

# 第一原理シミュレーションによる熱電変換素子のゼーベック係数予測

Estimation of Seebeck Coefficient of Thermoelectric Materials by First-Principle Simulation

山本 昌裕  
Masahiro Yamamoto

## 要 旨

熱電変換材料として広く用いられている $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ について、組成比とゼーベック係数の関係を調べるため、第一原理計算およびキャリア輸送計算により解析を行った。熱電特性はバンドの詳細な構造に依存すると予想され、スピン軌道相互作用を考慮したバンド計算を行った。その結果、TeとSeの組成比によるゼーベック係数の変化は小さいことが明らかになった。一方で、キャリア密度がゼーベック係数の温度依存性に大きく影響することが示唆され、素子製造時においてキャリア密度の制御が重要であることが示された。

## Abstract

First-principles electronic band structure calculations were used to examine the relation between the Te/Se composition ratio and the Seebeck coefficient in  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ . The spin-orbit interaction affects the band structure to a large extent; therefore, its inclusion is crucial to have a quantitative discussion on the Seebeck coefficient. We have found that the Te/Se ratio does not cause a large effect on the Seebeck coefficient. However, the carrier density influences the temperature dependence very much. It suggests that the careful control of carrier density is very important in the production process.

## 1. はじめに

地球温暖化の進行に対する危機感の高まりとともに二酸化炭素排出の少ない自然エネルギーの利用に対する関心が広がっている。化石燃料へ依存したエネルギーシステムに替え、太陽エネルギーを活用するために、太陽電池、光触媒などのデバイスが開発されている。一方、地熱、温泉水や工場廃熱など多様な熱源からエネルギーを回収する技術も注目されている。生成されたエネルギーの約60%は排熱となって消えてしまうとも言われており、効率の良いエネルギー循環システムを考えるうえで、排熱回収技術は重要である。

なかでも低温の熱源からエネルギーを回収することは難しく、これを実現する1つの方法として熱を電気に変換する熱電変換素子が挙げられる。温度差を電圧として取り出すことのできる熱電材料としてはBiTe系、PbTe系、SiGe系などが知られており、近年では原子構造に着目したスキュテルライト系やクラスレート系などが研究されている。

室温に近い低温熱源からエネルギーを回収するためには、低温領域で優れた熱電特性を示す材料が必要であるが、BiTe系やPbTe系材料がそのような特異な材料として知られている。

熱電変換素子の性能を評価するためには無次元性能指数(ZT)が用いられる。これはゼーベック係数S、電気伝導率 $\sigma$ 、熱伝導率 $\kappa$ 、温度Tとしたときに次式で表される数値である。

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa \cdots \cdots \cdots (1)$$

ZTが大きい方が性能が高く、実用化のためには1.0を超えることが必要である。熱電特性向上のためにはZTの総合的な向上が必要であり、ゼーベック係数の向上以外にも電気伝導率を向上する方向もある。また、フォノン散乱を制御して熱伝導率を小さくする試みもある。本研究では、同じ材料系において組成変化の影響を調べるため、ゼーベック係数に着目して解析を行った。ゼーベック係数はフェルミレベル近傍におけるキャリア輸送の状態が決まり、電子状態によって決定される。

ゼーベック係数をシミュレーションで求めるためには、第一原理計算によりバンド構造を求め、キャリア輸送計算を行う。与えられたキャリア密度におけるゼーベック係数の温度依存性を求めることができる[1]。

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ は比較的低温においてもゼーベック係数が大きいことが知られている。一部をSbやSeに置換することによってp型、n型半導体のどちらにでもできる。さまざまな製造法により作成されているが、焼成プロファイルなどの製造条件によって完成品の組成比は異なる。組成比の変化は電子状態の変化を通してゼーベック係数に影響を与えることが予想されるため、組成ずれに対する特性への影響度を把握しておくことは重要である。従来の研究例として $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ のバンド計算を行いゼーベック係数を求めた例などがあり[2][3]、スピン軌道相互作用による効果を示されている。しかし、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ のp型素子についての議論であり、 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ も含めた組成ずれの影響を把握するためには十分ではなかった。

