

|         |  |
|---------|--|
| 氏名（本籍地） | Xu Zhihao  |
| 学位の種類   | 博士（工学）   |
| 学位記番号   | 博甲第 9782 号   |
| 学位授与年月日 | 令和3年3月25日  |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当   |
| 審査研究科   | 数理解物科学研究所  |
| 学位論文題目  | Significant improvement of photoresponsivity of BaSi <sub>2</sub> passivated by atomic H and exploring the H states via muon spin rotation<br>(水素パッシベーションによる BaSi <sub>2</sub> の分光感度向上と $\mu$ SR による水素状態の探索) |
| 主査      | 筑波大学教授 博士(工学) 末益 崇   |
| 副査      | 筑波大学教授 博士(理学) 関口 隆史  |
| 副査      | 筑波大学教授 博士(工学) 大野 裕三  |
| 副査      | 筑波大学准教授 博士(理学) 櫻井 岳暁   |
| 副査      | 茨城大学教授 博士(工学) 鶴殿 治彦  |

## 論 文 の 要 旨

審査対象論文は、新規薄膜太陽電池材料として期待される BaSi<sub>2</sub> について、太陽電池特性を劣化させる欠陥の起源となる Si 空孔を、原子状水素で不活性化することを目的とするものである。第 1 章では、太陽電池の現状と課題が述べられ、第 2 章では、太陽電池用新材料としての BaSi<sub>2</sub> の位置付けがなされている。市場全体の 90% 近くは結晶 Si 系太陽電池が用いられているが、結晶 Si は光吸収係数が小さいため薄膜化が難しく、そのため材料コストが高いこと、また、禁制帯幅が 1.1eV と理想値からズレているため、今以上の高効率化を達成することが難しいことが問題となっていると説明があった。このような背景の中、太陽電池に適した禁制帯幅をもち、さらに、光吸収係数と少数キャリア拡散長の両方が大きく、資源が豊富に存在する Si と Ba を用いた BaSi<sub>2</sub> に着目したことが述べられた。続いて BaSi<sub>2</sub> のミクロな結合状態についても説明があり、Si 原子間は共有結合であり、Si と Ba 原子間はイオン結合であると説明された。このため、Si 空孔が存在する場合、不対電子が存在することになり、禁制帯内に深い準位を形成することが、第一原理計算により、他機関から報告されていると説明があった。

第 3 章では、アンドープ BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜の水素による不活性化の実験結果が示された。まず試料作製について説明があり、MBE チャンバーを用いて行い、Si(111) 基板上に基板温度 600°C で膜厚 0.5  $\mu$ m のアンドープ BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜を成長し、表面をアモルファス Si 層で覆い、その後、プラズマガンで水素ガス(H<sub>2</sub>)を原子状に分解して、成長時と同じく 600°C に試料を保ち、原子状水素を最大 20 分間照射したと説明があった。その後、試料表面に透明導電膜を、試料裏面には Al を電極として蒸着して

試料作製を終えた。試料の光学特性評価は、太陽電池特性に直結する分光感度を用いて検証された。

表面および裏面電極間にバイアス電圧 0.3V 印加した状態で分光感度を測定したところ、原子状水素照射時間とともに分光感度は顕著に増大し、照射時間が 15 分間のときに最大となり、さらに照射時間を長くすると、分光感度が低下したと説明があった。また、2 次イオン質量分析法により、水素の密度は、約  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  であった。分光感度が高い試料は、マイクロ波光導電減衰法で評価したキャリア寿命が延びているため、分光感度増大はキャリア寿命の増大で説明されると述べられた。このような原子状水素の効果をミクロな視点で考察するため、第一原理計算(VAPS)により、Si 空孔を含むスーパーセル( $2\times 2\times 2$ )を用いて、状態密度の視点から局在準位を調べた。その結果、Si 空孔に水素原子が 1 個存在するときは禁制帯に深い欠陥準位が形成され、水素原子 2 個の場合は、欠陥準位が形成されるもののフェルミ準位よりも低エネルギー側に位置するため、欠陥準位が電子で埋まって不活性になり、水素原子 3 個の場合は、再び活性になると説明があった。試料内の水素の原子数は、水素照射時間に対応して増大するため、このようなモデルにより分光感度の水素照射時間依存性が説明できると述べられた。本実験で得られた  $\text{BaSi}_2$  に対する水素の効果は、この材料で初めて明らかにされたものである。

