

[原著論文]

スキッターダイト CoSb_3 の電子構造と輸送特性

○阿武宏明*, 橋國克明

山陽小野田市立山口東京理科大学, 756-0884 山口県山陽小野田市大学通1-1-1

Electronic Structure and Transport Properties of Skutterudite CoSb_3

Hiroaki ANNO and Katsuaki HASHIKUNI

Sanyo-Onoda City University, 1-1-1 Daigakudori, Sanyo-Onoda, 756-0884 Japan

* E-mail: anno@rs.socu.ac.jp

Abstract

We report on the electronic structure and electronic transport properties of skutterudite CoSb_3 based on density functional theory utilizing the nonequilibrium Green's function method. CoSb_3 has a non-parabolic (linear) dispersion relation near the top of the valence band, and the hole effective mass is much smaller than the electron effective mass. This is the reason for the characteristic property that hole mobility is higher than electron mobility. This is completely different from that of ordinary semiconductors. The four-membered ring of Sb, which is one of the features in the crystal structure, is important in relation to the electronic structure and electronic properties. The relation of these crystal structure features to the electron transport properties is discussed. Then, the optimization of thermoelectric properties is discussed based on the chemical potential dependence of thermoelectric properties.

キーワード: スキッターダイト, CoSb_3 , 密度汎関数理論, 非平衡グリーン関数法, 電子構造, 非放物線分散関係, 熱電特性
Keywords: Skutterudite, CoSb_3 , density functional theory, nonequilibrium Green's function method, electronic structure, non-parabolic dispersion relation, thermoelectric properties

1. はじめに

熱電発電は、半導体のゼーベック効果を利用して、産業プロセス排熱、運輸排熱、LNG冷熱、自然熱など様々な未利用熱を電気エネルギーへ直接変換する技術である。カーボンニュートラルの実現に向けて新エネルギーや再生可能エネルギーと共に省エネルギー技術の重要性が認識されている¹⁾。その対策技術の一つとして熱電発電への期待が高まっている。熱電発電の変換効率は素子材料の熱電特性に左右され、無次元熱電性能指数 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ が高いことが望ましい。ここで、 S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率、 T は絶対温度である。さらに高い発電出力を得るには材料の出力因子(電力因子) $PF = S^2\sigma$ が高いことが望ましい。

スクッテルダイト MX_3 ($M=Co, Rh, Ir; X=P, As, Sb$) が熱電材料として注目されている。その中でも $CoSb_3$ は比較的高い ZT が報告されており、種々の元素置換や元素充填の研究が報告されている²⁻⁷⁾。スクッテルダイト $CoSb_3$ の結晶構造⁸⁾ を Fig.1 に示す。スクッテルダイト結晶構造は、体心立方格子(空間群 No. 204, $Im\bar{3}$) に属し、8つのCoの副立方格子内の6つにSbの4員環 (Sb_4) が収まっている。隣り合う Sb_4 員環は互いにその面が直行して配置している (Fig.1 (a) 参照)。Coの周りは最隣接のSbが6配位しており、Sbからなる八面体構造が歪んで配置した構造となっている (Fig.1 (b) 参照)。

第一原理計算による $CoSb_3$ 電子構造および熱電特性が調査されている⁹⁻¹²⁾。本研究ではこれまでに $M=Ni, Pd, Pt$ 置換⁶⁾ や Yb 充填^{13, 14)} について実験研究を報告している。 $CoSb_3$ の熱電性能を向上させるためには、結晶構造と電子構造および熱電特性との関連の詳細を解明し、その知見を深めることが大切である。

近年、バルク材料の物性の理解ならびにナノ構造を導入した材料系の輸送特性の計算において非平衡グリーン関数 (NEGF: Non-Equilibrium Green's Function) 法を活用した密度汎関数理論 (DFT: Density Functional Theory) に基づく計算 (DFT+NEGF) が有力な手法となっている¹⁵⁻¹⁹⁾。これによりキャリアの輸送特性に関する特徴を構造と関連させて微視的に捉えることが容易になり物性解析に有益であると考えられる。しかし、 $CoSb_3$ について DFT+NEGF に基づく研究の報告はほとんどない。

そこで本研究では、 $CoSb_3$ の熱電材料としての構造の特徴を把握し最適化の知見を得ることを目的とし、DFT+NEGF 法により $CoSb_3$ の電子構造および熱電輸送特性について調査した。