本研究は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系材料における組成ずれの影響を調べるために、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ のTeサイトの一部をSeに置換した材

料においてn, p型両方のゼーベック係数を求めた。また、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ のn型素子についてもシミュレーションを行い、熱電変換素子の作成時に懸念される、製造上の組成ずれがゼーベック係数に与える影響を把握し、留意すべき項目の知見を得ることを目的とした。

本稿では、代表的なデータとしてp型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、n型 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ に加え、n型 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.33}\text{Se}_{0.66})_3$ の結果のみを示す。

## 2. 計算手法

### 2.1 第一原理計算

第一原理計算は経験的なパラメータを用いずに物質の電子状態を計算する手法であり、種々の物性を求めることができる。近年の計算機の性能向上に伴い、材料設計への応用が盛んに研究されている。本研究においてはABCAP (All electron Band structure CA Calculation Package) [4]を用いた。ABCAPはFLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) 法に基づくバンド計算プログラムであり、密度汎関数理論に基づきLDA (Local Density Approximation) により計算を行う全電子法であり、フルポテンシャル化されているので最も精度の良いバンド計算法の1つである。

#### [1] スピン軌道相互作用

本研究では、このコードにスピン軌道相互作用を計算する機能を取り入れた。スピン軌道相互作用はスピントロニクス材料や強相関材料において重要な働きをするが、特に重元素の場合無視できなくなり、BiTe系材料においてもバンド構造に影響を与える。また、素子の動作温度はたかだか数百℃程度であるのに対し、たとえば $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ のバンドギャップは0.15 eVである。バンドギャップの値やギャップ近傍の電子状態は熱電特性に敏感な影響を与えるため、精度良くバンド計算を行う必要がある。このため、本研究ではFLAPW法によるスピン軌道相互作用も考慮した第一原理計算法を採用した。

#### [2] 計算条件

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ はrhombohedralの結晶系をもつ。軸の取り方は層状構造の面内にa軸, b軸を取り、垂直方向をc軸とする。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ および $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の格子定数は文献値を用いた。k点の刻み数は逆格子空間の各軸に対してほぼ均等に割り当てられるように配慮して(18,18,4)とした。また、バンド図において注目する軸上で見やすくなるように、k点が(12,12,12)の場合も計算を行った。以下、バンド図と状態密度図についてはこちらの結果を示す。

波動関数のカットオフは $\Gamma$ 点におけるエネルギー固有値が収束することを確認し653.1 eVとし、電子密度分布のカットオフは2612 eVとした。

### [3] 構造最適化計算

本研究では、中間組成の状態を調べるために $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.33}\text{Se}_{0.66})_3$ 、 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.66}\text{Se}_{0.33})_3$ について計算を行った(バンド図などは $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.33}\text{Se}_{0.66})_3$ のみについて示す)。この格子定数は $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ と $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の線形補間値を用い、各原子の内部座標は構造最適化計算によって決定した。最適化には革新的シミュレーション研究センターのプロジェクトで作成されたPHASE<sup>(注)</sup>を用いて行った。PHASEは擬ポテンシャル法による電子状態計算を行う第一原理計算ソフトである。

### 2.2 ゼーベック係数の算出

第一原理計算により得られたバンド構造を基に、キャリアの輸送係数を算出する。輸送係数を求めるにあたっては緩和時間近似を用い、さらに緩和時間が波数やバンドの番号に依存せず一定であるという近似を用いた[5]。

一般的にSeを添加した $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ はn型半導体となる。よってキャリア電子密度がユニットセルに $1.0 \times 10^{-1} \sim 10^{-5}$ 個の5段階についてゼーベック係数を算出し温度依存性を調べた。ゼーベック係数は結晶方位によって異なるが、今回は各結晶軸方向の値の平均値を用いた。

