

Mg₂Si 的电子结构和热电输运性质的理论研究^{*}

彭 华[†] 王春雷 李吉超 王洪超 王美晓

(山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2009 年 8 月 17 日收到; 2010 年 1 月 5 日收到修改稿)

利用全势线性缀加平面波法, 对 Mg₂Si 的几何结构和电子结构进行了计算, 得到了稳定的晶格参数以及能带和电子态密度. 能带结构表明, Mg₂Si 为间接带隙半导体, 禁带宽度为 0.20 eV. 在此基础上利用玻尔兹曼输运理论和刚性带近似计算了材料的电导率、Seebeck 系数和功率因子. 结果表明, 在温度为 700 K 时 p 型和 n 型掺杂的 Mg₂Si 功率因子达到最大时的最佳载流子浓度分别为 $7.749 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.346 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. 结合实验热导参数, 估算了 700 K 时最高热电优值 ZT 可以达到 0.93. 通过对比不同温度下的输运系数发现, 功率因子与弛豫时间之比的极大值随温度升高而增大, 在中高温区使用材料的最佳掺杂浓度要高于低温区使用材料的最佳掺杂浓度.

关键词: Mg₂Si, 全势线性缀加平面波法, 热电输运性质

PACC: 6155H, 7215, 7125C, 7210

1. 引言

热电材料是一类利用固体内部载流子运动实现热能和电能相互转换的功能材料. 利用热电材料在进行发电和制冷过程中不需要使用传动部件, 因此具有无噪声、无磨损等优点. 由于近年来发展新型能源的需求, 热电材料的研究已成为国际材料研究领域的热点之一^[1-4]. 目前应用较为广泛的热电材料主要有低温区制冷的 Bi₂Te₃^[5, 6]、中温区发电的 PbTe^[7] 以及高温区发电的 SiGe^[8] 等传统热电材料. 然而传统热电材料中含有 Te、Pb 等有害元素, 并且原料价格昂贵, 限制了其大规模的推广应用. 这促使人们探寻经济且无毒环保的热电材料, 其中半导体 Mg₂Si 因具有良好的热稳定性、原材料来源广等特点, 而且价格经济, 已引起了人们的广泛关注.

由于本征的 Mg₂Si 热电转换效率较低, 因而人们采用掺杂、固溶等各种技术来提高 Mg₂Si 的热电性. 早期 Kajikawa 等^[9] 得到 Ag 掺杂的 p 型 Mg₂Si, 样品在 780 K 左右温度下功率因子 $S^2\sigma$ (S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率) 达到 $0.4 \times 10^{-3} \text{ W/m} \cdot \text{K}^2$. 最近 Tani 和 Kido^[10] 采用等离子体火花烧结技术得到未

掺杂的 Mg₂Si 在 700 K 时热电优值 ZT 为 0.04 左右, $S^2\sigma$ 为 $0.25 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$. 而掺杂量为 0.5% 的掺杂 Sb 的 n 型 Mg₂Si, $S^2\sigma$ 最大值提高到 $3.4 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$, 掺杂量为 2% 的样品在 862 K 时 ZT 值达到 0.56, 热电性能得到了极大提高. Zhang 等^[11, 12] 通过掺入 Sb, La 等元素来提高 Mg₂(SiSn) 固溶体的热电性质, 使这类材料的热电性能得到了进一步的提高, 其中 Sb 掺杂的 Mg₂(SiSn) 固溶体最大 ZT 值在 783 K 时约为 0.7, La 掺杂的样品 750 K 下 ZT 值达到 0.75. 这些实验工作充分表明 Mg₂Si 是一种非常具有潜力的热电材料.

相对于材料的实验研究工作, 有关 Mg₂Si 热电性质的理论研究开展较少. 早期 Corkill 和 Cohen^[13] 采用第一性原理赝势方法计算 6 种 II A-IV 化合物的结构、成键和电子结构, 其中得到 Mg₂Si 的禁带宽度为 0.118 eV. Tani 和 Kido^[14] 采用第一性原理方法 (CASTEP 软件) 结合线性响应方法研究了 Mg₂Si 和 Mg₂Ge 的晶格动力学特性, 得到比热容和德拜温度随温度的变化关系. 用同样的方法他们又计算了 As, P, Sb 等元素掺入 Mg₂Si 的形成能和 Mulliken 电荷, 发现这些掺杂元素都有很好的固溶性^[15]. 刘娜娜等^[16] 采用第一性原理方法 (CASTEP 软件) 结合线性响应方法研究了 Mg₂Sn 的电子结构和热力学

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB607504) 资助的课题.

