

イオンモデルによる Sn クラスレート半導体 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ における Ga 分布ゆらぎの解析

Study of Ga distribution in Sn clathrate semiconductor $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ by the ionic model

山口大¹, 松本浩一, [○]赤井光治¹, 岸本堅剛¹, 栗巢普輝¹, 小柳剛¹, 山本節夫¹

Yamaguchi Univ., K. Matsumoto, [○]K. Akai, K. Kishimoto, H. Kurisu, T. Koyanagi, S. Yamamoto

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

はじめに

Sn クラスレート半導体 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ (BGS) は中温域で $ZT \sim 1$ の性能を示す熱電材料である。この物質は、更に第 4 元素で置換することで高性能化が実現している。[1,2]我々は、このような BGS の輸送物性を特徴づける要因として、III 族元素 Ga の空間配置に注目している。既に、最近接 Ga-Ga 相互作用モデルにおいて、単位格子当たり 2 個程度の Ga 分布ゆらぎを持つことを報告した。[3]しかし、実際の BGS 内の Ga はアニオン的であり、離れた Ga 間で静電斥力が働くため、Ga ゆらぎが抑制される可能性がある。本研究では、Ga および Ba をイオンとするイオンモデルを用い、Ga 分布のゆらぎについて調べる。

計算方法

BGS は Fig. 1 に示すような構造を持ち、図で色を変えて示しているように 4 つのサイト、2a, 8c, 12d, 24g がある。Ga 原子が Sn 原子を置換する場合、どのサイトに入るかにより、エネルギーが異なる。Ga の配置はこれらの Ga 占有サイトに対する占有エネルギー依存性および Ga 間の相互作用を考慮することにより決めることができる。計算では、Ga が熱平衡分布を取ると仮定し、Ga 配置エネルギーからモンテカルロ法により分布を決める。このとき、熱平衡分布の温度は、BGS の融点とした。また、個々の Ga 配置に対するエネルギーは共有結合エネルギーと静電エネルギーに分け、共有結合エネルギーは第一原理計算から、静電エネルギーは Ga^+ および Ba^{2+} として計算した。ただし、静電エネルギーの計算では周期的なスーパーセル構造を用いているため、無限和を計算する必要がある。この無限和の計算には Ewald 法を用いた。

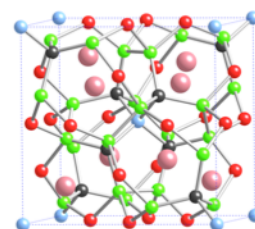


Fig. 1: Unit cell structure of $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$.

計算結果と考察

Table 1 に最近接(NN)モデルおよびイオンモデルにおいて計算された最近接間 Ga 相互作用 U および各サイトに対する Ga 占有エネルギー $E(\text{サイト})$ を示す。NN モデルでは結合エネルギーと静電エネルギーの合わせた値であり、イオンモデルでは静電エネルギーの計算値を NN モデルのエネルギー値から差し引くことで、各エネルギー値を計算している。興味深いことに、イオンモデルでは結合エネルギーのサイト依存性が小さくなっている。このことは、NN モデルに見られる Ga 占有エネルギーのサイト依存性は主に Ga-Ga 間および Ga-Ba 間の静電相互作用に起因していることを示す。Ga 配置のゆらぎについては当日の講演で紹介する予定である。

Table 1: Calculated model parameters (eV).

model	E(2a)	E(8c)	E(12d)	E(24g)	U
Ion	0.0	0.04	0.16	0.13	0.05
NN	0.0	0.11	0.31	0.25	0.13

謝辞

本研究は科学研究費(C)23560838 の支援を受けた。

参考文献

- [1] Deng et al. JAP **108** (2010) 073705.
- [2] Saiga et al., J. Alloy. Compd. **537**(2012) 303.
- [3] 松本他, TSJ2012 予稿集 (2012) 39.