

文書の種類として、以下の四つから一つを選択してください。 (○) 学術論文 (原著論文), ( ) 学術論文 (レビュー論文), ( ) 技術論文 (原著論文), ( ) 技術論文 (レビュー論文)
立方晶(GeTe) <sub>10</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> のバンド有効質量とその異方性 Band effective masses of cubic (GeTe) <sub>10</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> and its anisotropy
奥 友洋 <sup>1*</sup> , 小菅 厚子 <sup>1,2*</sup> Tomohiro Oku <sup>1*</sup> , Atsuko Kosuga <sup>1,2*</sup>
Corresponding Author: s_t.oku@p.s.osakafu-u.ac.jp; a-kosuga@p.s.osakafu-u.ac.jp
<sup>1</sup> 大阪府立大学大学院理学系研究科, 〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1 <sup>2</sup> JST さきがけ, 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8
<sup>1</sup> Graduate School of Science, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuencho, Nakaku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan <sup>2</sup> JST-PRESTO, 4-1-8 Honmachi, Kawaguchi, Saitama 322-0012, Japan
Abstract Recent progress observed in the band engineering of thermoelectric GeTe-based materials is significantly dependent on the enhancement of its electronic band degeneracy and anisotropic effective mass. Here, we evaluated the anisotropic effective mass of cubic (GeTe) <sub>10</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> according to first-principles calculation, based on the Korringa-Kohn-Rostoker coherent-potential-approximation method, by comparing it with cubic GeTe. We found alloying with Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> decreased the band gap energy and shifted the valence band maxima closer to the Fermi level, indicating straightforward convergence of the multiple $\Sigma$ , L, and $\Delta$ valence bands. The obtained band structure suggested that the $\Delta$ band is expected to contribute electronic transport properties at the experimental carrier concentration which was reported previously. The $\Delta$ band had unique characteristics with a heavier density-of-states effective mass and higher band anisotropy than the conventional $\Sigma$ and L bands, possibly leading to enhancement in Seebeck coefficient of (GeTe) <sub>10</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . The alloying with Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> did not significantly change band anisotropies while it increased overall band effective masses of $\Sigma$ , L, $\Delta$ valence bands. Therefore, it is suggested that alloying GeTe with Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> enhances its band degeneracy and band effective masses while keeping its anisotropy.
Keywords thermoelectric; effective mass; anisotropy; band structure; GeTe
Received: September 16, 2021; Accepted: November 30, 2021; Published online: December 4, 2021

## 1. はじめに

熱電変換材料の性能は無次元性能指数  $zT = S^2\sigma T\kappa^{-1}$  で表される。ここで、 $S$  はゼーベック係数、 $\sigma$  は電気伝導率、 $\kappa$  は熱伝導率、 $T$  は絶対温度であり、 $\kappa$  は主に格子の寄与  $\kappa_{\text{lat}}$  と電子の寄与  $\kappa_{\text{el}}$  から成る。また  $zT$  の値が大きいほど熱電変換材料の性能が良い。近年、複数のバンド端 (谷間) の相対エネルギー位置を元素置換等で操作し、数  $k_B T$  ( $k_B$ : ボルツマン定数) の範囲内で揃えるバンド端縮重による熱電特性の向上が提案されている<sup>1)</sup>。一般的には、ブリルアンゾーンにおいて  $\Gamma$  点から離れた  $k$  点にバンド端が位置する方が、結晶構造の対称性により複数のキャリアポケットが複製されるため縮重度が大きくなる。一方こういった  $k$  点では、バンドの有効質量の異方性が熱電特性に与える影響を無視できない場合がある。

金属または縮退半導体における  $S$  は(1)式<sup>2)</sup>で、 $\sigma$  は(2)式<sup>3)</sup>で表される。

$$S = \frac{2k_B T}{3e\hbar^2} m_{\text{DOS}}^* \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_c^*} \quad (2)$$

ここで、 $e$  は素電荷、 $\hbar$  はディラック定数、 $n$  はキャリア濃度、 $\tau$  は緩和時間である。状態密度有効質量  $m_{\text{DOS}}^* = N_v^{2/3} m_b^*$  は、谷間縮重度  $N_v$  ならびにバンド有効質量  $m_b^*$  で表される。また、 $m_c^*$  は電気伝導率有効質量である。(1)-(2)式より、 $m_{\text{DOS}}^* m_c^{*-1}$  が大きいと、有効質量の観点では、 $S$  と  $\sigma$  の値には有利である。等方的な単一バンド構造では、 $m_{\text{DOS}}^* m_c^{*-1} = 1$  であるが、異方的なマルチバンド構造では、その値は 1 からずれる。異方性を考慮した  $m_b^*$  は(3)式で定義される<sup>4)</sup>。

