

## シミュレーションによるハイエントロピー合金熱電材料の物性評価

<sup>1</sup>京大際セ, <sup>2</sup>エジプト日本科技大○中村康一<sup>1,2</sup>

## Evaluation of Physical Properties for High-Entropy-Alloy Thermoelectric Materials by Simulation

○Koichi Nakamura<sup>1,2</sup><sup>1</sup> C-PiER, Kyoto University, Japan<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, E-JUST, Egypt

**【Abstract】** Thermoelectric and mechanical properties of high-entropy alloy (HEA) models with Cu atoms into (Bi,Sb)<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub> system have been analyzed through molecular dynamics and first-principles simulations. In the molecular dynamics simulation, atomistic Bi<sub>32</sub>Sb<sub>6</sub>Te<sub>38</sub>Se<sub>19</sub>Cu<sub>5</sub> HEA models including more than 10<sup>4</sup> atoms were introduced under the three-dimensional periodic boundary condition, and the isothermal-isobaric (*NPT*) ensemble was adopted for melting, cooling, and annealing of HEA models using appropriate empirical interatomic potentials. Some fragments of the models were extracted after annealing, and the density-functional-theory calculations were carried out for the analysis of the electronic states of these HEA fragments and nanostructures. The time evolution of molecular dynamics processes and physical properties such as the Seebeck coefficients, phonon diffusion, and bulk moduli of the models shall be discussed from the view point of molar entropy of mixing.

**【序】** 固体内電子による熱電効果は電子系の乱雑さが大きいほど顕著になることが知られており、構成元素が多数で力学的強度や熱安定性・耐食性にも優れたハイエントロピー合金材料は、新規高性能熱電変換材料の有望な候補としてさまざまな熱電変換デバイスへの幅広い応用が期待されている。著者らは熱電変換材料への Cu 混入における力学特性への影響を実験的に検証しているが[1]、本研究では既に高性能熱電材料として広く研究されている (Bi,Sb)<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub> 系に相当量の Cu を混入させたハイエントロピー合金の原子系モデルを導入し、分子動力学シミュレーションにより合金の内部構造や力学特性を解析するとともに、その一部を抽出した構造モデルの電子状態計算を行い、熱電変換特性を評価した。

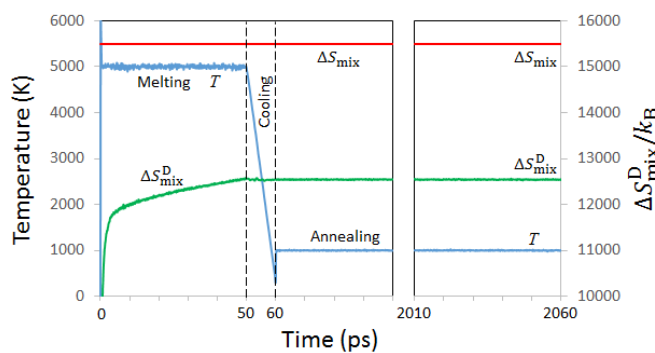
**【分子動力学シミュレーション】** 初期構造として Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の *R3m* 結晶をベースにランダムな原子置換を施した 11340 個の原子（組成比 Bi<sub>32</sub>Sb<sub>6</sub>Te<sub>38</sub>Se<sub>19</sub>Cu<sub>5</sub>）を含む立方体の単位格子を導入し、三次元周期境界条件の下で分子動力学シミュレーションを行った。ハイエントロピー合金のような多元系では、一般的に混合エントロピー  $\Delta S_{\text{mix}}$  が  $-k_B \sum_i N_i \ln(N_i/N)$  として定義できる。ここで  $N_i$  は  $i$  番目の元素の原子数、 $N$  は全原子数、 $k_B$  は Boltzmann 定数である。系全体としての  $\Delta S_{\text{mix}}$  は定数であるが、エントロピーは示量変数なので局所量  $\Delta S_{n,\text{mix}}$  の総和  $\Delta S_{\text{mix}}^D = \sum_n \Delta S_{n,\text{mix}}$  として系の乱雑さを評価することができる[2]。図 1 に示すような温度  $T$  および時間  $t$  の設定で *NPT* アンサンブルとして熔融・急冷・アニールの各過程をシミュレートしたところ、時間発展に伴う系の乱雑さの変化が確認された。