[†] E-mail: penghua@mail.sdu.edu.cn

性质,得到与实验值基本符合的热导率. Akasaka 等^[17]利用全势线性缀加平面波 (FLAPW) 方法 (ABCAP 软件) 计算了 n 型掺杂和 p 型掺杂的 Mg_2Si 的电子结构,并结合玻尔兹曼方程计算了它们的传输性质. 文献^[17]报道,本征和 Bi 掺杂的 Mg_2Si 的 Seebeck 系数与实验结果较为符合,而 Ag 掺杂的 p 型样品的理论结果与实验符合不够理想. 然而对于 Mg_2Si 输运性质与掺杂浓度的关系以及体系的最佳掺杂量方面作者尚未见有系统研究的报道. 本文利用 FLAPW 方法计算 Mg_2Si 的几何和电子结构,然后结合玻尔兹曼输运方程计算 Mg_2Si 的输运系数,并讨论了 Mg_2Si 的输运系数随掺杂量的变化关系以及温度对输运性能的影响.

2. 模型与计算方法

Mg_2Si 具有反萤石型结构,空间群为 $Fm3m$, 晶体结构如图 1 所示. Si 原子位于晶胞的面心和 8 个顶角的位置, Mg 原子处在 8 个小立方体的中心,位于 $(0.25a_0, 0.25a_0, 0.25a_0)$ 处,其中 a_0 为晶格常数. 计算中采用一个 Mg_2Si 晶胞模型,包含 8 个 Mg 原子和 4 个 Si 原子. 对于电子结构的计算,我们利用了基于 FLAPW 计算方法的 Wien2K 软件包^[18], 采用广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联势^[19], 自洽求解 Kohn-Sham 方程. 收敛参数 $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$ 的值设为 8.0, 其中 R_{MT} 是赝模半径, K_{max} 是平面波展开式中的最大倒格子矢量. 计算时 Mg 和 Si 原子的 R_{MT} 取值都为 0.13 nm, 自洽计算的收敛标准为 $1 \times 10^{-5} \text{ Ry}$. 在结构优化和自洽计算中采用布里渊区 $10 \times 10 \times 10$ 的 k 网格点.

热电输运系数是通过半经典的玻尔兹曼电输运方程和刚性带近似 (RBA) 计算得到^[20-26], 其中使用了平滑的傅里叶变换以得到能带的解析形式. 在计算输运性质中,对碰撞项作弛豫时间近似^[20, 27]. 设某时刻载流子分布函数为 f , 而平衡状态的分布函数为 f_0 , 分布函数遵从费米-狄拉克分布. 碰撞后的分布函数产生变化,有

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (1)$$

这里 τ 为弛豫时间,在计算中假定 τ 依然是温度和掺杂量的函数,但在温度和化学势一定时,弛豫时间 τ 和波矢 k 都与能量无关,这种近似计算所得结

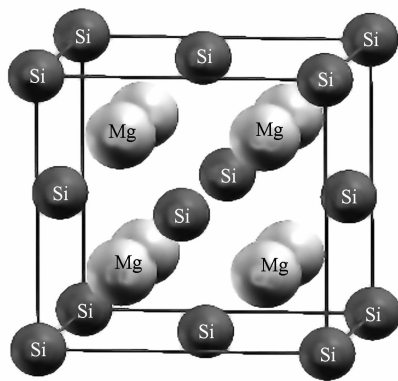


图 1 Mg_2Si 的晶体结构

果与实验结果符合很好^[21, 24].