$$m_b^* = (m_{\parallel} m_{\perp}^2)^{1/3} \quad (3)$$

さらに、 $m_c^*$  は(4)式で定義される<sup>4)</sup>。

$$m_c^* = 3(m_{\parallel}^{-1} + 2m_{\perp}^{-1})^{-1} \quad (4)$$

ここで、 $m_{\parallel}$  は縦有効質量、 $m_{\perp}$  は横有効質量を表す。有効質量の異方性は異方性パラメータ  $K = m_{\perp} m_{\parallel}^{-1}$  で評価され、 $K$  が 1 から離れているほど異方性が高い。さらに、 $m_{\text{DOS}}^* m_c^{*-1}$  は  $K$  を用いて(5)式のように表される<sup>5)</sup>

$$m_{\text{DOS}}^* / m_c^* = (2/3)K^{1/3} + (1/3)K^{-2/3} \quad (5)$$

(5)式では式の簡略化のため  $N_v = 1$  としている。この式によると、 $K$  が 1 から離れているほど  $m_{\text{DOS}}^* m_c^{*-1}$  が大き

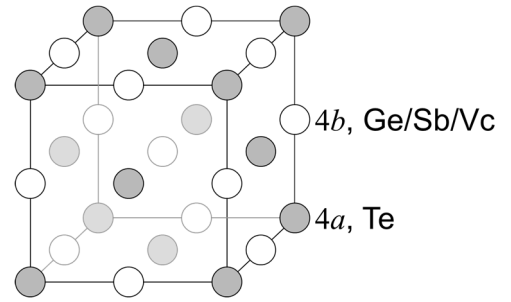
くなる, つまり  $S^2\sigma$  が大きくなる. したがって, バンド有効質量の異方性は熱電特性に係る重要な項であり, これを議論することは熱電材料を設計する上で必要である.

バンド端縮重が有効な例として, p-型 GeTe 系バルク材料において,  $N_v$  の増大で中温域の  $zT$  が向上するという報告がある<sup>6-8)</sup>. この材料は価電子 L,  $\Sigma$  バンドが電気伝導にかかわっていることが知られており, その異方的な有効質量が理論計算によって明らかにされている.<sup>7,9,10)</sup> 特に, L バンドの高い異方性は  $S^2\sigma$  の向上に寄与しているという報告<sup>11)</sup>がある. したがって, GeTe 系材料は,  $N_v$  と  $m_b^*$  の異方性の両効果が熱電特性に大きな影響を与えていると考えられる. 我々は先行研究<sup>12,13)</sup>で, GeTe と  $Sb_2Te_3$  の擬二元系合金 GeTe- $Sb_2Te_3$  に着目し, 室温付近で高い  $S^2\sigma$  を実験的に得た. また, この系の高い  $S^2\sigma$  は, 本来比較的深い準位にある  $\Delta$  バンドが, 従来知られる L,  $\Sigma$  バンドとともに, 非常に狭いエネルギー領域でバンド端縮重することによる  $N_v$  の増大に起因することを明らかにした. 先行研究<sup>12,13)</sup>では  $N_v$  に焦点をあて, 各バンドの  $m_b^*$  の異方性については評価しなかった. GeTe- $Sb_2Te_3$  系材料の有効質量の報告例はないが, 合金化によって異方性が影響を受けることが考えられる. そこで本研究では, 先行研究<sup>12,13)</sup>で作製した試料のうち, まずは最も構造が簡単な立方晶 (GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の有効質量およびその異方性を第一原理バンド計算で評価し, 立方晶 GeTe との比較という観点で議論した. また, GeTe の先行研究<sup>7,9,10)</sup>では縦有効質量と横有効質量の 2 成分で異方性を評価しているが, 横有効質量が示す方向には任意性がある. これを考慮して, 本研究では互いに異なる 2 つの横有効質量を含めた計 3 成分を求め, より詳細な異方性の議論を行う. 本研究は有効質量及び異方性の評価が主であるが, 議論にはバンド構造の説明が必要である. また先行研究<sup>12,13)</sup>では, この物質の詳細なバンド構造の説明をしていない. 加えて GeTe は L,  $\Sigma$  バンドに関する報告はあるものの,  $\Delta$  バンドに関する記述はまだない. そのため, 本稿の 3.1 節ならびに 3.2 節で (GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> と GeTe のバンド構造を説明した上で, 3.3 節で両物質の有効質量の議論を行った.

