

4元Siクラスレート Rb-Na-X-Si ($X=\text{Ga}, \text{Zn}$) の電子構造

Electronic structure on quaternary Si-based Clathrates Rb-Na-X-Si ($X=\text{Ga}, \text{Zn}$)

山口大¹, ○赤井 光治¹, 岸本堅剛¹, 小柳剛¹, 山本節夫¹

Yamaguchi. Univ.¹, ○K. Akai¹, K. Kishimoto¹, T. Koyanagi¹, S. Yamamoto¹,

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

はじめに

Si クラスレート構造安定性、軽量、安価、供給体制など多くの利点を持ち注目されるが、熱電性能面に課題を持つ。特に p 型材料が乏しく、良好な輸送特性を持ちキャリア制御可能な Si クラスレートの開発が望まれている。[1] 本研究ではホスト原子の置換量を抑制できるアルカリ元素充填系に注目する。最近、4 元系 Si クラスレート Rb-Na-X-Si ($X=\text{Ga}, \text{Zn}$) が合成された。[2] この物質の可能性を電子構造計算により調べる。

計算方法

Si クラスレート Rb-Na-X-Si は図 1 に示されるようなタイプ I 構造を持つ。ゲストサイトは小さいカゴ内の 2a(黄色)と大きいカゴ内の 6d(赤色)、ホストサイトは 6c(褐色)、16i(水色)、24k(青色)の 3 種類ある。図内に単位格子を実線四角で表示している。ゲスト元素の Rb と Na はイオンサイズに応じ、それぞれ 6d と 2a にほぼ入り、ホスト元素の Zn は 6c に、置換数の多い Ga では 6c と 24k にほぼ同数入ることが実験から確認されている。実験で作成されている試料は化学量論的では無いが、計算では簡単のため、 $\text{Rb}_6\text{Na}_2\text{Zn}_6\text{Si}_{40}$ (RNZS) および $\text{Rb}_6\text{Na}_2\text{Ga}_8\text{Si}_{38}$ (RNGS) の組成とした。この時、RNZS は Zintl 則から単位格子あたり 4 個電子が不足し、RNGS は真性半導体となることが予想される。電子構造計算には WIEN2k を用いた。

結果と考察

計算された RNZS のバンド構造を図 2 に示す。破線は Fermi 準位を表し、価電子帯でホール 4 つ分空いた位置にある。Zn では電子が 2 つ不足するとした場合の Zintl 則に一致する。本計算ではキャリアが真性領域ではないが、Zintl 則に従

うことが確認できたため Zn 添加数が単位格子あたり 4 個の場合では半導体となることが示唆される。バンドギャップの計算値は $E_g=0.49\text{eV}$ となった。なお、交換-相関関数に PBEsol を用いているため、バンドギャップ値は過小評価されていると考えられる。ギャップが比較的に広いため高温域の熱電材料として期待できる。もし p 型が実現すれば、価電子帯のバンドはかなり平坦であり、大きなゼーベック係数を持つことが予想される。一方、Ga 置換の RNGS はバンドギャップが開かず、金属的なバンド構造を持つ計算結果となった。

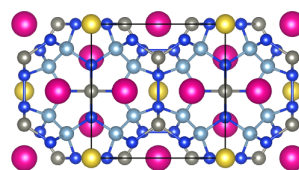


図 1: Crystal structure of a type-I Clathrate.

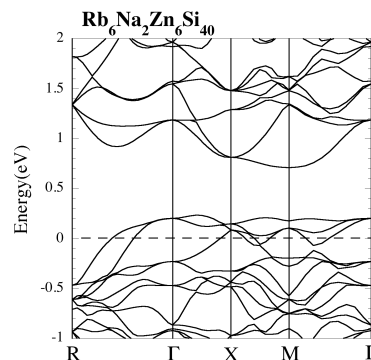


図 2: Band structure of $\text{Rb}_6\text{Na}_2\text{Zn}_6\text{Si}_{40}$.

謝辞

本研究は科研費 15K06487 および NEDO 助成事業の支援を受けた。

参考文献

- [1] Munetho et al., J. Electro. Matter., **43**, 2430, (2014).
- [2] Schöfer et al., Inorganics. **2**, 79 (2014).