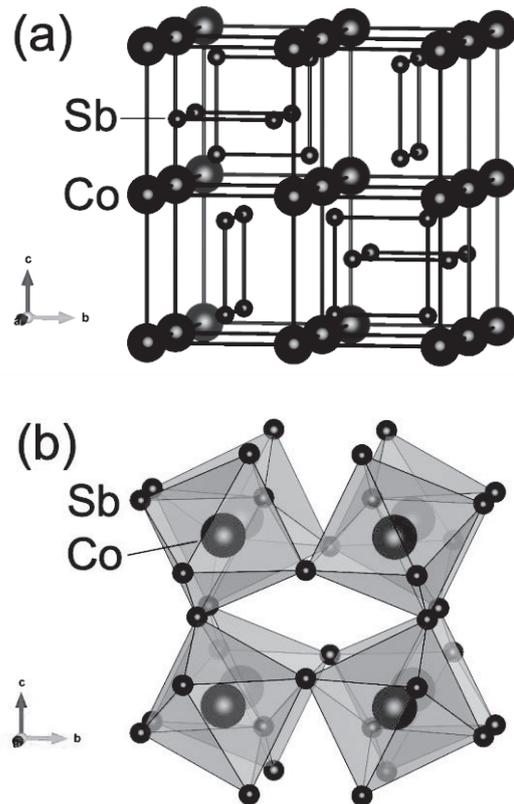


Fig. 1. Crystal structure of $CoSb_3$.

2. 理論および計算方法

$CoSb_3$ の電子構造および電子輸送特性の計算は、QuantumATK_T-2022.03-SP1パッケージを使用した¹⁹⁾。本研究では、DFT計算による構造最適化により決定した格子定数 $a=0.910491$ nmを使用した。

計算条件の設定は以下のようにした。擬ポテンシャル (Pseudopotential): Pseudo Dojo, 基底関数系 (Basis set): Medium, 交換相関ポテンシャル (Exchange correlation): 一般化勾配近似 (GGA: Generalized Gradient Approximation), k 点サンプリング数: $11 \times 11 \times 11$ (電子構造計算の場合), $24 \times 24 \times 24$ (状態密度計算の場合), $11 \times 11 \times 104$ (デバイス構造計算の場合), 30×30 (電子輸送係数計算の場合)。

Fig. 2にDFT+NEGF法による電子輸送係数の計算で用いたデバイス構造を示す。デバイス構造の中央領域は $CoSb_3$ 単位格子 $\times 5$ の構造、左右の電極はそれぞれ $CoSb_3$ 単位格子 $\times 1$ の構造とした。このデバイス構造に対してLandauerの電子輸送の理論に基づいて電子輸送特性が次の関係式から計算される^{18, 19)}。

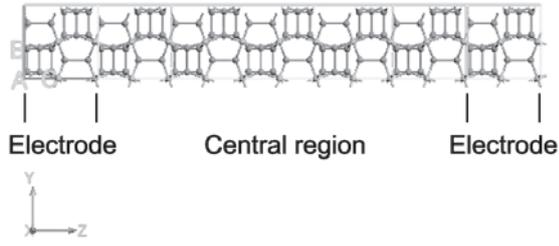


Fig. 2. Device structure for electron transmission calculation by DFT+NEGF.

電流 I :

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \zeta(\varepsilon) \times [f_{FD}(\varepsilon, \mu_R, T_R) - f_{FD}(\varepsilon, \mu_L, T_L)] \quad (1)$$

ここで、 e は素電荷、 h はプランク定数、 $\zeta(\varepsilon)$ はエネルギー ε における電子輸送係数、 f_{FD} は左右電極におけるフェルミ・ディラック統計分布関数、 μ_L と μ_R はそれぞれ左右電極の化学ポテンシャル、 T_L と T_R はそれぞれ左右電極の温度である。

ゼーベック係数 S :

$$S = -\left. \frac{dV}{dT} \right|_{I=0} = -\frac{1}{eT} \frac{K_1}{K_0} \quad (2)$$

電気コンダクタンス G :

$$G = \left. \frac{dI}{dV} \right|_{dT=0} = e^2 K_0 \quad (3)$$

電子熱コンダクタンス K_e :

$$K_e = \left. \frac{dI_Q}{dT} \right|_{I=0} = -\frac{1}{T} \left(K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right) \quad (4)$$

ここで、 $I_Q = dQ/dt$ は熱流量、 K_n は次式で与えられる。

$$K_n = \frac{2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \zeta(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^n \times \left(-\frac{\delta f_{FD}(\varepsilon, \mu, T)}{\delta \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (5)$$