## 2. 計算方法

本研究では KKR-CPA 法<sup>14)</sup> (Korringa-Kohn-Rostoker within Coherent-Potential Approximation) に基づく第

一原理電子状態計算を行った. なお, 計算コードは AkaiKKR (Machikaneyama)<sup>15)</sup>を用いた. 詳細な計算条件は文献<sup>12)</sup>を参照されたい. 計算では 2 つの構造モデルを作製し, (GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> と GeTe-10 と名付けた. モデルはいずれも空間群  $Fm\bar{3}m$  に属する立方晶 (face-centered cubic: fcc) 構造である. このうち, (GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の結晶構造パラメータは我々が先行研究<sup>12)</sup>で作製した試料のものを使用した (Fig. 1). また GeTe-10 は組成が GeTe であること以外は, (GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> と同一の結晶構造パラメータを有する. 両者のバンド構造を比較することで, 組成がバンド構造に与える影響のみを抽出することができると考えた.



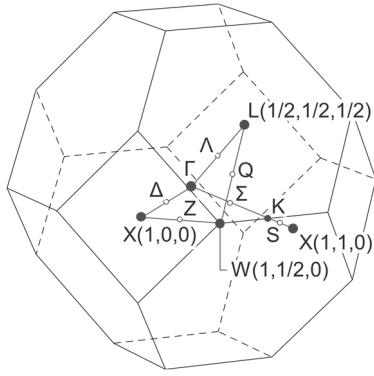
**Fig. 1. Crystal structure of cubic (GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with the space group  $Fm\bar{3}m$  and the cubic lattice parameter  $a = 4.23343(5)$  Å; 4a site is occupied by Te, while 4b site is the mixed occupancy of Ge: Sb: Vacancy (Vc) = 10: 2: 1.**

バンド構造の計算で使用したブリルアンゾーンの設定は Fig. 2 に従った. 計算で得られたそれぞれのスペクトルデータから価電子帯の谷間 (Valence Band Maximum: VBM) 近傍の有効質量を放物線近似で求めた. 本研究では  $m_b^*$  の異方性を 3 次元的に評価するため, ブリルアンゾーンにおいて  $\Gamma$  点を通る軸に平行な成分  $m_{\parallel}$  と, これに直交する成分  $m_{\perp}$  を求めた. ここで  $m_{\perp}$  の取り方には任意性があるため, 楕円関数を用いた最小二乗法によって長軸成分  $m_{\perp 1}$ , 短軸成分  $m_{\perp 2}$  を求めた. したがって, (3)式および(4)式は次のとおりに改めた.

$$m_b^* = (m_{\parallel} m_{\perp 1} m_{\perp 2})^{1/3} \quad (6)$$

$$m_c^* = 3(m_{\parallel}^{-1} + m_{\perp 1}^{-1} + m_{\perp 2}^{-1})^{-1} \quad (7)$$

また有効質量の異方性を議論するための各種パラメータを算出した.



**Fig. 2. First Brillouin zone of face-centered cubic (fcc). The symmetry points and axes are referred according to reference<sup>16)</sup>.**

### 3. 結果と考察

#### 3.1. GeTe-10 のバンド構造

GeTe-10 の Fermi 準位付近のバンド構造を Fig. 3a に示す. GeTe-10 のバンド構造は, 別の計算手法で計算した文献<sup>8)</sup>の概形とよく一致した. すなわち, GeTe-10 は L 点にバンドギャップ  $E_g$  を有する直接遷移半導体である. その値は  $E_g = 0.18$  eV であり, 実験値<sup>17,18)</sup> ( $E_g = 0.1-0.2$  eV) と比較的よい一致を示すことから, GeTe の実際の  $E_g$  をよく表していると考えられる. また, その他の手法による第一原理計算の計算値<sup>7,9,19-24)</sup> ( $E_g = 0.11-0.31$  eV) と同程度の値を示した. Fermi 準位付近に存在する VBM は, エネルギーの高い順に L 点 (4),  $\Sigma$  軸 (12),  $\Delta$  軸 (6), W 点 (6) (括弧内は  $N_v$ ) である. それぞれのバンド端のエネルギー差  $\Delta E$  を  $E_g$  と共に Table 1 にまとめた. X バンドの谷間のエネルギーを  $E_X$  とおくと, Table 1 より,  $E_L$  と  $E_\Sigma$  との差  $\Delta E_{L-\Sigma}$  は 0.05 eV であり, J. Li *et al.* ( $E_g = 0.064$  eV<sup>9)</sup>) と M. Hong *et al.* ( $E_g = 0.041$  eV<sup>23)</sup>) の値と同程度であった. またこの値は  $\Delta E_{\Sigma-\Delta} = 0.19$  eV と  $\Delta E_{\Delta-W} = 0.20$  eV に比べて小さく,  $\Sigma$  バンドと L バンドとが比較的バンド端縮重しやすいといえる.