第 4 章は、アンドープ  $\text{BaSi}_2$  エピタキシャル膜に引き続き、同じ手法を用いて、不純物をドーブして伝導型を制御した  $\text{BaSi}_2$  エピタキシャル膜について、原子状水素照射の効果を検証したものである。太陽電池の基本構造は pn 接合であるため、ホウ素(B)ドーブ p 型  $\text{BaSi}_2$  およびアンチモン(Sb)ドーブ n 型  $\text{BaSi}_2$  の両方について、水素の効果調べる必要があるとの説明があった。p 型  $\text{BaSi}_2$  については、低ホール密度 ( $7\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ )と高ホール密度( $3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ )の 2 試料を用いて検証した結果、低ホール密度の試料で、原子状水素照射時間が 1-10 分間のときに分光感度は最大になり、また、キャリア寿命時間も増大した。さらに水素照射を続けると、分光感度およびキャリア寿命が低減し、アンドープ  $\text{BaSi}_2$  膜に比べて短時間の水素照射で効果があることが分かったと説明があった。一方、高ホール密度の試料では、水素照射により分光感度が単調に減少したと述べられた。このような実験結果についても、第一原理計算による局在準位とフェルミ準位の位置関係で説明がなされ、水素原子 1 個のときに、局在準位が不活性化されるので、アンドープ  $\text{BaSi}_2$  膜と比べて、短時間の水素照射で分光感度の増大が見られたと説明があった。一方、Sb ドーブ n 型  $\text{BaSi}_2$  については、水素照射は効果が無かったと述べられた。

第 5 章では、 $\text{BaSi}_2$  内の水素原子の位置や状態について調べるため、バルク試料を用いてミュオンスピン回転法( $\mu\text{SR}$  法)で評価した結果が示された。素粒子であるミュオンは、水素原子核と同じ正電荷をもち、物質中で電子を引き付けてミュオンニウムを形成するため、物質中の水素の振る舞いを調べる手法として使われてきたと説明があった。 $\mu\text{SR}$  法により、ミュオンが伝導帯底から約 31meV に浅いドナー準位を形成することが明らかになったことから、原子状水素を  $\text{BaSi}_2$  に照射すると浅いドナー準位を形成することで、欠陥準位が電子で埋まり、そのため不活性化することになると説明があった。

以上より、原子状水素を  $\text{BaSi}_2$  に照射することで、分光感度およびキャリア寿命の増大から、欠陥を不活性化できることを初めて明らかにしたと結論付けられている。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

新規太陽電池材料  $\text{BaSi}_2$  について、原子状水素を照射することで太陽電池特性に直結する分光感度およびキャリア寿命を大幅に改善した結果は初めてであり、また、水素による欠陥の不活性化機構についても第一原理計算で考察し、さらに、実験により水素原子の位置を特定するところまで研究できたことは高く評価できる。一方、測定で得られたキャリア寿命が、目標とする  $\text{BaSi}_2$  太陽電池において十分な値であるかどうか検証が必要であるが、この点が十分ではない。また、不純物をドーピングした  $\text{BaSi}_2$  については、不純物の種類や密度により、分光感度に与える水素の効果が異なっている。太陽電池は pn 接合であるため、不純物をドーピングした  $\text{BaSi}_2$  についても、今後、検証する必要がある。

#### 〔最終試験結果〕

令和3年2月24日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

#### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。