Wanner 関数法を用いた熱電クラスレートに対する電子状態の検討

Study of electronic states in thermoelectric Clathrates by WFs

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, ○Koji Akai¹, Kengo Kishimoto¹, Tsuyoshi Koyanagi¹, Setsuo Yamamoto¹,

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

カゴ状の構造を持つクラスレート半導体はガラス並みに低い格子熱伝導率を持つとともに、ホスト原子間の共有結合ネットワークにおいて高いキャリア移動率が期待され、高性能熱電材料の候補として期待されている。実際に、Ge系やSn系において無次元性能指数 zT が1を超える高い熱電性能を持つ材料が得られており、[1,2,3] 更なる熱電性能の向上が求められている。

熱電性能を向上させる指針の1つとしてマルチバレイによる Seebeck 係数の増大がある。高い熱電性能が得られているクラスレート半導体ではバンド端近傍に複数のバレイを持ち、マルチバレイによる熱電性能の向上が指摘されている。更に最近クラスレート半導体において非常に多くのバレイを持つ可能性が理論的に指摘され、極端に多いマルチバレイにより飛躍的な熱電性能の増大が期待されることが明らかとなった。[4]

実際に合成の可能性を持ち、多数のバレイを持つことが期待される熱電クラスレートとして、タイプI構造を持つCs-Geクラスレートに注目している。これまでに、我々はCs-Geクラスレート半導体に対して、多数のバレイを持つバンド構造と分子構造との関係を明らかにすることを目指し、Maximally Localized Wannier Function (MLWF) を用いた計算を行ってきた。[5] バンドギャップ近傍のバンドに限定したMLWFでは、計算されたWFはクラスレートのカゴ程度の大きさに広がっており、原子サイズに局在性した原子軌道的なWFは得られてはいない。

ホスト格子がIV族やIII族の元素で構成される熱電クラスレートの電子状態は局所的に4配位の分子構造を持ち、ダイヤモンド構造を持

つ場合の sp^3 混成軌道により理解されると考えられている。本研究ではCs-Geクラスレートと同じタイプI構造を持ち、原子構造がより単純なクラスレート半導体 Si_{46} (c- Si_{46}) についてMLWFを用いた電子状態の検討をダイヤモンド構造Si (d-Si) との相違に注目しつつ行う。

MLWFの方法では、WF $|\mathbf{Rn}\rangle$ は Bloch 関数 $|\Psi_{nk}\rangle$ を用いて、以下のような Unitary 変換で定義されている。[6,7]

$$|\mathbf{Rn}\rangle = \frac{1}{N} \sum_{mk} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} U_{nm}^{(k)} |\Psi_{mk}\rangle,$$

ここで、 n, m はバンド指数、 $\mathbf{R}, \mathbf{k}$ は格子点および波数、 N は全単格子数、 $U_{nm}^{(k)}$ は Unitary 行列を表す。また、Unitary 行列 $U_{nm}^{(k)}$ は考慮するバンド領域においてWFの広がり関数 Ω を最小にするように決められる。

$$\Omega = \langle \mathbf{0n} | r^2 | \mathbf{0n} \rangle - \langle \mathbf{0n} | r | \mathbf{0n} \rangle^2 \dots$$

具体的な計算では、Bloch関数の計算はFLAPW-GGA法に基づくWien2kコードを用い、Bloch関数からWannier関数への変換にはWannier90コードを用いた。

謝辞

本研究は科研費15K06486およびNEDO1501572-0の支援を受けた。

参考文献

- [1] Saramat *et al.*, J.Appl.Phys.**99**(2006)023708.
- [2] Saiga *et al.*, J.Alloys.Comp.**537**(2012)303.
- [3] Kishimoto *et al.*, J.Appl.Phys.**118**(2015)125103.
- [4] Norouzzodeh *et al.*, Sci,Rep.**4**(2014)7028.
- [5] 赤井等., 第13回熱電学会予稿集(2016)103.
- [6] Marzari *et al.* Phys.Rev.**B56**(1997)12847.
- [7] Souza *et al.* Phys.Rev.**B65**(2001)035109.