また、一般的にLDAを用いて半導体のバンド計算を行うと、バンドギャップが小さく求まることが知られている[6]。このような場合、一般的にリジッドバンドを仮定して実験値に合うようにバンドギャップの大きさを調整するが、本研究においてもこれに従った。

## 3. $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

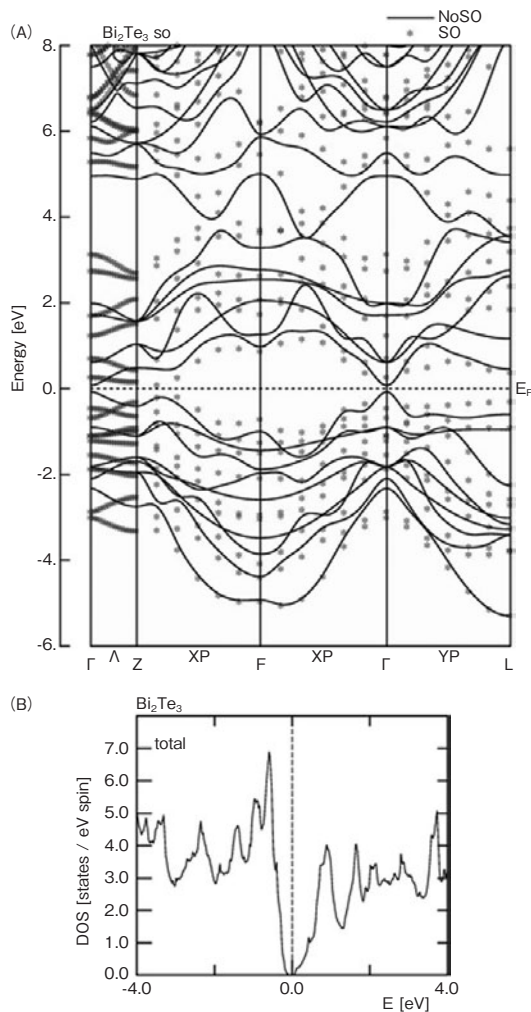
### 3.1 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ のバンド構造

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の格子定数は $a = 0.4384$  nm,  $b = 0.4384$  nm,  $c = 3.0487$  nm,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ とし、原子座標は文献を基に設定した[7]。

はじめに、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の結果を示す。第1図に、バンド図と状態密度図を示す。いずれもバンドギャップを文献値の0.15 eVに調整した後の結果である。

バンド図はスピン軌道相互作用を考慮した結果を\*印で示した。曲線はスピン軌道相互作用を考慮しないポテンシャル下で計算した結果である。両者を見比べることにより、今回導入したスピン軌道相互作用の効果がわかる。ギャップ付近の非常に複雑な構造が、スピン軌道相互作用によって縮退が解けて、平らな構造へ変化する様

(注) 文部科学省次世代IT基盤構築のための研究開発「革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発プロジェクト」で開発された第一原理計算プログラム

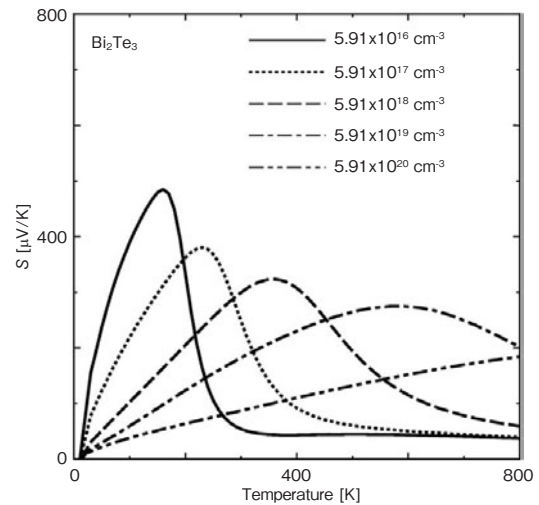


第1図  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の (A) バンド図, (B) 状態密度図  
Fig. 1 (A) Electronic band structure and (B) Density of states of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

