

等電子不純物をドーピングした α -SrSi₂ の熱電輸送特性の第一原理計算

First-principles calculations of the thermoelectric transport properties of isoelectronic impurity doped α -SrSi₂

東京理科大¹, 島根大², [○]山口諒人¹, 塩尻大士¹, 平山尚美², 今井庸二¹, 飯田努¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, Shimane Univ.², [○]M. Yamaguchi, D. Shiojiri¹, N. Hirayama², Y. Imai, and T. Iida¹

E-mail: 8220547@ed.tus.ac.jp

1. 緒言

α -SrSi₂ は無毒かつ資源豊富な元素から構成されており、500 K 未満の低温度域での利用が期待されている。 α -SrSi₂ は量論組成では実験的に p 型伝導を示し 300 K で $ZT \sim 0.15$ ^[ref.] という高い発電性能を持つが、実用化には p 型性能の向上と n 型伝導の実現が不可欠である。しかし、 α -SrSi₂ は極めてバンドギャップ (E_g) が狭い (13–35 meV) ため、第一原理計算を用いた熱電輸送特性に関する報告は殆どない。そこで、我々は実験と混成汎関数法によって、 α -SrSi₂ の熱電輸送特性を精密に計算した。本研究では、等電子不純物を doping した α -SrSi₂ の電子構造と熱電輸送特性について調べた。

2. 計算の詳細

電子状態計算には平面波基底を用いた擬ポテンシャル法を採用した。混成汎関数法は通常の密度汎関数法に比べて計算時間が 10–100 倍程度であり、まず、計算時間の軽量化を試みた。無機固体材料を取り扱う観点から数種の混成汎関数 (PBE0, HSE06, and Gau-PBE) を選択し、その電子構造の収束性を検証した。次に、Sr と Si と等価数の不純物元素を等価 site へ doping (図 1) したときの、エネルギー的な安定性とその電子構造について調べ、熱電輸送特性を Boltzmann 輸送方程式により算出した。

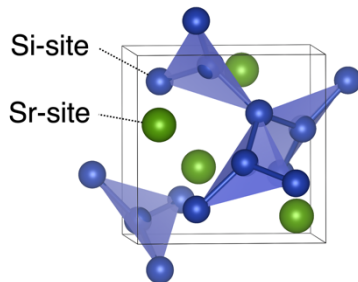


Fig. 1 Crystal structure of α -SrSi₂. α -SrSi₂ has C4 rotational symmetry, and each site is equivalent.

3. 結果及び考察

全エネルギーと E_g が収束した条件で、Gau-PBE は PBE0 や HSE06 と比較して、計算時間を 80%以上削減できた。図 2 に α -Sr₄SnSi₇ のバンド図と状態密度を示した。Sn doping によって格子定数が 6.495 Å から 6.624 Å に増加し、 E_g も 13.3 meV から 71.5 meV に増加した。図 3 に α -Sr₄Si₈ と α -Sr₄SnSi₇ のゼーベック係数 S の化学ポテンシャル依存性を示した。Sn doping による E_g の増大に伴って S の最大値が増大し、100 K において $S = 339 \mu\text{VK}^{-1}$ 、室温の 300 K において $S = 175 \mu\text{VK}^{-1}$ が得られた。

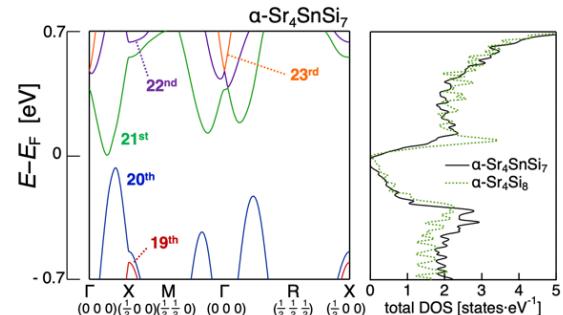


Fig. 2 Band dispersions and densities of states of α -Sr₄SnSi₇.

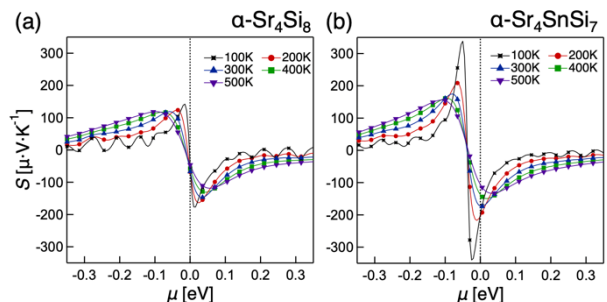


Fig. 3 Calculated Seebeck coefficients versus chemical potential of (a) α -Sr₄Si₈ and (b) α -Sr₄SnSi₇.

4. 結言

α -Sr₄SnSi₇ の電子構造とその熱電輸送特性が明らかとなった。当日は計算条件の詳細やその他の等電子不純物についても結果を報告する。

[ref.] S. K. Singh, et al., Intermetallics. 127 (2020) 106981.