Theoretical studies on the electronic structures of quaternary Pb- and Sr-chalcogenide alloy system

四元混晶カルコゲナイド系の電子構造に関する理論研究

Norihisa OYAMA, Mamiko IMAMURA, and Eiji OHTA

*Department of Instrumentation Engineering, Faculty of Science and Technology, Keio University,
3-14-1, Hiyoshi, Kohoku, Yokohama, Kanagawa, 223 Japan
TEL: 045-563-1151(EX.3501) FAX: 045-563-0322*

Kyozaburo TAKEDA

*Department of Materials Science and Engineering, School of Science
and Engineering, Waseda University,
3-4-1, Ohkubo, Shinjuku, Tokyo, 169 Japan
TEL: 03-5286-3315 FAX: 03-5286-3315*

Makoto SAKATA

*School of Medicine, Kyorin University,
6-20-2, Shinkawa, Mitaka, Tokyo, 181 Japan
TEL: 0422-47-5511(EX.3661) FAX: 0422-44-4163
(Received 1, December 1995 Accepted 12, March 1996)*

In order to investigate a possibility to tailor the system's band gap of the quaternary alloyed Pb-, Sr-chalcogenide compounds, we theoretically study the electronic structures and their characteristics based on the semi-empirical band calculation and the coherent potential approximation(CPA) approach. The calculated energy gap of both the ordered alloy system and the random system is greatly influenced by the presence of Pb. And for the ordered system, the atomic arrangement around Pb atoms causes the change of the energy gap.

Keywords : Quaternary Alloyed Pb-,Sr-Chalcogenide Compound, LCAO method, CPA approach

I. INTRODUCTION

Pb-カルコゲナイドは最も早い時期から発電用及び冷却用熱電材料として開発されてきた。熱電材料の性能指数 Z は広い温度範囲で大きな値を持つことが望ましいが、 Z は Seebeck 係数 α 、熱伝導度 κ 、および比抵抗 ρ に依存する。これらのパラメータ α 、 κ 、 ρ は温度 T だけでなく電子構造および不純物に依存する。

一方、四元混晶体としての Pb-,Sr-カルコゲナイドは三元混晶体に比べて系のバンドギャップと格子定数を独立に調整できる。この系を構成する Pb-カルコゲナイドは約 0.4eV のバンドギャップを示すが、Sr-カルコゲナイドは 4.0eV 以上である

ため、^{1,2} 組成比を変えることによりエネルギーギャップの値は赤外領域から紫外領域まで調整できると期待される。そこで本研究では四元混晶体である $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{A}_y\text{B}_{1-y}$ ($\text{A}, \text{B} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) を取り上げてその電子構造に注目し、様々な動作温度の要求に応える材料設計としての理論計算を行った。本研究では陽イオンと陰イオンの組成比を変化させて、混晶系のエネルギーギャップを計算した。計算は規則系と不規則系について行い、エネルギーバンド端の陽イオンおよび陰イオンの配置による依存性を調べた。

II. THEORETICAL METHODOLOGY

Pb-, Sr-カルコゲナイドは共に岩塩構造をとり、格子定数の差は 5%未満である^{3,4}。したがって、これらの構成元素からなる四元混晶体も岩塩構造をとると考えられる。そこで規則型についてはある組成比に対して超格子構造を想定し、Slater-Koster の LCAO 法(Linear Combination of Atomic Orbital)を用いてエネルギーバンドの計算をすることにより、バンド端付近の電子構造の解明を行って見積もった。原子間行列要素は Harrison による近似を用いた。不規則系に対しては、置換型不規則系を想定し、単一サイトの CPA 法(Single site-Coherent Potential Approximation)を用いて状態密度の計算を行い、エネルギーギャップを求めた。

A. Ordered System

規則系の計算においては Fig.1(a)に示すように 8 個の原子からなる単位胞を考え、各格子点に陽イオンと陰イオンを配置した。この場合の第一ブリルアン・ゾーンは Fig.1(b)のようになる。組成の変化は、単位胞内の格子点に置く原子数の割合を変化させることによって行った。組成濃度によって

(a) Atomic arrangement in a supercell for calculation.

(b) First brillouin-zone of the alloy system.

FIG.1 Atomic arrangement of rocksalt structure and the first brillouin-zone for the electronic band calculation.

FIG.2 Some atomic arrangements for the quaternary alloy system with $x=0.5$, $y=0.5$.

は同一組成であってもいくつかの異なった配置を考えなければならない。例えば $x=0.5, y=0.5$ の場合、Fig.2 に示すように三通りの単位胞が考えられ、これら全ての場合についてバンド計算を行い、エネルギーギャップを求めた。

B. Random System

不規則系の計算については規則系と同様の単位胞を考えたとき、原子はある確率にしたがって各格子点に配置されると考える。

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Ordered System

ここで陽イオンの周りに存在する A 原子(例えば S 原子)の数に注目する。一個の Pb 原子の周囲にある S 原子の数(N_s)は Fig.3 のようになる。この図に対応したエネルギーギャップの値は Fig.4 に示されており、縦方向は陽イオンの組成変化、横方向は陰イオンの組成変化を示す。 $Pb_xSr_{1-x}S_ySe_{1-y}$ のエネルギーギャップは Fig.4(a) である。まず陽イオンの組成変化に注目すると、エネルギーギャップの値は Pb 原子の存在によって大きく影響されることが分かる。単位胞内に一個の Pb 原子が存在すれば、エネルギーギャップの値は急激に小さくなる。また陰イオンの組成変化に関しては Se 原子の割合が大きくなるにつれてエネルギーギャップが小さくなる傾向にある。また同一組成比において複数の原子配置が考えられる場合には、Pb 原子の

FIG.3 The number of S atoms per neighboring a Pb atom.