子がわかる。これは、バンド端近傍で状態密度が急峻に立ち上がることに対応する。温度変化に対する状態数変化が大きくなることで熱電特性が良くなる。

### 3.2 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ のゼーベック係数

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ のゼーベック係数を求め、キャリア密度ごとの温度依存性を調べた。第2図に結果を示す。キャリア密度が高い場合は、温度による状態数変化が少なくゼーベック係数の温度依存性も小さくなる。逆にキャリア密度が低くなると、温度を上げていくと、あるピークをもって、さらに高温ではゼーベック係数が低下する。キャリア密度が小さくなるほど、このピークは低温側にシフトし、ピークでのゼーベック係数の値は大きくなる。比較的低温の400 K程度で使用することを想定すると  $5.91 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  程度のキャリア密度が好ましいと予想される。



第2図  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ のゼーベック係数温度依存性  
Fig. 2 Temperature dependence of Seebeck coefficient of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

一方、実験値の例としては、室温で  $260 \mu\text{V/K}$  ( $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , p-type) という値が報告されている[3]。ドーピング量が異なるため直接比較はできないが、今回得られたデータ点を元に内挿した計算値は  $246 \mu\text{V/K}$  となり近い値を得ている。

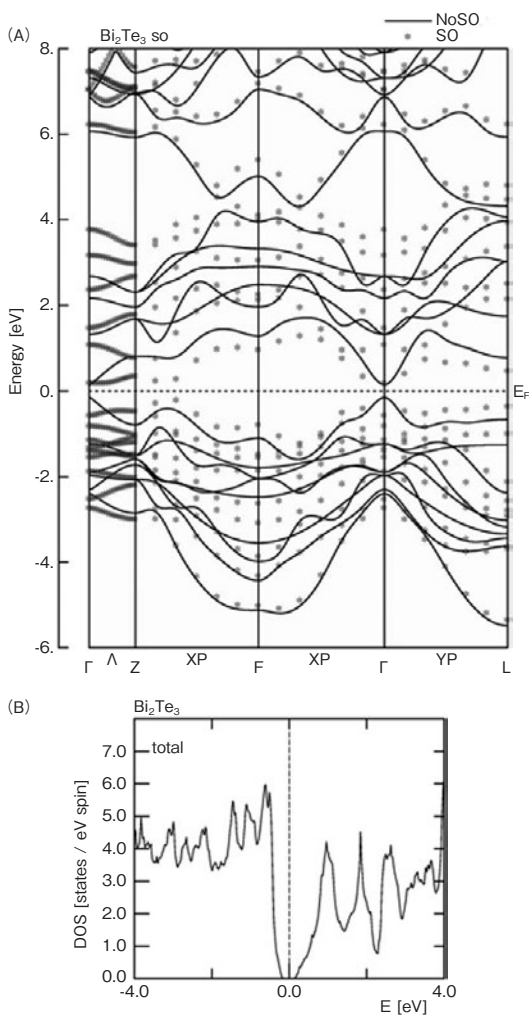
## 4. $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

### 4.1 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のバンド構造

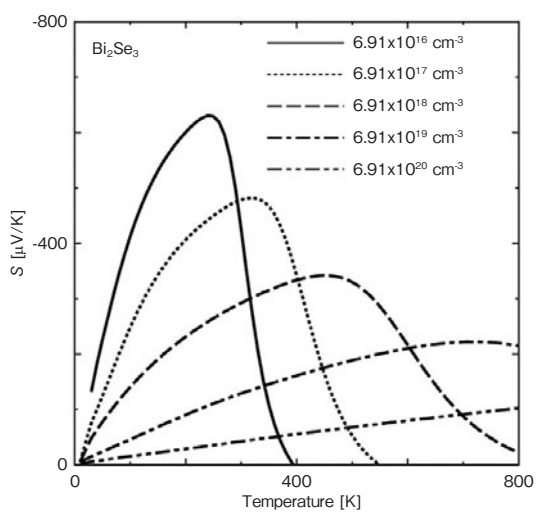
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の結果を示す。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の格子定数は  $a = 0.4180 \text{ nm}$ ,  $b = 0.4180 \text{ nm}$ ,  $c = 2.870 \text{ nm}$  とし、原子座標は文献を基に決定した[8]。第3図に、バンド図と状態密度図を示す。同様にバンドギャップを文献値の  $0.30 \text{ eV}$  に調整した後の結果である。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ と同様の形状となりバンドギャップ付近で急峻な状態密度の立ち上がりが見られる。

