

第一原理計算による Ca_3Si_4 の熱電変換性能指数評価

First-principles prediction of thermoelectric figure of merit of Ca_3Si_4

日立研開, °篠内 真, 黒崎 洋輔, 西出 聡悟, 早川 純

Hitachi Ltd., Research & Development Group,

°Shin Yabuuchi, Yosuke Kurosaki, Akinori Nishide, and Jun Hayakawa

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

環境・エネルギー問題や資源枯渇問題を解決に向け、未利用熱エネルギーの有効活用するために、熱電変換素子の高効率化が必要とされている。シリサイド半導体 Ca_3Si_4 は無毒、低コストな元素で構成され高い熱起電力をもつ有望な材料^[1]の一つであるが、熱電変換材料の性能を示す無次元性能指数 ($ZT=S^2\sigma T/\kappa$, S :ゼーベック係数, σ 電気伝導率, κ :熱伝導率) は明らかにされていない。本研究では、第一原理計算によって Ca_3Si_4 の S , σ および κ の計算を行い、粒径効果(界面フォノン散乱)を考慮した ZT の評価を行った。 S および σ はボルツマン方程式に基づいて計算し、電子の緩和時間は縦音響フォノン散乱から評価した。

Fig.1 に Ca_3Si_4 のフォノンの平均自由行程と累積熱伝導率の関係を示す。 Ca_3Si_4 の格子熱伝導率は 300K では x 方向および z 方向でそれぞれ 2.9, 2.5 W/mK, 800K ではそれぞれ 1.0, 0.9 W/mK である。また、Fig.1 より熱伝導を担う約 80% のフォノンの平均自由行程は 10nm 以上であり、800K では約 50% 程度となる。従って、粒径を数十 nm 程度のオーダー

一にすることによって粒径によるフォノン散乱が増大し、格子熱伝導率を低減できる可能性がある。

Fig.2 に P 型 Ca_3Si_4 におけるゼーベック係数の温度変化を示す。計算では電子の緩和時間を一定とした場合 (点線: $\tau = \text{const}$) と緩和時間のエネルギー依存性として音響フォノン散乱を考慮した場合 (実線: $\tau = \tau(\epsilon)$) でゼーベック係数の値が異なる。これは、縦音響フォノン散乱により高エネルギー電子の緩和時間が短くなる効果を反映している。

第一原理計算によって得られた p 型 Ca_3Si_4 の S , σ , κ の値から ZT は、キャリア密度 $2.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の時に $T = 800\text{K}$ で最大となり $ZT = 0.83$ であった。また、Fig1 に示すように粒径を減少することにより、熱伝導率の低減による更なる ZT の向上が期待できる。

本成果は、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] S.Yabuuchi, *et al.*, PA 131, International conference on thermoelectrics (ICT2015).

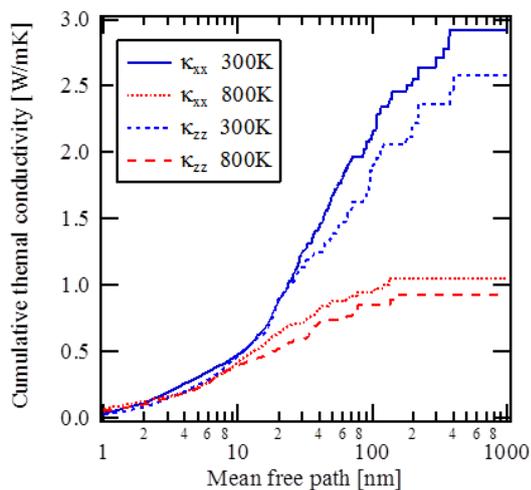


Figure 1 Cumulative thermal conductivity of Ca_3Si_4 along x-and z-axis at 300 K and 800 K.

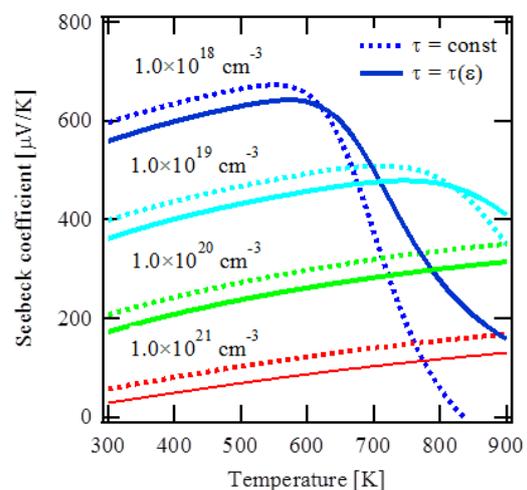


Figure 2 Temperature dependence of the Seebeck coefficients of P-type Ca_3Si_4 along x-axis.