Fig. 3 の右軸には Rigid Band Model の下で Fermi 準位がシフトしたときのホール濃度を示している. GeTe は intrinsic な Ge 空孔を生じやすく<sup>25)</sup>, その空孔がホールドーブとなって実験的には  $n \sim 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> の p 型半導体になることが知られている<sup>26)</sup>. Fig. 3a によると, GeTe-10 においては  $n = 2 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> のホールドーブで L 点が電気伝導に寄与し, その後  $n = 7 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> で  $\Sigma$  点,  $n = 3.6 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> で  $\Delta$  点が寄与する. また W 点は  $n = 1.7 \times 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> 以上のホール濃度で寄与する. 実

験的には  $n = (0.47-12.6) \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> のホール濃度が報告されており<sup>27-31)</sup>, 報告されている試料のバンド構造が Rigid Band Model で表せるとすると, これまで報告されている大部分の試料は L 点から  $\Sigma$  点までが電気伝導に寄与し, ヘビードープ試料では  $\Delta$  点までが電気伝導に寄与していると考えられる.

#### 3.2. (GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> のバンド構造

(GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の Fermi 準位付近のバンド構造を Fig. 3b に示す. バンド構造の概形は GeTe-10 とほぼ同じであるが, 混晶サイト (Ge, Sb, Vc) の影響でスペクトルがぼやけている. GeTe-10 との違いとして特筆すべきは  $E_g$  の大きさと, 各バンドの VBM のエネルギー位置とその相対関係である. GeTe-10 とは異なり, (GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> は価電子帯の  $\Sigma$  点と伝導帯の L 点との間にギャップを有する間接遷移半導体であった. そのバンドギャップは  $E_g = 0.07$  eV であり, GeTe-10 よりも小さかった. また, 最もエネルギーが高い VBM は GeTe と異なり,  $\Sigma$  軸にあり  $\Delta E_{L-\Sigma} = -0.02$  eV であった.  $\Delta E_{\Sigma-\Delta}$  および  $\Delta E_{\Delta-W}$  は GeTe-10 と比べて小さく,  $\Delta$  バンドと W バンドも Fermi 準位に接近して縮重しやすくなっているといえる.  $\Sigma$  点,  $\Delta$  点, W 点におけるホール濃度は Fig. 3b よりそれぞれ  $n = 1 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>,  $n = 1.1 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>,  $n = 1.1 \times 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> である. この物質のホール濃度は測定できていないが, (GeTe)<sub>12</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> で実験的に  $n = 2.5 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> のホール濃度が得られている<sup>12)</sup>ことから, GeTe-10 と比べると (GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の方が, 電子輸送特性に  $\Delta$  バンドが寄与しやすくなると考えられ,  $S$  の増大が期待される. しかしながら,  $E_g$  が 0.18  $\rightarrow$  0.07 eV と小さくなることから, 広い温度範囲でバイポーラ効果による  $S$  の低下も同時に予想される. したがって, 使用温度範囲によっては,  $\Delta$  バンドの寄与による  $S$  の増大とバイポーラ効果による  $S$  の減少が打ち消しあうことが考えられる.

本論文には詳細な結果は載せていないが, 本研究の GeTe-10 と, 文献<sup>32)</sup>の格子定数を用いた GeTe のバンド構造の違いがほとんどないことを確認しているため, ここまで報告した (GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> と GeTe-10 とのバンド構造の違いは格子定数の違いではなく Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> との固溶体化によって生じたといえる.

**Table 1 Energy difference  $\Delta E$  between valence band maximums, and band gap  $E_g$  (unit: eV).**

	$\Delta E_{L-\Sigma}$	$\Delta E_{\Sigma-\Delta}$	$\Delta E_{\Delta-W}$	$E_g$
GeTe-10	0.05	0.19	0.20	0.18
(GeTe) <sub>10</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	-0.02	0.13	0.17	0.07