本研究では、これらの熱電輸送係数から、熱電性能の指標の一つである出力因子 $PF^2 = S^2 G$ および熱電性能指数 $ZT = S^2 G T / K_e$ (フォノン成分 K_{ph} を $K_{ph} = 0$ とした場合) を見積もった。

3. 結果と考察

Fig. 3はCoSb₃の電子構造の計算結果を示す。CoSb₃では価電子帯と伝導帯が形成され、エネルギーギャップ E_g (0.128 eV) が開いている。基本的な電子構造の特徴は、CoSb₃のDFT計算の先行研究⁹⁻¹¹⁾ およびKurmaevら¹²⁾ のDFT計算およびX線光電子分光実験の結果と類似している。

フェルミエネルギー E_F ($E = 0$) がエネルギーギャップの中にあり、CoSb₃は真性半導体の特性をもつと推測される。価電子帯の頂上および伝導帯の底は Γ 点にある。特徴的な点は、伝導帯の底付近は放物線に近い分散関係であるのに対して、価電子帯の頂上付近の分散関係は非放物線である。2バンドKaneモデル^{10, 11, 20)} によると非放物線バンドのエネルギー $\varepsilon(k)$ と波数 k は次の分散関係式で扱うことができる。

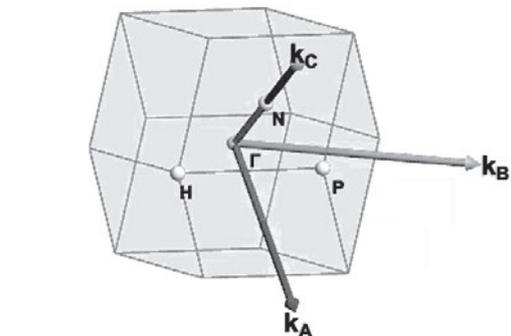
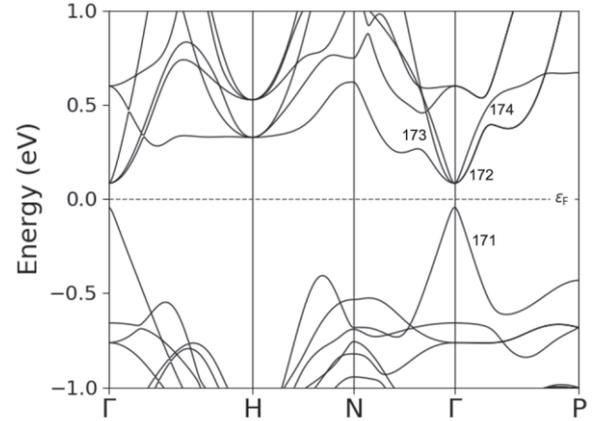


Fig. 3. Band structure and Brillouin zone of CoSb₃.

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \varepsilon(k) \left(1 + \frac{\varepsilon(k)}{E_g} \right) \quad (6)$$

ここで、 m^* はバンド端の有効質量で E_g はエネルギーギャップである。

Kaneモデルに基づく m^* と E_g によるフィットの結果をFig. 4に示す。DFTの分散関係(プロット:○,◇,□)とKaneモデルのフィット(曲線)はよく一致した。なお、フィットによる E_g は0.085 eVであった。

このフィットから求められた価電子帯頂上のバンド(No. 171)の Γ 点における有効質量 m^*/m_0 をTable 1に示す。さらに、伝導帯底のバンド(No.172, No173, No174)の Γ 点における有効質量も比較のため示している。伝導帯の有効質量は通常の関係 $m^*=1/(\partial^2 E(k)/\partial k^2)$ に基づいて算出した。これより価電子帯頂上付近の有効質量が非常に小さいことが明らかとなった。一方、伝導帯底は軽い電子と重い電子が縮退したバンドであることが明らかとなった。したがって多谷効果によりn型のゼーベック係数が大きいことが期待される。

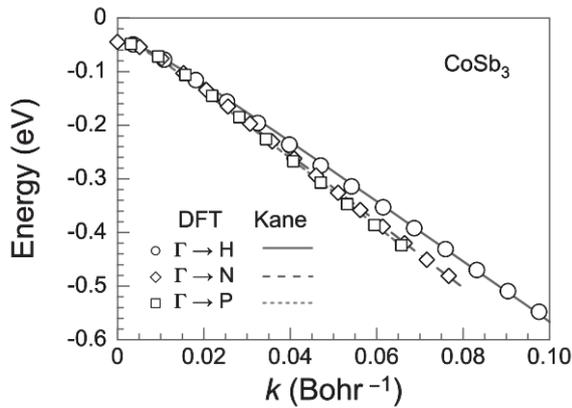


Fig. 4. The nonparabolic valence band of CoSb₃ and the fitted Kane model band.

