Zintl 相太陽電池材料 $BaSi_2$ の電子構造

Electronic Structure of Zintl-Phase Solar-Cell Material $BaSi_2$

○今井 基晴 [1]（物材機構 [1]）
○Motoharu Imai[1] (NIMS[1])
E-mail: IMAI.Motoharu@nims.go.jp

はじめに：$BaSi_2$は1.3eVの間接型エネルギーギャップを持ち、大きな光吸収係数を持つことから太陽電池材料として注目されおり、研究が盛んに行われている [1-4]。室温大気圧下で$BaSi_2$は、Si原子がSi_4四面体を形成している$BaSi_2$型構造をとっている。$BaSi_2$がこの特徴的な結晶構造をとることは、Zintl-Klemmコンセプト[5]によって説明されている。Zintl-Klemmコンセプトによれば，$BaSi_2$の場合，Ba原子は二つの価電子を二つのSi原子に一個づつ供給し、五つの価電子を持ったSi 原子は、オクテット則（(8-N)則）に従って3 (= 8－5)配位の四面体を形成する。このような四面体は価電子を5個持つリンPの同素体白リンで見られる。P_4四面体、Si_4四面体、$BaSi_2$の電子構造は関係あるように見えるが、詳細は明らかになっていない。

そこで本研究では、P_4 四面体、Si_4 四面体、$BaSi_2$ の結晶構造から Ba 原子だけを抜いた仮想物質 $4Si_4$、$BaSi_2$ の電子構造を計算し、これらを比較した。

計算：密度汎関数理論（DFT）に基づく第一原理計算コード AdvancePhase を用いて、電子構造の計算を行った。電子交換相関エネルギーは Perdew-Burke-Ernzerhof の汎関数を用いて計算した。

結果：図 1 に、P_4、Si_4、$4Si_4$、$BaSi_2$ の状態密度(DOS)を示す。P_4 の電子状態は $1a_1$、$1t_2$ 等の分子軌道（MO）からなっており、その MO に対応する DOS が現れている。Si_4 の DOS は、DOS ピークのエネルギー位置はシフトしているものの、定性的に P_4 の DOS と同じである。$4Si_4$ の DOS は Si_4 の DOS に比べて幅が広くなっているが、Si_4 の DOS と関係付けすることができる。$BaSi_2$ の DOS は $4Si_4$ の DOS に Ba 原子の影響を加えたものと解釈できる。Ba 原子の影響は、Ba s 軌道に起因する-27.6eV のピーク、Ba p 軌道に起因する-12.7eV のピーク、伝導帯に現れている。

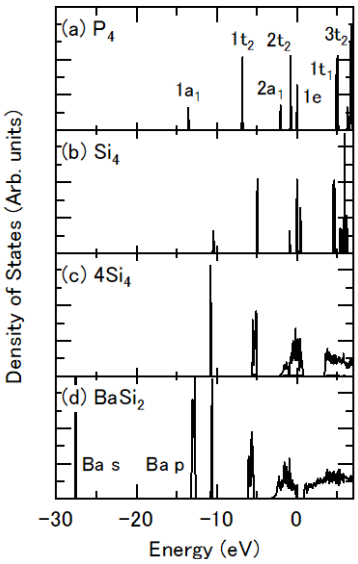

図 1 P_4、Si_4、$4Si_4$、$BaSi_2$ の状態密度(DOS)

[1] Nakamura et al., Appl. Phys. Lett. **81**, 1032 (2002).
[2] Suemasu, Usami, J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 023001 (2017).
[3] Kumar et al., Appl. Phys. Express **7**, 071203 (2014); J. Mater. Chem. **A 5** 25293 (2017).
[4] Imai et al., Acta Mater. **148**, 492 (2018).
[5] S.M. Kauzlarich, *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions*, Wiley-VCH, **1996**.

© 2019年 応用物理学会