### 3.3. GeTe-10 と (GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の有効質量

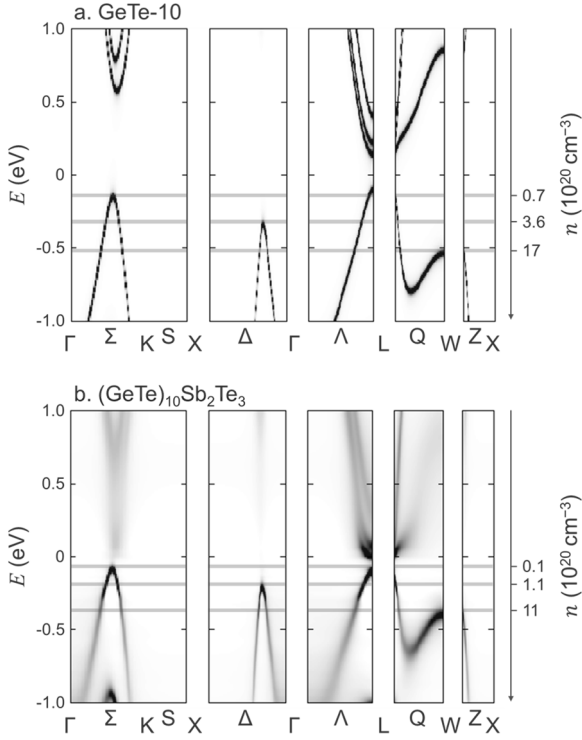
GeTe-10 と (GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の有効質量および関連パラメータを Table 2 にまとめた. Appendix に, 各バンドの  $m_{\perp}$  成分を 2 次元平面上に図示した. GeTe-10 において, L 点の縦有効質量及び横有効質量 ( $m_{\parallel} = 0.336 m_0$ ,  $m_{\perp} = 0.026 m_0$ ),  $\Sigma$  軸の縦有効質量及び横有効質量 ( $m_{\parallel} = 0.157 m_0$ ,  $m_{\perp} = 1.383 m_0$ ) は文献値<sup>7,9,10)</sup>に近い値をとった.  $m_{\text{DOS}}^*$  の成分である  $m_b^*$  と  $N_v$  に着目すると, これまでよく知られている通り, L バンドは縮重度の低い ( $N_v = 4$ ) 軽いバンド ( $= 0.06 m_0$ ) であり,  $\Sigma$  バンドは縮重度の高い ( $N_v = 12$ ) 重いバンド ( $= 0.28 m_0$ ) という結果が得られた. これまでの文献では議論されていなかった  $\Delta$  バンドは, 縮重度 ( $N_v = 6$ ) は  $\Sigma$  バンドの半分であるが,  $\Sigma$  バンドよりも重いバンド ( $= 0.59 m_0$ ) である. したがって,  $m_{\text{DOS}}^*$  に注目すると,  $\Delta$  バンド ( $= 1.9 m_0$ ) が最も大きく, その次に  $\Sigma$  バンド ( $= 1.5 m_0$ ) が続き, L バンド ( $= 0.16 m_0$ ) は  $\Delta$  と  $\Sigma$  バンドと比較すると一桁程小さい値となった.  $m_c^*$  については,  $\Delta$  と  $\Sigma$  バンド ( $= 0.18 m_0$ ) が同程度, L バンド ( $= 0.040$

$m_0$ ) がその 20% 程度の小さい値となった. 各バンドの異方性を比較するため,  $K < 1$  の場合は逆数をとって比較すると,  $\Delta$  バンド ( $K = 22, 35$ ), L バンド ( $K^{-1} = 12, 13$ ),  $\Sigma$  バンド ( $K = 1.5, 8.8$ ) の順に異方性が高い. ここまでをまとめると, L と  $\Sigma$  バンドは従来の報告通りの特徴, つまり軽く異方性の高い L バンドと, 重く縮重度の高い  $\Sigma$  バンドを有することが我々の計算でも確認できた. 本研究では,  $\Delta$  バンドが①重い  $m_b^*$  に起因して,  $\Sigma$  バンドより大きい  $m_{\text{DOS}}^*$  を有し, ②L バンドより高い異方性を示すという特徴がはじめて明らかになった.

(GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の各バンドの  $m_{\parallel}$  と  $m_{\perp}$  は, GeTe-10 と比較すると,  $\Sigma$  と  $\Delta$  バンドは約 20–30%, L バンドは 50–70% 増大した. 例えば  $\Sigma$  バンドについて, (GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> は  $m_{\parallel} = 0.21 m_0$  であり GeTe-10 ( $m_{\parallel} = 0.157 m_0$ ) に対して 30% 程度大きい. その結果,  $m_b^*, m_c^*, m_{\text{DOS}}^*$  が  $\Sigma$  と  $\Delta$  バンドで 20–30%, L バンドで 60–70% 増加した. 一方で, (GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の異なるバンド間における有効質量の大小関係は GeTe-10 の場合と同様であった. 次に (GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の  $K$  の値を GeTe-10 のものと比較すると, ほとんど全ての  $K$  が 10% 程度減少する傾向にあった (i.g.  $\Sigma$  バンドで  $K = 0.68 \rightarrow 0.61$ ).  $K$  が 1 より離れるにつれて異方性が大きくなることに注意して, 議論を進める.  $\Sigma$  バンドの  $K$  の値は, 一方が 1 より大きく, 他方が 1 より小さかった. (GeTe)<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> においてみられる  $K$  の値の減少は, バンドの異方性の増大と