Table 1. Effective mass of Γ point.

Band No	m^*/m_0	k -point \rightarrow Direction
	0.238	$\Gamma \rightarrow H$
174	0.238	$\Gamma \rightarrow N$
	0.038	$\Gamma \rightarrow P$
	0.034	$\Gamma \rightarrow H$
173	0.034	$\Gamma \rightarrow N$
	0.189	$\Gamma \rightarrow P$
	0.373	$\Gamma \rightarrow H$
172	0.373	$\Gamma \rightarrow N$
	0.189	$\Gamma \rightarrow P$
	-0.037	$\Gamma \rightarrow H$
171	-0.030	$\Gamma \rightarrow N$
	-0.028	$\Gamma \rightarrow P$

Fig. 5はCoSb₃の状態密度(DOS)を示す。バンド端近傍におけるDOSの立ち上がりは、非放物線バンドの影響で伝導帯端よりも価電子帯端の方が緩やかである。

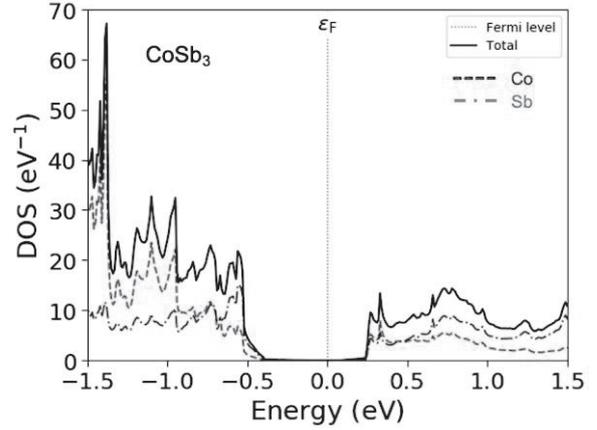


Fig. 5. Density of states for CoSb₃.

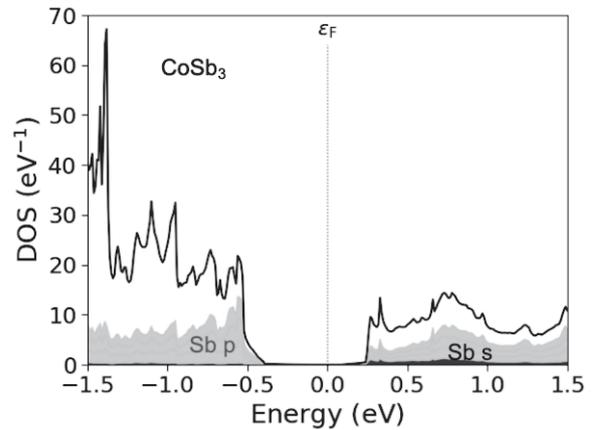
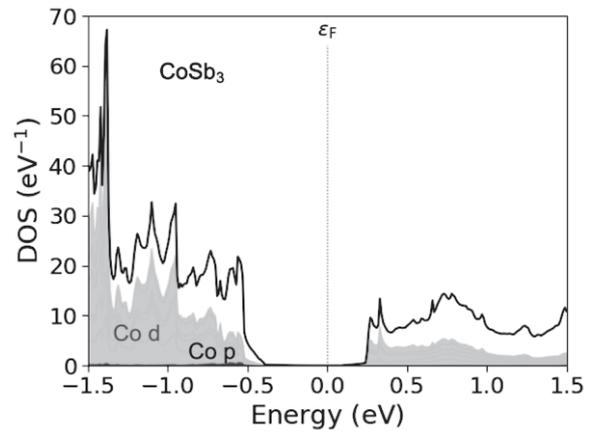


Fig. 6. Projected density of states for CoSb₃.