RBA 方法应用于输运计算是基于输运分布函数的基础上,输运分布函数为

$$C_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,k} C_{\alpha\beta}(i,k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{d\varepsilon}. \quad (2)$$

这里

$$C_{\alpha\beta}(i,k) = e^2 \tau_{i,k} v_{\alpha}(i,k) v_{\beta}(i,k), \quad (3)$$

其中 α 和 β 为张量指数, N 为 k 点个数, $\varepsilon(i,k)$ 为能带的能量, i 为能带指数, μ 为化学势, $v(k)$ 为 k 空间中载流子的群速度,它是电子色散关系 (能带) 的梯度^[28]. 通过对输运分布张量积分得到输运系数,它是温度和化学势的函数,即

$$s_{\alpha\beta}(T;\mu) = \frac{1}{eT\Omega} \int C_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T;\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (4)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(T;\mu) = \frac{1}{\Omega} \int C_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T;\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon. \quad (5)$$

这里 e 和 Ω 分别为电子的电荷量和原胞的体积, T 为绝对温度, $\sigma_{\alpha\beta}$ 为电导率张量. Seebeck 系数张量表示为

$$S_{\alpha\beta}(T;\mu) = \frac{s_{\alpha\beta}(T;\mu)}{\sigma_{\alpha\beta}(T;\mu)}. \quad (6)$$

由于布里渊区的 k 网格点对输运性质的计算影响较大,为提高计算的精度,我们增加了 k 点的个数,计算了布里渊区中 24000 个 k 点的本征值.

3. 电子结构

经过 GGA 优化得到体系稳态时 Mg_2Si 的晶胞体积约为 0.2588 nm^3 , 因此得到 Mg_2Si 的晶格常数为 0.6373 nm , 计算结果与实验值^[29] (0.6338 nm)

基本相同,说明我们选择的计算参量比较合适. 在此基础上,采用 GGA 方法对稳定的晶格结构进行电子结构计算.

计算得到 Mg_2Si 沿布里渊区高对称性方向的能带结构如图 2 所示,图中水平虚线为费米能级的位置,将费米能级选为能量零点,其他能量是以费米能级为参照标准的相对值. 从能带图中可以看出,价带顶和导带底分别位于 $\Gamma(0, 0, 0)$ 和 $X(0.5, 0, 0.5)$ 点,说明 Mg_2Si 为间接带隙半导体. 得到的带隙为 0.20 eV,与其他采用 PBE 交换势的计算结果相近^[30],但比实验上通过测量霍尔系数和电阻率得到的带隙值^[31]0.78 eV 要小,这是由于密度泛函理论会普遍低估带隙值所造成的. 图 3 是 Mg_2Si 的分波态密度,可以看出能量在 $-9 \sim -8$ eV 和 $-5 \sim -10$ eV 范围内,Mg 原子和 Si 原子轨道都有一定的杂化. 其中能量较小的范围($-9 \sim -8$ eV)的态密度主要由 Si 原子的 3s 态电子提供,Si 的 3p 态电子对 $-5 \sim -10$ eV 范围的态密度贡献较大. 由于

材料的电输运性质和载流子的类型主要由费米能级附近的电子结构决定,因此我们只关注费米能级附近的能态密度. 从图 3 可以明显看出, Mg_2Si 价带顶附近的能态密度主要由 Si 的 3p 态电子和 Mg 的 3p 态电子贡献,靠近导带底的能态密度主要由 Mg 原子提供.

4. 输运性质

在 FLAPW 方法计算得到布里渊区 k 点本征值的基础上,采用玻尔兹曼输运方程计算了 Mg_2Si 的热电输运系数. 由于 Mg_2Si 为适合中温区使用的热电材料,因此我们研究温度为 700 K 时的输运系数随掺杂浓度的变化趋势. 计算中我们忽略温度对能带的影响,通过费米能级的上下移动来模拟 n 型掺杂和 p 型掺杂,即采用 RBA 方法^[18,24]. 当 n 型掺杂时,费米能级向上移动,而 p 型掺杂时费米能级向下移动. 图 4 给出了 700 K 时掺入受主元素和施主元素后电导率与弛豫时间之比 σ/τ 随掺杂浓度 n 的变化. 这里掺杂浓度 n 定义为单位原胞内掺入的电子或空穴数. 从图 4 可以看出:随掺杂浓度 n 的增加 σ/τ 呈上升趋势,但 p 型掺杂的 σ/τ 值比 n 型掺杂的值要小. 这主要是由于价带顶和导带底的能带曲率不同,即 k 空间中载流子的群速度不同. 由于价带顶附近的色散曲线的曲率小于导带顶的曲率,从而导致 (2) 式中的 n 型掺杂的输运分布函数 $C_{\alpha\beta}$ 值大于 p 型掺杂的 $C_{\alpha\beta}$ 值,进而有 n 型掺杂的 σ/τ 值大于 p 型掺杂的 σ/τ 值.