**Table 2. Effective masses,  $m_{\parallel}$ ,  $m_{\perp}$ ,  $m_b^*$ ,  $m_{\text{DOS}}^*$ , and  $m_c^*$ , band degeneracy  $N_v$ , anisotropy parameter  $K$ , and  $m_{\text{DOS}}^* m_c^{*-1}$ .**

		$m_{\parallel}/m_0$	$m_{\perp}/m_0$	$m_b^*/m_0$	$N_v$	$m_{\text{DOS}}^*/m_0$	$m_c^*/m_0$	$K$	$m_{\text{DOS}}^* m_c^{*-1}$
GeTe <sup>7,9,10)</sup>	$\Sigma$	0.155	1.423	-	12	-	-	-	-
	L	0.42–0.49	0.012–0.044	-	4	-	-	-	-
GeTe-10	$\Sigma$	0.157	0.106	0.28	12	1.5	0.18	0.68	8.1
			1.383						8.8
	$\Delta$	0.064	2.21	0.59	6	1.9	0.18	35	11
			1.43						22
L	0.336	0.026	0.06	4	0.16	0.040	0.076	3.8	
		0.029						0.086	
(GeTe) <sub>10</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	$\Sigma$	0.21	0.129	0.36	12	1.9	0.23	0.61	8.2
			1.690						8.0
	$\Delta$	0.084	2.64	0.72	6	2.4	0.23	31	10
			1.70						20
L	0.56	0.039	0.10	4	0.26	0.063	0.070	4.0	
		0.050						0.089	



**Fig. 3. Bloch spectra of cubic  $Fm\bar{3}m$  a) GeTe-10 and b)  $(\text{GeTe})_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . The horizontal bars indicate valence band maximums  $E$  with  $\pm k_B T$  of  $T = 300$  K, which is linked to hall density  $n$  (right axis).**

低下を表す。  $m_{\text{DOS}}^* m_c^{*-1}$  の値としては、これらの効果が相殺されて、  $(\text{GeTe})_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (= 8.2) と GeTe-10 (= 8.1) でほぼ同程度となった。 L バンドはどちらの物質も  $K < 1$  であり、  $(\text{GeTe})_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_3$  においては、一方は減少し他方が増加したため、異方性の変化が打ち消されたと考えられる。 実際、  $m_{\text{DOS}}^* m_c^{*-1}$  の値としては、  $(\text{GeTe})_{10}\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  (= 4.0) と GeTe-10 (= 3.8) とでほぼ同程度となった。  $\Delta$  バンドはいずれも  $K > 1$  であり、  $(\text{GeTe})_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_3$  においては  $K$  の値が減少したため、異方性が減少することになる。  $m_{\text{DOS}}^* m_c^{*-1}$  の値で比較すると、  $(\text{GeTe})_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (= 10) と GeTe-10 (= 11) で、顕著な減少にはならなかった。  $(\text{GeTe})_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_3$  の有効質量の特徴をまとめると、GeTe に比べて全てのバンドの有効質量が増加するが、異方性の変化は  $m_{\text{DOS}}^* m_c^{*-1}$  に大きな影響を与えないことが予想される。

電気的特性への影響としては、異方性の変化が小さいので出力因子に与える影響は小さいと考えられる。一方で、有効質量の増大に関しては、散乱機構により影響が異なる。加重易動度  $\mu_w = \mu_0 m_{\text{DOS}}^{*3/2}$  ( $\mu_0 = e\tau m_c^{*-1}$ : 易動度) で考えると、イオン化不純物散乱

( $\tau \propto m_b^{*1/2}$ ) を仮定すると  $\mu_w \propto m_b^* (m_{\text{DOS}}^* m_c^{*-1})$  であるから、  $m_b^*$  の寄与で出力因子が向上すると考えられる。一方で、音響フォノン散乱 ( $\tau \propto m_b^{*-3/2}$ ) を仮定すると、  $\mu_w \propto m_c^{*-1}$  であるから、  $m_c^*$  の寄与で出力因子が低下すると考えられる。