### 4.2 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のゼーベック係数

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ についてゼーベック係数の温度依存性を、第4図に示す。基本的な傾向は  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ と同じであるが、ゼーベック係数のピークが高温側に移動している。これは、バンドギャップが大きいことに対応している。これにより、キャリア密度が低くても高温までゼーベック係数の低下が見られない。その結果、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ と違ってキャリア密度を低くしてゼーベック係数を大きくすることが考えられる。



第3図 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>の (A) バンド図, (B) 状態密度図  
Fig. 3 (A) Electronic band structure and (B) Density of states of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>



第4図 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>のゼーベック係数温度依存性  
Fig. 4 Temperature dependence of Seebeck coefficient of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

## 5. Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.33</sub>Se<sub>0.66</sub>)<sub>3</sub>

### 5.1 Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.33</sub>Se<sub>0.66</sub>)<sub>3</sub>のバンド構造

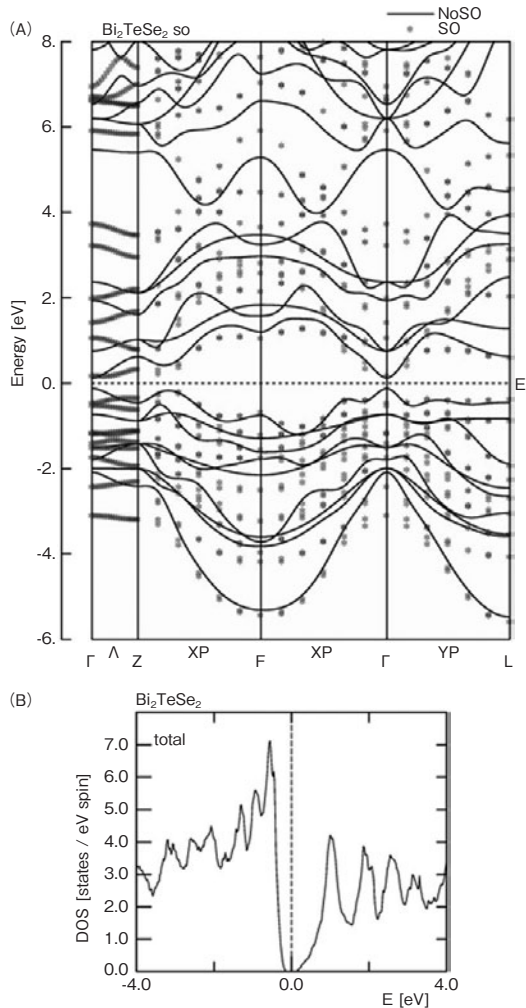
Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.33</sub>Se<sub>0.66</sub>)<sub>3</sub>の格子定数は、 $a = 0.424933$  nm,  $b = 0.424933$  nm,  $c = 2.9287$  nm,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ とした。結晶系と格子定数は保ったまま原子の内部座標を緩和計算により最適化し、第1表に示す配置を決定した。

第5図に、バンド図と状態密度図を示す。バンドギャップは0.250 eVに調整した後の結果である。

第1表 Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.33</sub>Se<sub>0.66</sub>)<sub>3</sub>の原子座標

Table 1 Internal atomic positions of Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.33</sub>Se<sub>0.66</sub>)<sub>3</sub>

元素	$r_a$	$r_b$	$r_c$
Bi	0.000000	0.000000	0.605249
Bi	0.000000	0.000000	0.394680
Se	0.000000	0.000000	0.782717
Se	0.000000	0.000000	0.207217
Te	0.000000	0.000000	0.000000