为研究掺杂浓度对 Seebeck 系数的影响,我们分别给出了 p 型掺杂和 n 型掺杂的 Seebeck 系数随掺杂浓度的变化,如图 5 所示. 从图 5 可以看出,随掺杂浓度的增大,所得到的 p 型掺杂和 n 型掺杂的 Seebeck 系数绝对值都是先增大后减小. 这一趋势与 Bi_2Te_3 和 CoSb_3 的理论计算结果^[18]以及笼状 Si 结构的计算结果^[23]趋势相同. 由于本征的 Mg_2Si 具有较低的载流子浓度,此时 Seebeck 系数值较大. 当掺入受主或施主元素时,载流子浓度增加,费米能级移向价带或导带,导致 Seebeck 系数减小^[22]. 当费米能级深入价带或导带内,Seebeck 系数趋于零. 从图 5 可以看出,Seebeck 系数最大值分别为 232.73 和 249.63 $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$,此时对应 p 型掺杂和 n 型掺杂浓度 n 分别是 0.0046 和 0.00396,即平均一个原胞

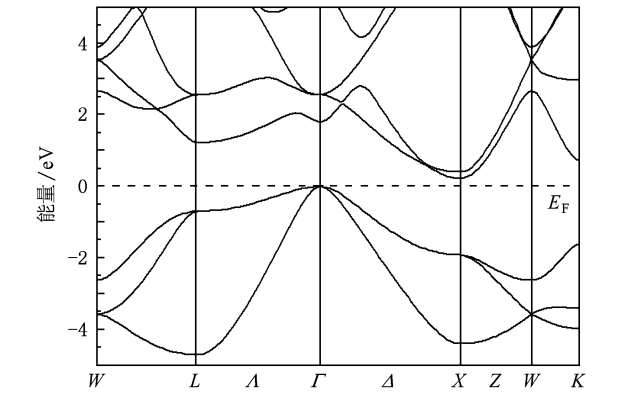


图2 Mg_2Si 的能带结构

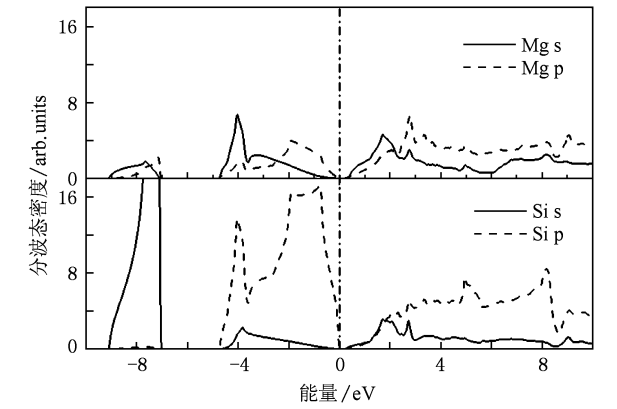


图3 Mg_2Si 的分波态密度

掺入受主元素提供 0.0046 个空穴,或者掺入施主元素引入 0.00396 个电子. 换言之,p 型掺杂和 n 型掺

杂的掺杂量为 0.46% 和 0.39% 时是 Seebeck 系数最大时的掺杂浓度.