CoSb₃を構成する各元素の軌道成分のバンド端近傍におけるDOSへの寄与をFig. 6に示す。価電子帯の頂上付近はSbのp軌道からの寄与が大きく、伝導帯の底付近はCo

のd軌道とSbのp軌道の寄与が大きいことが確認できる。Llunellら²¹⁾のCoP₃のヒュッケル強結合近似計算に基づく考察によるとPの4員環とCoとの間(P₄-Co)の相互作用(π結合軌道/反結合軌道)が重要な化学結合の特徴(よって電子構造の特徴)であると報告されている。本研究のDFTの電子構造計算の結果も同様にSb₄-Coの相互作用が重要な特徴と考えられる。この点に関してさらに議論するために、局所状態密度(Local density of states: LDOS)を調査した結果をFig. 7に示す。価電子帯の頂上付近でDOSが高いエネルギー位置(1例としてE=-0.55 eV)におけるCo原子中心とする2DマップおよびSb原子を中心とする2Dマップである。これより状態密度は特にCo原子周辺で高く、Co原子からSb原子の方向に高いことが確認できる。そして、Sb原子-Sb原子の周辺の状態密度も高いことが確認できる。したがって、CoSb₃において4員環Sb₄-Coの相互作用(化学結合)はキャリアの輸送特性に影響を及ぼす重要な特徴であると推察される。Fig. 8に示すように、デバイス構造の電子輸送係数の局所分布においてもSb₄-Coの方向で強度が高く、キャリアがSb₄-Coのパスで透過することを示唆している。

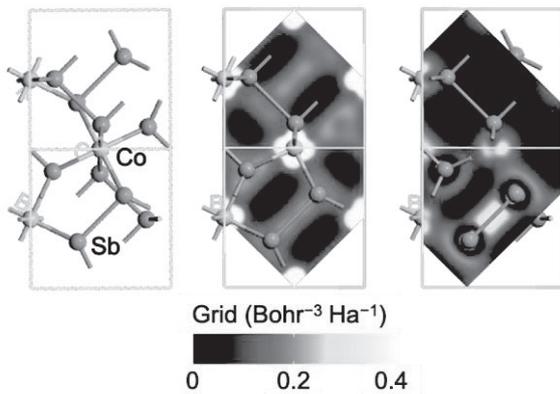


Fig. 7. Local density of states at E=-0.55 eV for CoSb₃.

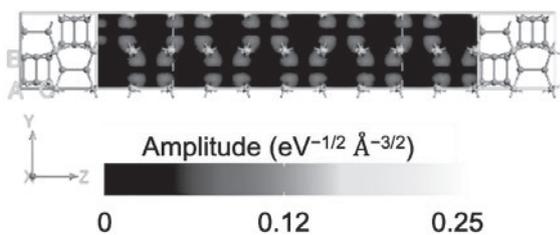


Fig. 8. Eigenstates of transmission in (0, Y, Z) plane for CoSb₃.

Figs. 9-13は、それぞれCoSb₃のゼーベック係数S, 電気コンダクタンスG, 電子熱コンダクタンスK_e, 出力因子

$PF^2=S^2G$, および熱電性能指数 $Z_e T$ の化学ポテンシャルE依存性を示す。室温におけるエネルギー $E = 0 (E_F)$ において $S = -136 \mu\text{VK}^{-1}$, $G = 99.7 \times 10^{-3} \mu\text{S}$, $K_e = 5.93 \times 10^{-3} \text{nWK}^{-1}$, $S^2G = 1.83 \times 10^{-3} \text{pWK}^{-2}$, および $Z_e T = 0.0928$ であった。

Fig. 9よりCoSb₃のゼーベック係数は室温においてp型領域では最大で174 μVK^{-1} (E=-0.050 eV), n型領域で最大(大きさ)で-355 μVK^{-1} (E=0.035 eV)である。p型領域よりn型領域の方がゼーベック係数(大きさ)が高い。これは前述のように価電子帯の頂上付近は非放物線バンドで有効質量が小さく状態密度が緩やかに増加することに対して、伝導帯の底付近は有効質量が大きく複数のバンドが縮退しており状態密度の増加が比較的急峻であること、つまり多谷効果があることに起因すると考えられる。

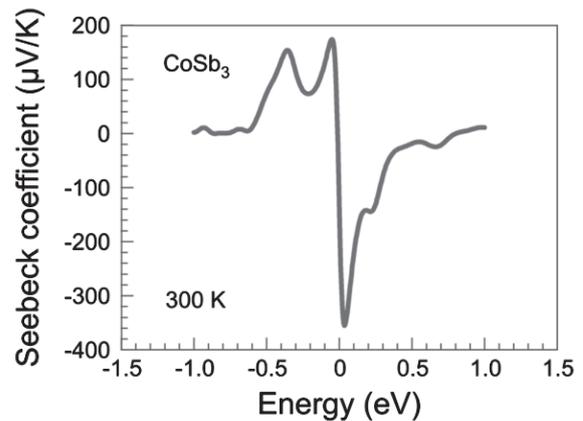


Fig. 9. Seebeck coefficient as a function of chemical potential for CoSb₃.

