

BaSi₂ への侵入型ドーピングの可能性についてEnergetic Evaluation of the Possibility of Interstitial Doping of BaSi₂産総研¹, 筑波大²○今井 庸二^{1,2}, 相馬 貢¹, 末益 崇²AIST¹, Univ. Tsukuba², °Yoji Imai^{1,2}, Mitsugu Sohma¹, Takashi Suemasu²

E-mail: imai-y@aist.go.jp

1. はじめに

多くの Zintl 化合物中の原子は稠密ではないので、軽元素（水素、酸素、Li など）を侵入型に取り込むことが知られている。次世代太陽電池の有力候補である BaSi₂ のドーピングにおいても、格子置換が行われると仮定すると理解できない現象があるが、Fe や Co が侵入型でドーピングされるとハーフメタルになる可能性のあることを先に指摘した[1]。本報告ではそれらの侵入型ドーピング材料の生成エネルギーについて報告する。

2. 計算方法

BaSi₂ において、侵入型化合物を生成する可能性のあるサイトとして、Ba₈Si₁₆ 単位格子あたり 16 サイト（4a サイト、4b サイト、4c(1)および 4c(2)サイト）があることを見出している[1]。その 1 つが、他の原子によって占有されていると仮定したときのエネルギーを計算した。但し、結晶構造としては Schäfer らによる純粋な BaSi₂ の格子定数と Ba と Si の原子位置のデータ[2]を用い、侵入型化合物生成による緩和は考慮していない。エネルギー計算は、密度汎関数法＜交換相関相互作用項には Perdew-Wang の一般化密度勾配補正局所密度近似＞（CASTEP）を用いた。

3. 結果

Ne 原子が Ba₈Si₁₆ の 4a サイトのひとつ（体心位置）に挿入された場合のエネルギーは -8329.3496eV であった。この値と、アンドープ Ba₈Si₁₆ のエネルギー、孤立 Ne 原子のエネルギー -7374.8230eV と -957.9406eV から、Ba₈Si₁₆ + Ne → Ba₈Si₁₆Ne₁ のエネルギー変化は、= +3.414eV となった。同様の計算結果を 2p, 3s, 3d 原子について行った結果を表に示す。

この結果と、ドーパントが孤立原子と標準状態にあるときのエネルギー差から、BaSi₂ は、ドーパントが孤立原子状態で供給されれば多くの元素を取り込むことができるが、標準状態にあるときにはエネルギー的に取り込みが困難であることが示唆された。

[1] Y. Imai, M. Sohma, T. Suemasu, J. Magn Magn Mat, 344 (2013) 25-29.

[2] H. Schäfer, K. H. Janzon, A. Weiss, Angewandte Chem, International Edition, 2 (1963) 393-394.

Element	Site of interstitial occupancy			
	4a	4b	4c(1)	4c(2)
Na	+2.823	+3.0361	+4.718	+2.671
Mg	+3.043	+2.675	+3.672	+2.728
Sc	+0.318	+0.218	+2.798	-0.6540
Ti	-3.283	-2.467	-0.603	-2.263
V	-3.635	-3.632	-2.347	-3.548
Cr	-4.845	-4.569	-4.368	-4.238
Mn	-0.794	-1.425	-0.433	-1.919
Fe	-4.153	-2.723	-2.806	-1.824
Co	-3.688	-3.226	-3.745	-2.942
Ni	-4.314	-4.739	-5.074	-4.044
Cu	-2.099	-1.994	-3.145	-1.594
Zn	+2.469	+1.799	+1.878	+2.477
B	-2.327	-3.343	-4.896	-1.977
C	-5.031	-4.849	-6.030	-4.829
N	-5.987	-6.026	-7.150	-5.864
O	-5.538	-5.879	-6.260	-5.157
F	-3.079	-3.643	-2.654	-3.551
Ne	+3.414	+3.379	+5.247	+2.759