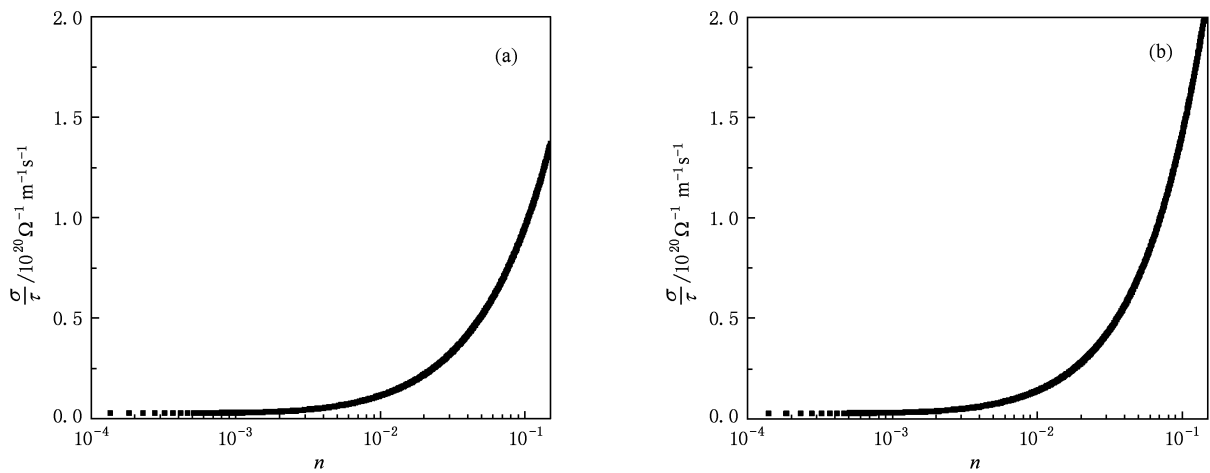


图 4 σ/τ 随掺杂浓度 n 的变化 (a) p 型掺杂, (b) n 型掺杂

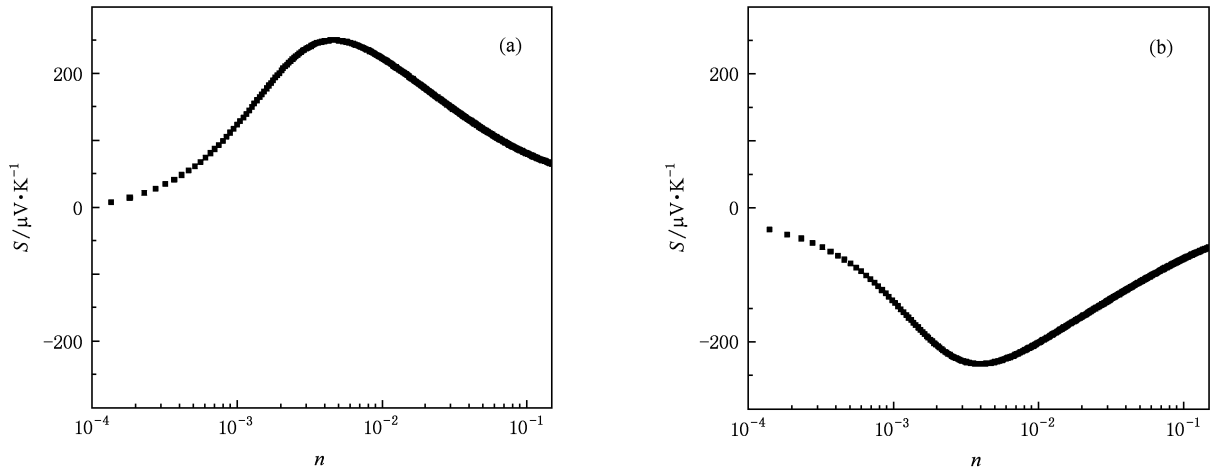


图 5 Seebeck 系数 S 随掺杂浓度 n 的变化 (a) p 型掺杂, (b) n 型掺杂

温度为 700 K 时的 p 型掺杂和 n 型掺杂的功率因子 $S^2\sigma$ 与弛豫时间 τ 之比 $S^2\sigma/\tau$ 随掺杂浓度的变化关系如图 6 所示. 从图 6 可以看出, p 型掺杂和 n 型掺杂的功率因子随掺杂浓度的增加先增大后减小, 最大 Seebeck 系数并不对应最大功率因子, $S^2\sigma/\tau$ 最大值的位置相对于 Seebeck 系数的峰值位置向两侧偏移, 即获得功率因子最大值的最佳掺杂浓度比获得 Seebeck 系数最大值对应的掺杂浓度要大. 在温度为 700 K 时 Mg_2Si 的 p 型掺杂和 n 型掺杂的最佳掺杂浓度 n 分别为 0.0338 和 0.0588, 对应材料内部的载流子浓度分别是 $7.749 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.346 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. 此时, 费米能级的位置相对于未掺杂时的费米能级分别向下移动了 0.2168 eV 和向

上移动了 0.4104 eV. 对比图 6 (a) 和 (b) 可以看出, n 型掺杂的 $S^2\sigma/\tau$ 值比 p 型掺杂的对应值大. 由于 n 型掺杂和 p 型掺杂时载流子类型不同对弛豫时间 τ 造成的影响也不同, 因此要对比不同掺杂类型的热电性能需要进一步计算弛豫时间的值.

