(S² σ/τ)の実験結果との直接比較は難しいが、Seebeck 係数は 緩和時間に対して独立であるため、実験結果との比較が可能である。図7に、GGA-PBE と TB-mBJ で計算した Seebeck 係数と実験報告値を示す。熱電輸送係数の温度依存は、 各キャリア濃度の化学ポテンシャルの温度依存を考慮してプロットしている¹⁾。また、参 照した実験結果は、単結晶の測定結果である¹⁸⁻²⁰⁾。Seebeck 係数の絶対値は、実験値に GGA-PBE、TB-mBJ 共に過小評価される傾向にあることがわかる。一方、同一キャリア濃 度において、GGA-PBE と TB-mBJ の計算結果の差は小さい。このような第一原理計算で 得られた Seebeck 係数の絶対値の過小評価は、SrTiO₃,²¹⁾ KTaO₃,²¹⁾ SrRuO₃,²²⁾ Zn₄Sb₃,^{23,} ²⁴⁾ スクッテルダイト^{25, 26)}等々の第一原理計算でも報告されており、同様の傾向であるこ とがわかった。この実験結果との不一致は、今後解決すべき課題の一つである。

4. まとめ

熱電輸送特性は電子状態に起因して発生するため、電子状態の理解は、その性能向上と 制御のために必要不可欠である。第一原理計算は、その強力なツールである。本研究では、 層状金属窒化物の熱電輸送特性と電子状態の異方性について着目した。層状構造物質は、 優れた熱電輸送特性を示す物質群の一つである。異方性は層状構造物質の特徴の一つであ り、その理解と制御は機能発現や性能向上を目指す上で必要である。

第一原理計算が専門家以外の研究者にも身近な存在になった今、多くの実験研究者も利 用している。様々な利用法があるが、合成や取り扱いが困難な「未開拓物質」の予測と候補 物質のスクリーニングを目的とした利用は、その有用な利用法の一つであると考える。第 ー原理計算は、現実物質を完全に再現しているわけではないので、実験結果との不一致は、 ごく当たり前のことである。実験研究者が、予測ツールとして第一原理計算を利用する際 は、当然、その「利用方法」が重要となると考えている。今後より一層、第一原理計算等の 「インフォマティクス」の手法が、実験研究の現場に普及することが期待される。

5. 謝辞

本研究は、平成28年度日本板硝子材料工学助成会研究助成を受けて行ったものである。 同助成会に心より感謝しております。

6. 参考文献

- 1) I. Ohkubo and T. Mori, *Chem. Mater.* **26**, 2532 (2014).
- 2) I. Ohkubo and T. Mori, *Inorg.* Chem. **53**, 8979 (2014).
- 3) I. Ohkubo and T. Mori, Eur. J. Inorg. Chem. 3715 (2015).
- 4) I. Ohkubo and T. Mori, *Chem. Mater.* **27**, 7265 (2015).
- 5) P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasicka, and J. Luitz, *WIEN2k*, An Augmented *Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (TU Vienna, 2001).
- 6) F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
- 7) D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83, 195134 (2011).
- 8) G. K. H. Madsen and D. J. Singh, Comput. Phys. Commun. 175, 67 (2006).
- 9) T. J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. V. Badding, and J. O. Sofo, *Phys. Rev. B* 68, 125210 (2003).
- 10) G. K. H. Madsen, J. Am. Chem. Soc. 128, 12140 (2006).
- 11) I. Ohkubo and T. Mori, APL Mater. 4, 104808 (2016).
- 12) D. H. Gregory, M. G. Barker, P. P. Edwards, D. J. Siddons, *Inorg. Chem.* **35**, 7608 (1996)
- 13) H. Jacobs, B. Hellmann, J. Alloys Compd. 191, 51 (1993).
- 14) H. Jacobs, E. von Pinkowski, J. Less-Common Met. 146, 147 (1989).
- 15) I. Ohkubo and T. Mori, J. Phys. Soc. Jpn. 86, 074705 (2017).
- 16) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- 17) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
- 18) T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 63, 113104 (2001).
- 19) S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, and K. Koumoto, J. Appl. Phys. 97, 034106 (2005).
- 20) A. Sakai, T. Kanno, S. Yotsuhashi, H. Adachi, and Y. Tokura, Jpn. J. *Appl. Phys.* 48, 097002 (2009).
- 21) H. Usui, S. Shibata, and K. Kuroki, *Phys. Rev. B* **81**, 205121 (2010).
- 22) N. Miao, B. Xu, N. C. Bristowe, D. I. Bilc, M. J. Verstraete, and P. Ghosez, *J. Phys. Chem. C* **120**, 9112 (2016).
- 23) X. Gao, K. Uehara, D. D. Klug, J. S. Tse, and T. M. Tritt, *Phys. Rev. B* 72, 125202 (2005).
- 24) S. G. Kim, I. I. Mazin, and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 57, 6199 (1998).
- 25) D. Volja, B. Kozinsky, A. Li, D. Wee, N. Marzari, and M. Fornari, Phys. Rev. B 85, 245211

(2012).

26) J. Yang, P. Qiu, R. Liu, L. Xi, S. Zheng, W. Zhang, L. Chen, D. J. Singh, and J. Yang, *Phys.* Rev. *B* **84**, 235205 (2011).