#### 4. まとめ

我々は第一原理計算を用いて立方晶  $(\text{GeTe})_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_3$  のバンド構造および有効質量の異方性を立方晶 GeTe と比較して議論した。 GeTe と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  との固溶体化によって L,  $\Sigma$ ,  $\Delta$  バンドの価電子帯が Fermi 準位に接近し、実験的なキャリア濃度域 ( $n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) でバンド端縮重しやすくなる事が予想された。これにより電子輸送特性に対しては L,  $\Sigma$  バンドおよび  $\Delta$  バンドが寄与することが期待される。  $\Delta$  バンドは L バンドに比べて異方性が高く、  $\Sigma$  バンドに比べて重いため、バンド端縮重によるゼーベック係数の増大に特に効果的であると考えられる。  $\Delta$  バンドが①重いバンド有効質量  $m_b^*$  に起因して、  $\Sigma$  バンドより大きい状態密度有効質量  $m_{\text{DOS}}^*$  を有し、② L バンドより高い異方性を示すという特徴がはじめて明らかになった。  $(\text{GeTe})_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_3$  の有効質量の特徴をまとめると、GeTe に比べて全てのバンドの有効質量が増加するが、異方性の変化は  $m_{\text{DOS}}^* m_c^{*-1}$  に大きな影響を与えないことが予想される。そのため、有効質量の異方性が出力因子に与える影響は小さいが、散乱機構により、有効質量の増加が出力因子の増減に影響することが予測される。

#### 謝辞

本研究は、JST さきがけ (課題番号: JPMJPR17R4)、科学研究費補助金・挑戦的萌芽研究 (課題番号: 16K14425)、熱・電気エネルギー技術財団、谷川熱技術振興基金より多大なご支援を頂いた。バンド構造の計算の一部については、船島洋紀先生 (近大高専) にご助言頂きました。

#### 参考文献

- 1) Pei Y., Shi X., Lalonde A., Wang H., Chen L., and Snyder G. J.: *Nature*. **473**, 66 (2011).
- 2) Wood C.: *Rep. Prog. Phys.* **51**, 459 (1988).
- 3) Ashcroft N. W. and Mermin N. D.: *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers (1976).
- 4) Anderson B. L. and Anderson R. L.: *Fundamentals of*

- Semiconductor Devices*, Maruzen Publishing, Tokyo (2012).
- 5) Parker D. S., May A. F., and Singh D. J.: *Phys. Rev. Appl.* **3**, 064003 (2015).
  - 6) Li J., Zhang X., Chen Z., Lin S., Li W., Shen J., Witting I. T., Faghaninia A., Chen Y., Jain A., Chen L., Snyder G. J., and Pei Y.: *Joule*. **2**, 976 (2018).
  - 7) Xing G., Sun J., Li Y., Fan X., Zheng W., and Singh D. J.: *J. Appl. Phys.* **123**, 195105 (2018).
  - 8) Hong M., Zou J., and Chen Z. G.: *Adv. Mater.* **31**, 1807071 (2019).
  - 9) Li J., Chen Z., Zhang X., Sun Y., Yang J., and Pei Y.: *NPG Asia Mater.* **9**, e353 (2017).
  - 10) Chen X., Parker D., and Singh D. J.: *Sci. Reports.* **3**, 3168 (2013).
  - 11) Cagnoni M., Führen D., and Wuttig M.: *Adv. Mater.* **30**, 1801787 (2018).
  - 12) Oku T., Funashima H., Kawaguchi S., Kubota Y., and Kosuga A.: *Mater. Today Phys.* **20**, 100484 (2021).
  - 13) Oku T., Funashima H., Kawaguchi S., Kubota Y., and Kosuga A.: *Data in Brief.* **39**, 107462 (2021).
  - 14) Akai H.: *J. Phys. Condens. Matter.* **1**, 8045 (1989).
  - 15) Akai H., AkaiKKR(MACHIKANEYAMA) - Ab-initio electronic-structure calculation code. <http://kkr.issp.u-tokyo.ac.jp/> (accessed 6/29 2021).
  - 16) Yanase A.: *Fortran Program for Space Group (TSPACE)*, Shokabo, Tokyo (1995).
  - 17) Stiles P. J.: *J. Phys. Colloques.* **29**, C4 (1968).
  - 18) Tsu R., Howard W. E., and Esaki L.: *Phys. Rev.* **172**, 779 (1968).
  - 19) Tung Y. W. and Cohen M. L.: *Phys. Rev.* **180**, 823 (1969).
  - 20) Lewis J. E.: *Phys. Status Solidi.* **59**, 367 (1973).
  - 21) Singh D. J.: *J. Appl. Phys.* **113**, 203101 (2013).
  - 22) Wu D., Zhao L.-D., Hao S., Jiang Q., Zheng F., Doak J. W., Wu H., Chi H., Gelbstein Y., Uher C., Wolverton C., Kanatzidis M., and He J.: *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 11412 (2014).
  - 23) Hong M., Chen Z. G., Yang L., Zou Y. C., Dargusch M. S., Wang H., and Zou J.: *Adv. Mater.* **30**, 1705942 (2018).
  - 24) Li P., Ding T., Li J., Zhang C., Dou Y., Li Y., Hu L., Liu F., and Zhang C.: *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1910059 (2020).
  - 25) Damon D. H., Lubell M. S., and Mazelsky R.: *J. Phys. Chem. Solids.* **28**, 520 (1967).
  - 26) Lewis J. E.: *Phys. Status Solidi.* **35**, 737 (1969).
  - 27) Bletskan D. I.: *J. Ovonic Res.* **2**, 77 (2006).
  - 28) Li J., Zhang X., Wang X., Bu Z., Zheng L., Zhou B., Xiong F., Chen Y., and Pei Y.: *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 16190 (2018).
  - 29) Zhang X., Li J., Wang X., Chen Z., Mao J., Chen Y., and Pei Y.: *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 15883 (2018).
  - 30) Xing T., Song Q., Qiu P., Zhang Q., Xia X., Liao J., Liu R., Huang H., Yang J., Bai S., Ren D., Shi X., and Chen L.: *National Sci. Rev.* **6**, 944 (2019).
  - 31) Bayikadi K. S., Wu C. T., Chen L.-C., Chen K.-H., Chou F.-C., and Sankar R.: *J. Mater. Chem. A.* **8**, 5332 (2020).
  - 32) Zhukova T. B. B. and Zaslavskii A. I. I.: *Sov. Phys. - Crystallogr.* **12**, 28 (1967).

