

第一原理計算による $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_x\text{Si}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$) のゼーベック係数の評価

Seebeck coefficient evaluation of $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_x\text{Si}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

by First-principles calculation

○ 藪内 真, 黒崎 洋輔, 早川 純 (日立研開)

○ Shin Yabuuchi, Yosuke Kurosaki, Jun Hayakawa (Hitachi Ltd., R&D Group)

E-mail: shin.yabuuchi.xj@hitachi.com

【緒言】

未利用熱エネルギーの有効活用が可能な熱電変換素子は、環境エネルギー問題、資源枯渇問題解決に貢献する技術として期待される。熱電変換素子における変換効率は熱電変換材料の性能指数 ZT により支配され、その高性能化に関する研究が盛んである。我々はこれまで、高いゼーベック係数を持ち、さらに無毒、低コストが特長であるシリサイド半導体 Ca_3Si_4 を提案した [1]。 Ca_3Si_4 は、複雑な結晶構造由来の低熱伝導率が期待でき、既存シリサイド半導体を上回る高性能化が期待される材料系である。本研究では、 Ca_3Si_4 への元素置換により更なるゼーベック係数向上の可能性を探索することを目的に、 Ca_3Si_4 の Ca サイトに同族元素 M ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$) を置換した材料について、第一原理計算によってその安定性、バンド構造の変化およびゼーベック係数の評価を行った。

【計算方法】

第一原理計算には擬ポテンシャルおよび平面波基底を用いた。交換・相関エネルギーは一般化密度勾配近似(GGA)により取り扱った。電子状態計算は VASP を用いた。ゼーベック係数評価は Boltztrap を用いた。

【結果および考察】

Fig.1 に最安定な Ca サイトに Ba 原子を置換した $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Si}_4$ ($x=1/3$) の結晶構造を示す。 Fig.2(a),(b)に Ca_3Si_4 と $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Si}_4$ のバンド構造を示す。バンド構造を比較すると、 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Si}_4$ は Γ 点近傍のバンドがフェルミレベル (E_F) に近づき、 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Si}_4$ では Ca_3Si_4 より価電子帯頂上付近の状態密度 (図省略) が増大したと考えられる Fig.3 に Ca_3Si_4 と $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Si}_4$ のゼーベック係数の温度依存性の計算結果を示す。ここでキャリア極性を P 型とし、キャリア密度を $n = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、バンドギャップを $E_g = 0.7 \text{ eV}$ とした。全温度域のゼーベック係数は x 軸方向 (S_{xx}) および z 軸方向 (S_{zz}) とともに Ca_3Si_4 に比べ $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Si}_4$ のほうが大きい。これは、Ba を置換することによって価電子帯頂上付近のバンド数が増加し、ゼーベック係数の増加に寄与したためと考えられる。Ba は Ca より重元素であり、Ca サイトの Ba 置換は、系の熱伝導率を低減し Ca_3Si_4 の熱電特性向上に有効な手段であると考えられる。

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果得られたものである。

[1] 藪内(他), 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会

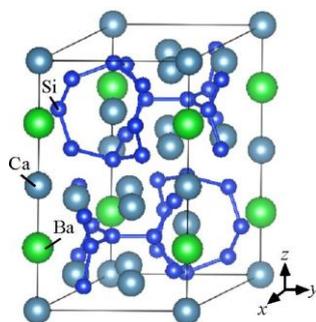


Fig. 1 Crystal structure of $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Si}_4$.

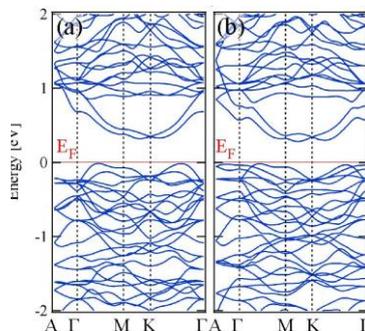


Fig. 2 Band structures of (a) Ca_3Si_4 and (b) $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Si}_4$ ($x=1/3$).

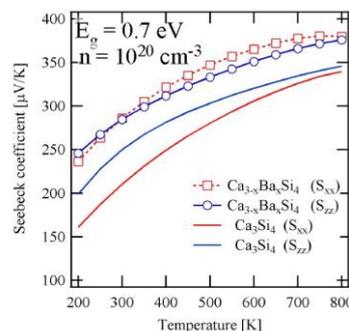


Fig. 3 Temperature dependence of Seebeck coefficients of Ca_3Si_4 and $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Si}_4$ ($x=1/3$)