为估计掺杂 Mg_2Si 的 ZT 值, 我们采用文献 [32] 实验测得未掺杂的 Mg_2Si 晶体 700 K 时的晶格热导率 $\kappa_l = 4 \text{ W/mK}$. 电子热导率通过 Wiedemann-Franz 定律 $\kappa_e = L\sigma T$ 计算得到, 其中 L 为洛伦兹常数, $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$. 此外, 采用文献 [30] 实验中掺杂 Sb 的 Mg_2Si 载流子浓度为 $8.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时的电导率 $\sigma = 8.72 \times 10^{-4} \text{ }\Omega\text{cm}$, 同时采用计算得到的相同载流子浓度下的 $\sigma/\tau = 8.46 \times 10^{19}$

$\Omega^{-1}\text{ms}^{-1}$, 得出弛豫时间 $\tau = 2.1 \times 10^{-14}$ s. 进而得到电导率随掺杂浓度的变化关系. 假定弛豫时间不随掺杂量的变化而变化, 由 $ZT = \sigma S^2 T / (\kappa_1 + LT\sigma)$

计算得到 700 K 时最大 ZT 值可以达到 0.93. 因此, Mg₂Si 在优化载流子浓度后可以获得较高的 ZT 值.

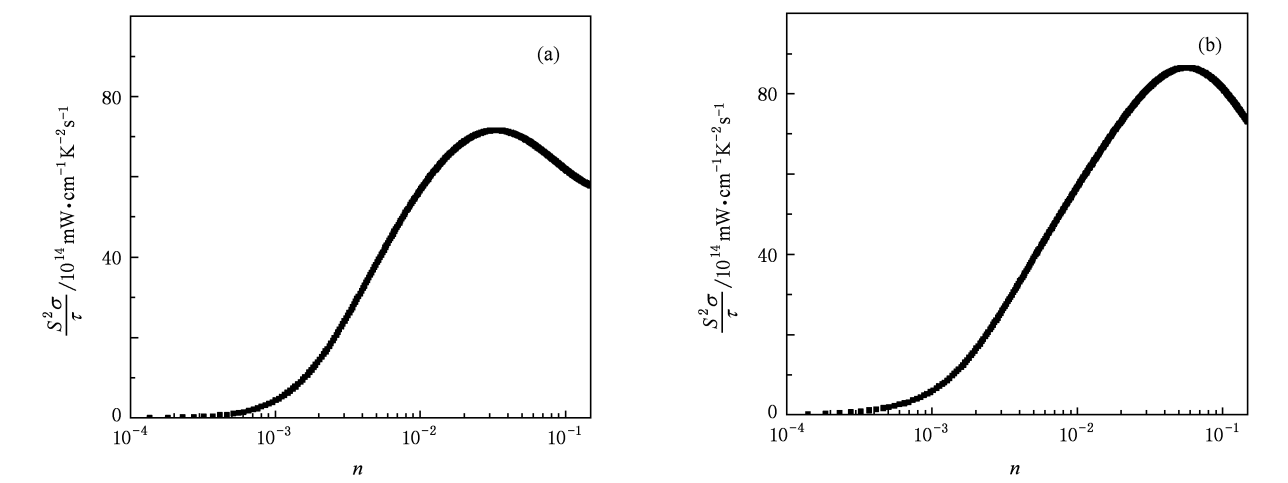


图6 $S^2\sigma/\tau$ 随掺杂浓度 n 的变化 (a) p 型掺杂, (b) n 型掺杂

为研究输运系数和最佳掺杂量随温度的变化关系, 我们估算了不同温度下的最佳掺杂浓度、最佳载流子浓度以及所对应的 Seebeck 系数和功率因子与弛豫时间的比值. 表 1 给出了温度为 300, 500, 700 和 900 K 时所对应的最佳掺杂浓度、最佳载流子浓度和相对应的 Seebeck 系数和功率因子的值. 可以看出, 在高温时, Mg₂Si 达到最大功率因子所需要的最佳掺杂浓度增加, p 型掺杂的最佳载流子浓度在 300 K 时为 0.0087, 而在 900 K 时为 0.0581. n 型掺杂的最佳掺杂浓度在 300 K 时为 0.0383, 而在