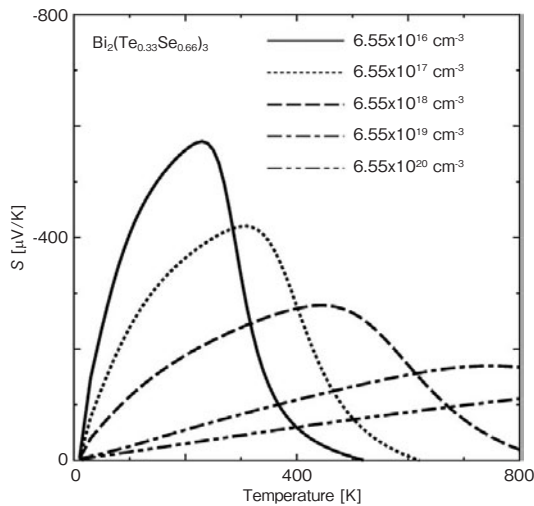
第5図 Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.33</sub>Se<sub>0.66</sub>)<sub>3</sub>の (A) バンド図, (B) 状態密度図  
Fig. 5 (A) Electronic band structure and (B) Density of states of Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.33</sub>Se<sub>0.66</sub>)<sub>3</sub>

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ と比較して、分散曲線の細かな形状には差異が認められるものの全体的なバンド構造の特徴は同じであった。BiとSeが混在することによる特別な効果はほとんど見られず、置換することによる影響は小さいことが予想される。

## 5.2 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.33}\text{Se}_{0.66})_3$ のゼーベック係数

$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.33}\text{Se}_{0.66})_3$ についてゼーベック係数の温度依存性を、第6図に示す。バンド図および状態密度図から予想されたとおり $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ と同様の結果になった。

ゼーベック係数のピーク温度は $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ に近い値となっており、バンドギャップの大きさを反映していると考えられる。



第6図  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.33}\text{Se}_{0.66})_3$ のゼーベック係数温度依存性  
Fig. 6 Temperature dependence of Seebeck coefficient of  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.33}\text{Se}_{0.66})_3$

## 6. 組成比とゼーベック係数の関係

第2図、第4図、第6図を見比べると、温度やキャリア密度にかかわらず、組成変化に対するゼーベック係数の変化が小さいことがわかる。なお、今回はデータ掲載を省略したが、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.66}\text{Se}_{0.33})_3$ ,  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{Te}_3$ についても、n, pどちらの素子として計算した結果も、すべて同じ傾向であった。これはバンド図からもわかるように、同族元素による置換であるため電子構造に与える変化が小さく電子散乱に与える影響が小さいことによると考えられる。これらのことから、製造時における組成ずれ自体に対するリスクは比較的小さいものであると予想される。一方、元素置換によりフォノン散乱の程度には差があると考えられるため、熱伝導率の変化を通じた性

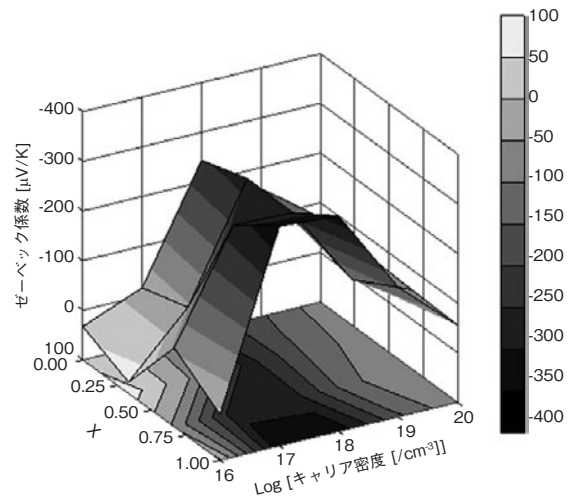
能係数の変化には注意が必要である。

第7図に、400 Kにおけるゼーベック係数の組成比とキャリア密度依存性を示す。キャリア密度の変化に対してゼーベック係数が大きく変化することがわかる。キャリア密度は製造方法や焼成温度などの条件によっても異なる。一般に $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ はn型半導体になり、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ は一般的にはp型であるが、製造条件によってはn型にもなり得る[9]。