FIG.4 Energy gap in the ordered system (eV).

(a) $Pb_xSr_{1-x}S_ySe_{1-y}$

(b) $Pb_xSr_{1-x}S_yTe$

周りの S 原子の数(N_s)が多いほどエネルギーギャップの値も大きい。これらの傾向は $Pb_xSr_{1-x}S_yTe_{1-y}$ および $Pb_xSr_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ の場合にも見られる。

Figure 5 はバンドギャップ付近の軌道の混成状態を示す。価電子帯上端のバンドは Pb の s 軌道およびカルコゲンの p 軌道から、また伝導帯下端のバンドは Pb の p 軌道およびカルコゲンの d 軌道からなる。Sr の軌道はバンドギャップ付近のエネルギーよりも高いところに存在し、バンドギャップ付近の状態には影響を与えない。このためバンドギャップの値は、Pb によって決定される。

FIG.5 Valence band and conduction band states of the ordered systems.

Figure 6 はカルコゲンの種類の変化によるバンドギャップの変化を示す。バンドギャップの値はカルコゲンの d 軌道のエネルギーの高低によって決まることが分かる。つまり単位胞に含まれる陰イオンの原子の種類とその割合によって影響を受ける。これはまた同一組成比において、陰イオン配置によるバンドギャップの値の変化する理由でもある。つまり Pb 原子の周囲の陰イオンの種類と数によって、同一組成比でもバンドギャップの値が異なることになる。Figure 6 によれば、Pb の周りに S が多ければギャップは大きくなり、Te が多ければ小さくなる。

FIG.6 The effect of anion atoms neighbored by Pb on the band edge structure.

B. Random System

Figure 7 は $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{A}_y\text{B}_{1-y}$ ($\text{A}, \text{B} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) の置換型不規則系のエネルギーギャップを示す。図から分かるように、不規則系に関しても Pb 原子の影響が強くみられ、Pb 原子が僅かにでも加わった場合でもエネルギーギャップの値は急激に小さくなる。また組成変化に対しては、陽イオン、陰イオンの変化とともに単調に変化している。バンドギャップの値の変化は陽イオン、陰イオンの変化とともに単調である。これは CPA 計算においては、電子配置のゆらぎの効果が考慮されないためと考えられる。

C. Comparison with experiments

Davis⁴ は Haydoc の recursion 法を用いて三元混晶体のエネルギーギャップを求めた。また実験的に Holloway⁵ らは基礎吸収端の値からエネルギーギャップを求めている。Figure 8 は $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ における各組成比に対するエネルギーギャップを示す。図から分かるように、Haydoc の計算結果は実験結果と良く一致している。しかし Pb 組成の減少とともに、実験とは一致しなくなり、さらに Pb が少ない場合には計算結果が得られていない。本研究における規則系の計算ではギャップの値は実験値の 50% 程度となってしまう（これは不規則系の CPA 計算においても見られる）が、Pb が少しでも加わるとバンドギャップが急激に小さくなる傾向を再現することができた。

FIG.7 Energy gap in the random system (eV).

FIG.8 Energy gap of $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ (eV).

IV. CONCLUSION

本研究により三つの結論が得られた。

(1)四元混晶体 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{A}_y\text{B}_{1-y}$ ($\text{A}, \text{B} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)において、エネルギーギャップの値は少量の Pb の影響を強く受ける。

(2)規則型においては組成比が同じでも原子の並び方によってもエネルギーギャップの値は影響される。

(3)不規則系の $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{A}_y\text{B}_{1-y}$ ($\text{A}, \text{B} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)のエネルギーギャップの値は組成比とともに単調に変化する。

ACKNOWLEDGEMENTS

本研究の一部は、財団法人池谷科学技術振興財団の援助を受けました。ここに感謝いたします。

REFERENCES

- ¹ O.I.Davarashvili, L.M.Dolginov, P.G.Eliseev, and A.P.Photov: *Sov.J.QuantumElectron* **7**(4), 508(1977).
- ² S.T.Pantelides: *Phys.Rev.B* **11**, 5082(1974).
- ³ A.Ishida, N.sakurai, and H.Fujiyasu: Technical Report of IEICE. *CPM93-22*, 59 (1993).
- ⁴ L.C.Davis: *Phys.Rev.B* **28**, 961(1983).
- ⁵ H.Holloway, and G.Jesion, *Phys.Rev.B*, **26**, 5617(1982)

熱電変換特集