

反射率測定による $K_8Ga_8Si_{38}$ クラスレートのバンド構造評価Characterization of band structure of $K_8Ga_8Si_{38}$ clathrate by optical reflectance茨城大¹⁾, 物材機構²⁾, 岐阜大学³⁾飯岡優¹⁾, 鶴殿治彦^{1,*)}, 今井基晴²⁾, 青木正人³⁾Ibaraki Univ.¹⁾, NIMS²⁾, Gifu Univ.³⁾°M. Iioka¹⁾, H. Udono^{1,*)}, M. Imai²⁾ and M. Aoki³⁾*E-mail: udono@mx.ibaraki.ac.jp

【はじめに】IV族元素で構成される Si、Ge 系のクラスレート化合物は低環境負荷な材料であり、太陽電池への応用が期待されている。中でもゲストフリーII型クラスレート Si_{136} 、 $(Si/Ge)_{136}$ は直接遷移型のバンド構造を持ちエネルギーギャップが c-Si より大きく、その制御も可能と考えられることから注目される^[1]。我々は、この Si 系クラスレートと組み合わせる多層構造太陽電池用材料として 3 元系 I 型クラスレートに注目し $K_8Ga_8Si_{38}$ の物性評価を行っている。これまでに電気測定および光吸収測定から $K_8Ga_8Si_{38}$ が半導体であることおよび間接遷移型のバンド構造が見られることを報告している^[2]。しかし、光吸収測定から求めたギャップエネルギーは理論計算値に比べて非常に小さかった。この原因として、試料の高いキャリア濃度の影響で吸収端エネルギーが低く見積もられている可能性がある。今回、正反射測定により $K_8Ga_8Si_{38}$ 単結晶の反射率を正確に測定し、KK 変換によって高い吸収領域のスペクトルを求め、吸収端エネルギーを再評価した。

【実験方法】測定試料はバルク $K_8Ga_8Si_{38}$ 単結晶を厚さ 800 μm まで研磨し、鏡面仕上げをした試料を用いた。正反射測定は顕微 NIR-VIS 分光装置を用いて 4600 cm^{-1} -25000 cm^{-1} の範囲において室温で行った。得られた反射率を KK 変換し、光学定数から光吸収係数を算出した。理論スペクトルは VASP プログラムによって計算した電子構造から算出した。

【結果と考察】反射率は 3eV 以下で特異な構造は無く単調に減少した。図 1 に理論計算および実験から求めた反射率を KK 変換し算出した光吸収スペクトルを示す。吸収係数は実験値、理論値共に 1.0eV 付近から上昇し、類似した形状が見られた。吸収端近傍の実験スペクトルを $h\nu-\alpha^{1/2}$ プロットにより解析した結果、吸収端エネルギーとして約 1.2eV の値が得られた。この値は、今井らが理論的に予測した $K_8Ga_8Si_{38}$ のエネルギーギャップ(1.25 eV)^[2] に近い値であり、今回の結果から実験値と理論値で良い一致が見られた。

【参考文献】[1] T. Kume et al., APAC-Silicides 2013, Tsukuba, 27-PM-I-3 (2013). [2] M. Imai et al., Dalton Trans., 40, 4045 (2011).

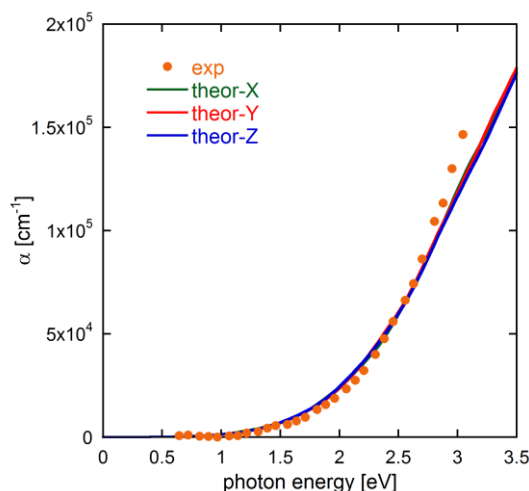


図 1 正反射率及び理論計算から求めた $K_8Ga_8Si_{38}$ 結晶の吸収スペクトル