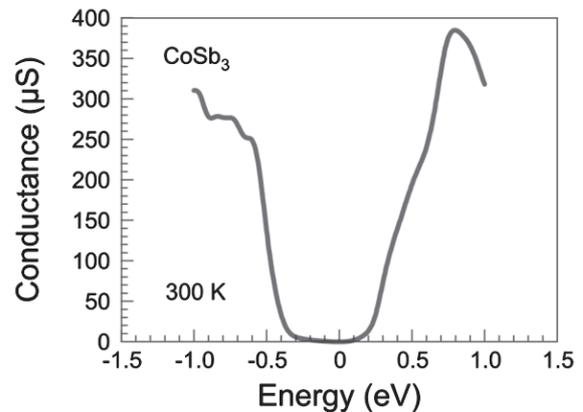


Fig. 10. Electrical conductance as a function of chemical potential for CoSb₃.

Fig.10およびFig.11より、エネルギーギャップに相当する領域($E_v = -0.0449 \text{ eV}$, $E_c = 0.0832 \text{ eV}$)ではGもK_eも低い価電子帯や伝導帯の領域で増加することが確認でき

る。 G の増加に伴い K_e はウィーデマン・フランツ則に従って増加していることが確認できる。

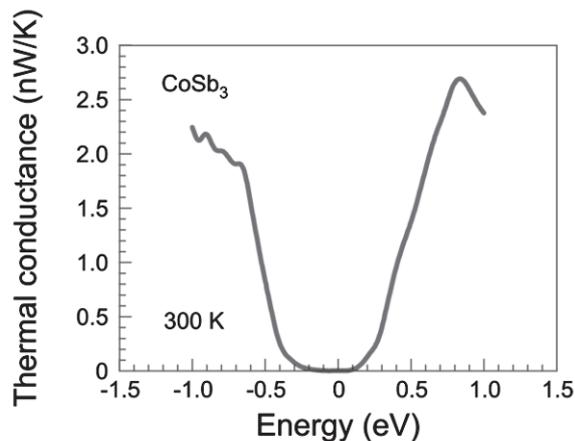


Fig. 11. Electronic thermal conductance κ_e as a function of chemical potential for CoSb_3 .

Fig. 12より, p型で出力因子が最大となる化学ポテンシャルは $E = -0.48$ eVで $S^2G = 0.797$ pWK⁻²である。同様にn型では $E = 0.265$ eVで $S^2G = 0.600$ pWK⁻²である。

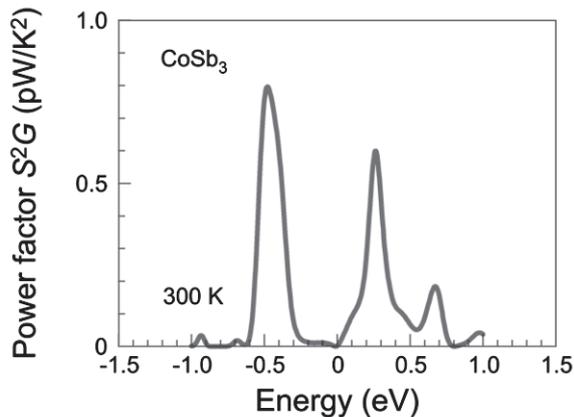


Fig. 12. Power factor S^2G as a function of chemical potential for CoSb_3 .

Fig. 13より, p型で $Z_e T$ が最大となる化学ポテンシャルは $E = -0.075$ eVで $Z_e T = 0.873$ である。同様にn型では $E = 0.060$ eVで $Z_e T = 3.34$ である。

したがって, CoSb_3 熱電材料の最適化においてフェルミエネルギー E_F を最適値に調整すること(キャリア濃度を最適値に調整することに相当)ができれば熱電性能の向上が期待できる。 CoSb_3 のキャリア濃度を制御するには, CoサイトあるいはSbサイトの元素置換や空隙サイトへの元素充填が考えられる。さらに, SbサイトをGeとSで置換してSbを含まない $\text{CoGe}_{1.5}\text{S}_{1.5}$ も検討されている^{22, 23}。

