

# クラスレート半導体 Ba-Ga-Sn の電子構造に対する Ge 置換効果の計算

## Study of electronic structure on Ge-substituting Ba-Ga-Sn clathrates

山口大メディア<sup>1</sup>, 山口大院理工<sup>2</sup>, デンソー (株)<sup>3</sup> ○赤井 光治<sup>1</sup>, 岸本堅剛<sup>2</sup>,  
河野欣<sup>2,3</sup>, 小柳剛<sup>2</sup>, 山本 節夫<sup>2</sup>

MITC, Yamaguchi. Univ.<sup>1</sup>, Graduate School of Sci. and Eng., Yamaguchi. Univ.<sup>2</sup>, DENSO Co.<sup>3</sup>,

○Koji Akai<sup>1</sup>, Kengo Kishimoto<sup>2</sup>, Yasushi Kono<sup>2,3</sup>, Tsuyoshi Koyanagi<sup>2</sup>, Setsuo Yamamoto<sup>2</sup>,

E-mail: akai@yamaguchi-u.ac.jp

### はじめに

カゴ状構造を持つクラスレート半導体は「Phonon Glass Electron Crystal」の性質を持つ物質として興味を持たれている。このようなクラスレート半導体では色々なタイプが知られているが、タイプ 8 構造 Ba-Ga-Sn クラスレートに注目している。最近、岸本等は Ge を添加することで、*p* 型の熱電性能が著しく向上することを報告した。[1] 本研究では、この Ge 置換が電子構造におよぼす影響について電子構造計算手法を用いて調べた。

### 計算方法

タイプ 8 型クラスレート Ba-Ga-Sn は空間群: *cI*54 の構造を持ち、既約な単位格子内に 27 個の原子を含んでいる。このとき、Ga と Sn でホスト骨格を形成しているが、Ge 置換では、更に Ge が加わり、これらの原子がほぼランダムに配置した構造を成している。計算では、このランダム配置を考慮するため 54 原子のスーパーセルを用いた。まず、3 元系の Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub> において、実験結果と整合性の良いバンド構造を与える Ga/Sn 配置モデルを決めた。次に、その配置モデルにおいて、Sn サイトの幾つかを Ge で置換することで、Ba-Ga-Ge-Sn の構造を決めた。電子構造計算は FLAPW 法に基づく、WIEN2k コードを用いた。計算では全ての場合において全エネルギーが最小になるように原子位置の最適化を行った。

### 結果と考察

計算された Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>1</sub>Sn<sub>29</sub> のバンド構造を図 1 に示す。この計算では、スーパーセル内に Ge 原子を 1 つ置いた。Ge 置換するサイトには

2a, 8c, 12d, 24g の 4 種類あるため、その全てについて計算した。(2a: 赤, 8c: 紫, 12d: 黄, 24g: 緑) Ge を置換していない Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub> の計算結果を実線で示している。なお、図中の  $K = Q$  は  $Q = (1/4, -1/4, -1/2)$  を示す。

図から分かるように、Ge 置換により、それぞれのバンドが若干変化するが、Ge をどのサイトに配置しても大きな変化は見られていない。また、価電子帯端および伝導帯端のどちらにおいても、Ge 原子添加によるバンド構造の変化量はほとんど同じである。

以上により、Ge 置換により Ba-Ga-Sn のバンド構造は変化するが、その影響は小さい。更に Ge 置換量が多い場合についても検討を行う。

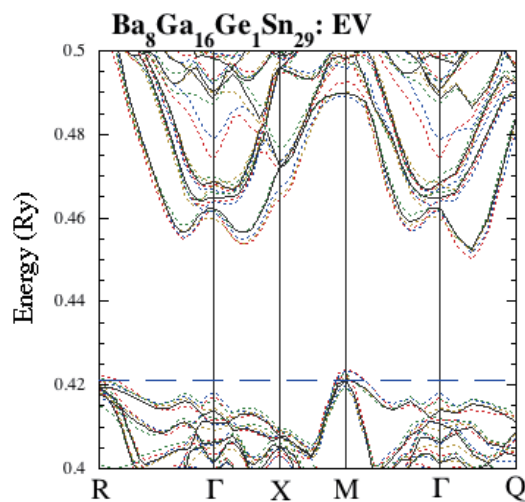


図 1: Band structure of Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>1</sub>Sn<sub>29</sub>.

### 謝辞

この研究は科学研究費補助金 (C) 23560838 の支援を受けた。

### 参考文献

- [1] K. Kishimoto et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 45 (2012) 445306.