900 K 时为 0.0717. 在最佳掺杂浓度时, n 型掺杂和 p 型掺杂的 Mg₂Si 的最大功率因子与弛豫时间的比值在高温时相对低温时要高. 由表 1 给出不同掺杂类型的数值对比可以看出, p 掺杂时的 Seebeck 系数比 n 掺杂的 Seebeck 系数大. 对比不同掺杂类型的 $S^2\sigma/\tau$ 的值可以看出, 温度为 300 K 时 p 型掺杂的最佳掺杂浓度对应的 $S^2\sigma/\tau$ 值要比 n 型掺杂的 $S^2\sigma/\tau$ 值大, 而在温度为 500, 700, 900 K 时 n 型掺杂的 $S^2\sigma/\tau$ 值要比 p 型掺杂的 $S^2\sigma/\tau$ 值大.

表 1 估算 Mg₂Si 的 ZT 值时所用参数

温度/K	掺杂类型	最佳掺杂浓度	最佳载流子浓度/ 10^{19} cm^{-3}	$S/\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$	$\frac{S^2\sigma}{\tau}/10^{11} \text{ W} \cdot \text{K}^{-2} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
300	p	0.0087	1.998	148.623	24.082
	n	0.0383	8.759	-60.987	19.883
500	p	0.0197	4.525	147.249	46.438
	n	0.0495	11.330	-85.620	49.571
700	p	0.0338	7.749	143.568	71.576
	n	0.0588	13.460	-103.594	86.814
900	p	0.0581	13.320	133.422	100.436
	n	0.0717	16.410	-114.066	128.726

5. 结 论

由第一性原理方法对 Mg_2Si 的电子结构研究显示 Mg_2Si 是间接带隙半导体, 价带顶附近的能态密度主要由 Si 的 3p 态电子和 Mg 的 3p 态电子贡献, 靠近导带底的能态密度主要来源于 Mg 原子. 由玻尔兹曼输运理论和 RBA 所得到的传输性质表明, 适度掺杂可以有效地提高 Mg_2Si 的热电性能. 本文给

出了 p 型掺杂和 n 型掺杂的 Mg_2Si 最佳掺杂浓度的值, 以及最佳掺杂浓度时 Seebeck 系数随温度的变化. 研究发现, 在低温区 (300 K 左右) p 型掺杂的功率因子与弛豫时间的比值大于 n 型掺杂的相应值, 而中高温区 (700 K 左右) 的情况却相反, n 型掺杂的功率因子与弛豫时间的比值大于 p 型掺杂的相应值. 结合实验的热导率参数, 估算了典型温度 (700 K) 时最大 ZT 值可以达到 0.93.