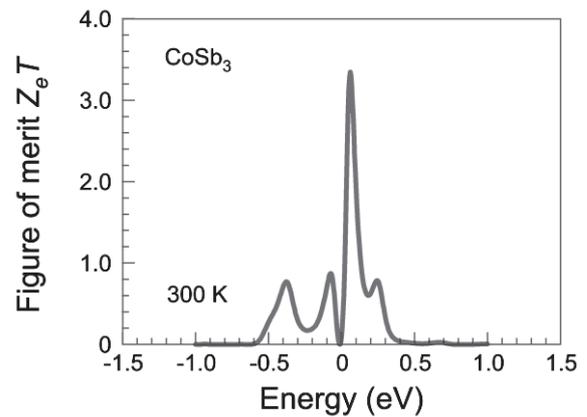


Fig. 13. $Z_e T$ as a function of chemical potential for CoSb_3 .

これらの元素置換あるいは元素充填によって電子構造も影響を受けるものと推察される。元素置換あるいは元素充填に関する第一原理計算に基づく調査がいくつか報告されている^{24, 25}。しかし, 電子構造への影響の元素依存性や置換サイト依存性などの詳細は必ずしも解明されておらず引き続きその調査により熱電特性への効果について明らかにすることは重要と考えられる。

4. まとめ

NEGF法を活用したDFT計算をスクテルライト CoSb_3 に初めて適応してその電子構造およびキャリア輸送係数を算出した。その結果, CoSb_3 の電子構造における特徴として, 価電子帯の非放物線バンドはKaneモデルで記述される非常に低い有効質量をもち高い正孔移動度²⁶の起源になっていることが確認された。一方, 伝導帯は比較的大きな有効質量をもつバンドが縮退していることが確認された。この電子構造の特徴を反映して, CoSb_3 の熱電特性はn型の場合に高いゼーベック係数が期待できる。したがってキャリア濃度の最適化を行えば, n型で高い熱電性能が期待できることが示唆された。状態密度の解析(PDOS, LDOS)や電子輸送係数の解析からキャリア伝導において $\text{Sb}_4\text{-Co}$ の相互作用(伝導パス)が輸送特性において重要な役割を担っていることが示唆された。今後の展開として, CoSb_3 のSbをGe・Sで元素置換した $\text{CoGe}_{1.5}\text{S}_{1.5}$ では $\text{Sb}_4\text{-Co}$ の相互作用が変わり(Ge, S)₄-Coの相互作用がどのように熱電物性に効果をもたらすのかについて実験研究を行い, 4員環-Co相互作用の熱電物性への効果を明らかにしたいと考えている。