## Appendix

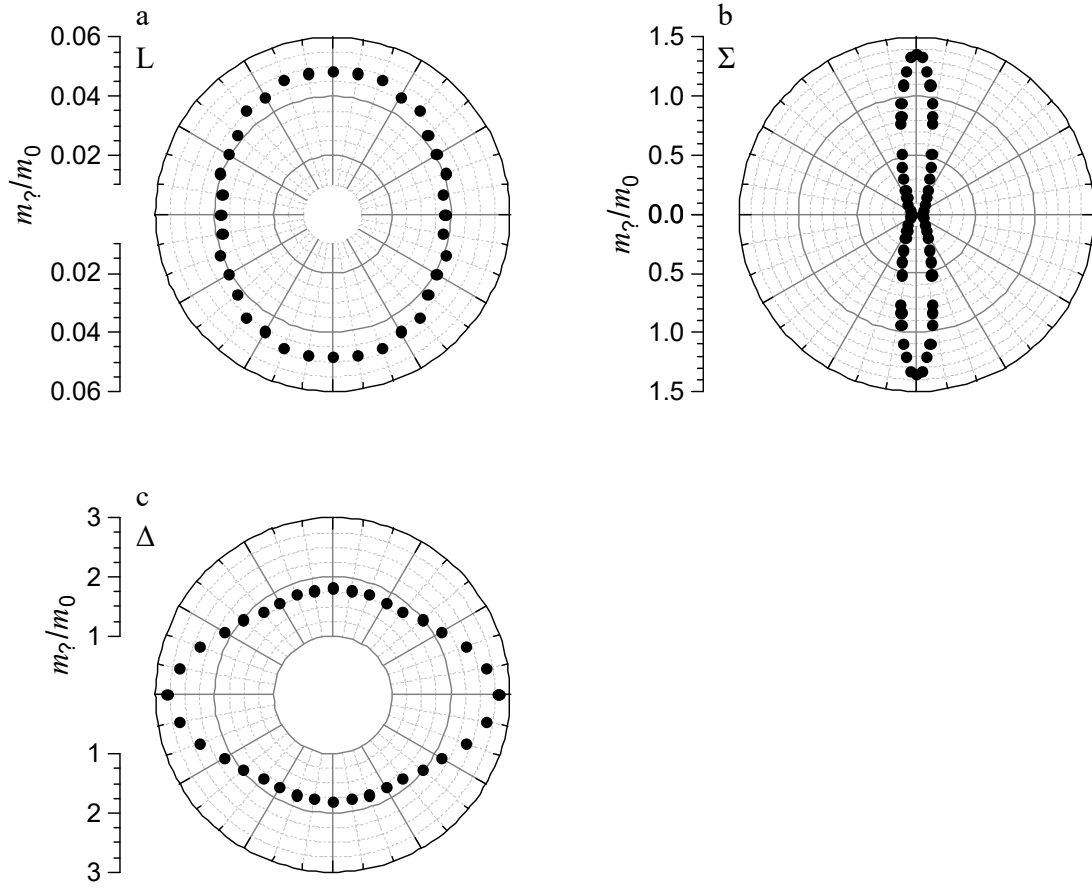


Fig. A1. Polar plot of transverse effective mass  $m_{\perp}/m_0$  for  $(\text{GeTe})_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_3$  on (a) L band, (b)  $\Sigma$  band, and (c)  $\Delta$  band.