**【熱電変換特性解析】** アニール処理した単位格子から約 150 原子からなる局所構造をいくつか抽出してバルクや低次元ナノ構造を表現する周期構造モデルを作成し、

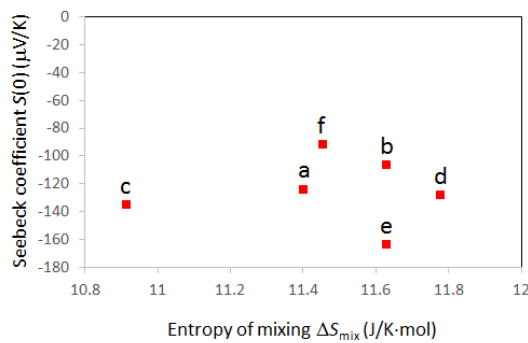
PAW 法による第一原理電子状態計算を行った. 各モデルにおける Seebeck 係数は, 得られた電子構造から

$$S(r) = -(1/eT) \left[ \left( \int g(\varepsilon) |\varepsilon - \varepsilon_0|^r v^2(\varepsilon) (df_0/d\varepsilon) d\varepsilon / \int g(\varepsilon) |\varepsilon - \varepsilon_0|^r v^2(\varepsilon) (df_0/d\varepsilon) d\varepsilon \right) - \varepsilon_F \right]$$

によりキャリア散乱定数  $r$  の関数として見積もることができる[3,4]. ここで  $e$  は電気素量,  $g(\varepsilon)$  はキャリア状態密度,  $\varepsilon_0$  はバンド谷または頂上のエネルギー,  $v^2(\varepsilon)$  はキャリア速度 2 乗,  $f_0$  は Fermi-Dirac 分布,  $\varepsilon_F$  は Fermi エネルギーであり, キャリアが占有するエネルギー区域を積分範囲とする. 図 2 に示すようなスラブ近似を用いたナノフィルムモデルについて, いくつかのモデルの  $S(0)$  とモル混合エントロピー  $\Delta S_{\text{mix}}$  との相関を図 3 に示す. 組成を変えた場合, キャリア状態密度そのものよりも Fermi エネルギーが大きく変動することによって Seebeck 係数等の熱電指標に影響を与えることが示されたが, 系の乱雑さとの相関については詳細な議論が必要である. 分子動力学シミュレーションによる弾性率の解析結果や, フォノン構造の乱雑さが熱伝導指標[5] に与える影響も含め, 詳細は当日発表する.



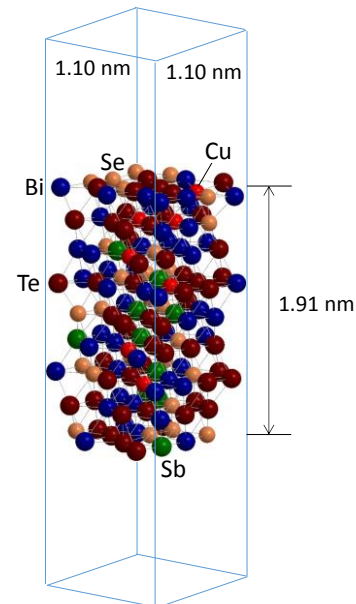
**Fig. 1.** Temperature (blue line) and example of  $\Delta S_{\text{mix}}^{\text{D}}$  (green line) with 512 regions for a  $\text{Bi}_{32}\text{Sb}_6\text{Te}_{38}\text{Se}_{19}\text{Cu}_5$  HEA model in the melting, cooling, and annealing processes. Red line indicates the ideal maximum value of  $\Delta S_{\text{mix}}^{\text{D}}$  for this model.



**Fig. 3.** Relationship between the calculated Seebeck coefficient  $S(0)$  at 300 K and molar entropy of mixing for some HEA nanofilm models, a–f.

### 【参考文献】

- [1] M. A. Mansour, A. Abd El-Moneim, and K. Nakamura, *Key Eng. Mater.* **735**, 205 (2017).
- [2] S. Elkatatny, M. A.-H. Gepreel, and K. Nakamura, ICMSE-RAC 2018, Alexandria, Egypt, 288 (2018).
- [3] K. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 06GJ07 (2016); **56**, 06GH04 (2017).
- [4] K. Nakamura, *Solid State Phenom.* **258**, 77 (2017).
- [5] K. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 06HE04 (2018).



**Fig. 2.** A 148-atom slab model of 2-nm-thick HEA nanofilm for  $\text{Bi}_{34}\text{Sb}_7\text{Te}_{36}\text{Se}_{18}\text{Cu}_5$  (model a).