謝辞

本研究は、東京大学VDEC活動を通して、日本シノプシス合同会社の協力で行われたものである。

参考文献

- 1) NEDO事業紹介/エネルギー/省エネルギー/未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発 https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100097.html
- 2) T. Caillat, A. Borshchevsky, and J.-P. Fleurial: Preparation and thermoelectric properties of p- and n-type CoSb₃, in *Proc. 13th Int. Conf. on Thermoelectrics*, Kansas City, MO, 1994, edited by B. Mathiprakasam and P. Heenan, AIP Conf. Proc. No. 316, 58–61 (1995).
- 3) K. Matsubara, T. Iyanaga, T. Tsubouchi, K. Kishimoto, and T. Koyanagi: Thermoelectric properties of (Pd, Co)Sb₃ compounds with skutterudite structure, in Ref. 2, pp. 226–229.
- 4) J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin, and B. C. Sales: Thermoelectric properties of CoSb₃ and related alloys, *J. Appl. Phys.* **78**, 1013–1018 (1995).
- 5) T. Caillat, A. Borshchevsky, and J.-P. Fleurial: Properties of single crystalline semiconducting CoSb₃, *J. Appl. Phys.* **80**, 4442–4449 (1996).
- 6) H. Anno, K. Matsubara, Y. Notohara, T. Sakakibara, and H. Tashiro: Effects of doping on the transport properties of CoSb, *J. Appl. Phys.* **86**, 3780–3786 (1999).
- 7) B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams: Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials, *Science* **272**, 1325–1328 (1996).
- 8) L. D. Dudkin and N. K. Abrikosov: A PHYSICOCHEMICAL INVESTIGATION OF COBALT ANTIMONIDES, *Zhur. Neorg. Khim.* **1**, 2096–2105 (1956); *J. Inorg. Chem.* **1**, 169–180 (1956).
- 9) D. J. Singh and W. E. Pickett: Skutterudite antimonides: Quasilinear bands and unusual transport, *Phys. Rev. B* **50**, 11235–11238 (1994).
- 10) J. O. Sofo and G. D. Mahan: Electronic structure of CoSb₃: A narrow-band-gap semiconductor, *Phys. Rev. B* **58**, 15620–15623 (1998).
- 11) K. Koga, K. Akai, K. Oshiro, and M. Matsuura: Electronic structure and optical properties of binary skutterudite antimonides, *Phys. Rev. B* **71**, 155119 (2005).
- 12) E. Z. Kurmaev, A. Moewes, I. R. Shein, L. D. Finkelstein, A. L. Ivanovskii, and H. Anno: Electronic structure and thermoelectric properties of skutterudite compounds, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 979–987 (2004).
- 13) J. Nagao, D. Nataraj, M. Ferhat, T. Uchida, S. Takeya, T. Ebinuma, H. Anno, K. Matsubara, E. Hatta, and K. Mukasa: Phonon behaviors and electronic structures of the filled skutterudite Yb_yCo₄Sb₁₂ compounds: An electron tunneling study, *J. Appl. Phys.* **92**, 4135–4137 (2002).
- 14) H. Mori, H. Anno, K. Matsubara: Effect of Yb Filling on Thermoelectric Properties of Ge-Substituted CoSb₃ Skutterudites, *Mater. Trans.* **46**, 1476–1480 (2005).
- 15) M. Brandbyge, J. L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, and K. Stokbro: Density-functional method for nonequilibrium electron transport, *Phys. Rev. B* **65**, 165401 (2002).
- 16) T. Yamamoto, K. Watanabe, and K. Mii: Empirical-potential study of phonon transport in graphitic ribbons, *Phys. Rev. B* **70**, 245402 (2004).
- 17) T. Markussen, A.-P. Jauho, and M. Brandbyge: Surface-Decorated Silicon Nanowires: A Route to High-ZT Thermoelectrics, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 055502 (2009).
- 18) T. Kato, S. Usui, and T. Yamamoto: Nanostructural Effects on Thermoelectric Power of Graphene Nanoribbons, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 06GD05 (2013).
- 19) S. Smidstrup, T. Markussen, P. Vancaerfeld, J. Wellendorff, J. Schneider, T. Gunst, B. Verstichel, D. Stradi, P. A. Khomyakov, U. G. Vej-Hansen, M.-E. Lee, S. T. Chill, F. Rasmussen, G. Penazzi, F. Corsetti, A. Ojanperä, K. Jensen, M. L. N. Palsgaard, U. Martinez, A. Blom, M. Brandbyge, and K. Stokbro: QuantumATK: an integrated platform of electronic and atomic-scale modelling tools, *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 015901 (2020).
- 20) E. O. Kane: Band structure of indium antimonide, *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 249–261 (1957).
- 21) M. Lluell, P. Alemany, S. Alvarez, V. P. Zhukov, and A. Vernes: Electronic structure and bonding in skutterudite-type phosphides, *Phys. Rev. B* **53**, 10605–10609 (1996).

- 22) R. Korenstein, S. Soled, A. Wold and G. Collin: Preparation and characterization of the skutterudite-related phases $\text{CoGe}_{1.5}\text{S}_{1.5}$ and $\text{CoGe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$, *Inorg. Chem.* **16**, 2344–2346 (1977).
- 23) P. Vaqueiro, G. G. Sobany, and M. Stindl: Structure and electrical transport properties of the ordered skutterudites $\text{MGe}_{1.5}\text{S}_{1.5}$ ($M=\text{Co, Rh, Ir}$), *J. Solid State Chem.* **181**, 768–776 (2008).
- 24) L. Chaput, P. Pécheur, J. Tobola, and H. Scherrer: Transport in doped skutterudites: Ab initio electronic structure calculations, *Phys. Rev. B* **72**, 085126 (2005).
- 25) D. J. Singh and I. I. Mazin: Calculated thermoelectric properties of La-filled skutterudites, *Phys. Rev. B* **56**, R1650–R1653 (1997).
- 26) E. Arushanov, K. Fess, W. Kaefer, Ch. Kloc, and E. Bucher: Transport properties of lightly doped CoSb_3 single crystals, *Phys. Rev. B* **56**, 1911–1917 (1997).