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のキャリアの起源はSeが抜けることであると考えられている。Seは蒸気圧が高く、高温で製造をする際に蒸発して抜けやすい。このため空孔 $V_{\text{Se}}$ が形成され、ドナーとして機能すると考えられる。

一方、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ においてもTeが抜けた $V_{\text{Te}}$ が形成される。BiとTeは原子半径が近いので $\text{Bi}_{\text{Te}}$ が形成されると考えられる。 $\text{Bi}_{\text{Te}}$ はアクセプタ、 $\text{Te}_{\text{Bi}}$ はドナーになるという報告がある[10]。このように欠陥種の違いによりp型、n型が決まると考えられる。

以上の議論から、 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ や $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ の特性制御には、結晶作成時のキャリア制御が重要であると言え、直接的にはSe, Teの欠損に注意することが必要である。



第7図  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ のゼーベック係数, 400 K  
Fig. 7 Contour plot of Seebeck coefficient of  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  in temperature at 400 K

## 7. まとめ

熱電変換材料である $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ の電子状態を計算し、ゼーベック係数の温度依存性とキャリア密度依存性を調べた。その結果、TeをSeに置換した場合の組成ずれに対する影響は小さいことがわかった。バンド構造における変化が小さく、同族元素による置換であるため電子構造への影響が小さいことによるものと考えられる。

一方で、キャリア密度によるゼーベック係数への影響は大きいことがわかった。製造過程において、キャリア導入の起源となるSeやTeが抜けることにより特性がばらつくことが懸念されるため注意が必要である。今後は、さらに添加元素の働きや、新規材料探索への応用に取り組む。

本研究は、東京理科大学理工学部 浜田典昭教授よりABCAPを提供いただき実施したものです。結果に関するご指導、議論をいただいたことを記して感謝いたします。

## 参考文献

- [1] T. J. Scheidemantel et al., "Transport coefficients from first-principles calculations," *Phys. Rev. B*, vol.68, 125210, 2003.
- [2] M. S. Park et al., "Electronic structure and volume effect on thermoelectric transport in *p*-type Bi and Sb tellurides," *Phys. Rev. B*, vol.81, 155211, 2010.
- [3] S. K. Mishra et al., "Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide," *J. Phys.:Condens. Matter*, vol.9, 461, 1997.
- [4] 笠井秀明 他, "計算機マテリアルデザイン入門," 大阪大学出版会, 2005.
- [5] M. Akasaka et al., "The thermoelectric properties of bulk crystalline *n*- and *p*-type  $\text{Mg}_2\text{Si}$  prepared by the vertical Bridgman method," *J. Appl. Phys.*, vol.104, 013703, 2008.
- [6] J. P. Perdew et al., "Density-functional theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the energy," *Phys. Rev. Lett.*, 49, 1691, 1982.
- [7] Safarov M.G., "The  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -GaS system," *Russ. J. Inorg. Chem.*, 39, 1170, 1994.
- [8] Zargarova M. I. et al., "A Study of the systems  $\text{CuInSe}_2$ - $\text{InSe}$  ( $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ )," *Inorg. Mater.*, 31, 263, 1995.
- [9] M. takahashi et al., "Electric and thermoelectric properties of electrodeposited bismuth telluride ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) films," *J. Appl. Phys.*, 96, 5582, 2004.
- [10] Wang G. et al., "Topological insulator thin films of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  with controlled electronic structure," *Adv. Mater.*, 23, 2929, 2011.

## 執筆者紹介



山本 昌裕 Masahiro Yamamoto  
モノづくり本部 生産技術開発センター  
生産技術研究所  
Production Engineering Lab.,  
Production Engineering Development Center,  
Global Manufacturing Div.  
博士 (工学)