-
- [1] Liu W S, Zhang B P, Li J F, Zhang H L, Zhao L D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3791 (in Chinese) [刘玮书、张波萍、李敬锋、张海龙、赵立东 2008 物理学报 **57** 3791]
- [2] Hochbaum A I, Chen P K, Delgado R D, Liang W J, Garnett E C, Najarian M, Majumdar A, Yang P D 2008 *Nature* **451** 163
- [3] Tang X F, Chen L D, Goto T, Hiraial T, Yuan R Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2823 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、後藤孝、平井敏雄、袁润章 2002 物理学报 **51** 2823]
- [4] Cai K F, Yan C, He Z M, Cui J L, Stiewe C, Müller E, Li H 2009 *J. Alloys Compd.* **469** 499
- [5] Goldsmid H J 1964 *Thermoelectric Refrigeration* (New York: Plenum) p37
- [6] Jang J, Xu G J, Cui P, Chen L D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4849 (in Chinese) [蒋俊、许高杰、崔平、陈立东 2006 物理学报 **55** 4849]
- [7] Tung Y W, Cohen M L 1969 *Phys. Rev.* **180** 823
- [8] Heller M W, Nasby R D, Johnson R T 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 4113
- [9] Kajikawa T, Shida K, Shiraishi K, Ito K, Omori T, Hirai M, Shonan T 1998 *Proceedings of the 17th International Conference on Thermoelectrics* (Nagoya: IEEE) p362
- [10] Tani J I, Kido H 2007 *Intermetallics* **15** 1202
- [11] Zhang Q, Yin H, Zhao X B, He J, Ji X H, Zhu T J, Tritt T M 2008 *Phys. Stat. Sol. (a)* **205** 1657
- [12] Zhang Q, He J, Zhao X B, Zhang S N, Zhu T J, Yin H, Tritt T M 2008 *J. Phys. D* **41** 185103
- [13] Corkill J L, Cohen M L 1993 *Phys. Rev. B* **48** 17138
- [14] Tani J I, Kido H 2008 *Comput. Mater. Sci.* **42** 531
- [15] Tani J I, Kido H 2008 *Intermetallics* **16** 418
- [16] Liu N N, Song R B, Sun H Y, Du D W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7145 (in Chinese) [刘娜娜、宋仁伯、孙翰英、杜大伟 2008 物理学报 **57** 7145]
- [17] Akasaka M, Iida T, Matsumoto A, Yamanaka K, Takanashi Y, Imai T, Hamada N 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 013703
- [18] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D, Luitz J 2001 *WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna: Technische Universität Wien)
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [20] Madsen G K H, Singh D J 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 67
- [21] Lykke L, Iversen B B, Madsen G K H 2006 *Phys. Rev. B* **73** 195121
- [22] Yang J, Li H M, Wu T, Zhang W Q, Chen L D, Yang J H 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 2880
- [23] Singh D J 2008 *Phys. Rev. B* **76** 085110
- [24] Wang W, Wang Z Y, Wang L L, Liu H J, Shi J, Li H, Tang X F 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 013709
- [25] Li J C, Wang C L, Wang M X, Peng H, Zhang R Z, Zhao M L, Liu J, Zhang J L, Mei L M 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 043503
- [26] Akasaka M, Iida T, Matsumoto A, Yamanaka K, Takanashi Y, Imai T, Noriaki H 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 013703
- [27] Feng D, Jin G J 2003 *Condensed Matter Physics* (Vol. 1) (Beijing: Higher Education Press) p227 (in Chinese) [冯端、金国钧 2003 凝聚态物理学(上卷)(北京:高等教育出版社)第 227 页]
- [28] Scheidmantel T J, Ambrosch-Draxl C, Thonhauser T, Badding J V, Sofo J O 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125210
- [29] Anastassakis E, Hawranek J P 1972 *Phys. Rev. B* **5** 4003
- [30] Kalarasse F, Bennecer B 2008 *J. Phys. Chem. Solids* **9** 1775
- [31] Morris R G, Redin R D, Danielson G C 1958 *Phys. Rev.* **109** 1909
- [32] Akasaka M, Iida T, Nemoto T, Soga J, Sato J, Makino K, Fukano M, Takanashi Y 2007 *J. Cryst. Growth* **304** 196

Theoretical investigation of the electronic structure and thermoelectric transport property of Mg_2Si ^{*}

Peng Hua[†] Wang Chun-Lei Li Ji-Chao Wang Hong-Chao Wang Mei-Xiao

(*State Key Laboratory of Crystal Materials, School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China*)

(Received 17 August 2009; revised manuscript received 5 January 2010)

Abstract

Full-potential linearized augmented plane wave method and Boltzmann transport properties have been used to investigate the crystal structure and electronic structure of Mg_2Si . Electronic conductivity, Seebeck coefficient and power factor are calculated. Energy band structure shows that Mg_2Si is an indirect semiconductor with energy band gap of about 0.20 eV. Transport properties versus the doping level have been calculated for the n type and p type doped materials at 700 K. The optimal carrier concentration corresponding to the maxima of power factor are obtained, which are $7.749 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and $1.346 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ for the p-doping and n-doping respectively. Maximum ZT value of 0.93 has been estimated in combination with experimental data of thermal conductivity. From the transport properties at different temperatures, we found that the ratio of power factor to relaxation time is enhanced when the temperature increases. Optimum doping level of materials used in middle and high temperature range is higher than that of materials used in low temperature.

Keywords: Mg_2Si , full-potential linearized augmented plane wave method, thermoelectric transport property

PACC: 6155H, 7215, 7125C, 7210

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB607504).

[†] E-mail: penghua@mail.sdu.edu.cn