

氏名	馬場 正和
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第 7661 号
学位授与年月日	平成 28 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	数理物質科学研究科
学位論文題目	

BaSi₂ エピタキシャル膜における粒界の研究

主査	筑波大学教授	博士(工学) 末益 崇
副査	筑波大学教授	理学博士 秋本克洋
副査	筑波大学教授	工学博士 山部紀久夫
副査	筑波大学教授	理学博士 関口隆史
副査	筑波大学特命教授	工学博士 堀池靖浩

論 文 の 要 旨

斜方晶 BaSi₂ は禁制帯幅が 1.3 eV、光吸収係数が 1.5eV の光に対して $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ と結晶 Si の約 30 倍の大きさをもつため、薄膜太陽電池への応用が期待される材料である。BaSi₂ 薄膜は Si(111) および Si(001) 基板上に *a* 軸配向でエピタキシャル成長することが可能であり、それぞれ 3 種類および 2 種類のエピタキシャルドメインを形成する。また、BaSi₂ 膜内には多くの結晶粒界が含まれていることが平面 TEM 観察から明らかになっている。結晶粒界は電子・正孔の再結合中心として働く傾向にあり、特に結晶 Si 太陽電池において変換効率が結晶粒界の影響を受けることが知られている。しかし、BaSi₂ 膜では、どちらの基板上に形成した方が、より高い光学特性が得られるか明確になっていなかった。そこで、2 つの基板上に MBE 法で形成した BaSi₂ エピタキシャル膜の分光感度を測定し比較した。その結果、Si(111) 基板上の BaSi₂ 膜で格段に大きな分光感度が得られた。次に、太陽電池に重要な少数キャリア拡散長の値を電子線誘起電流(EBIC)法で評価したところ、分光感度特性の大小関係を反映して、Si(111) と Si(001) 基板上に結晶成長した場合について顕著な差が得られた。Si(111) 基板上に形成した BaSi₂ 膜では少数キャリア拡散長が 9.4 μm に達した。この値は、結晶粒サイズが約 0.2 μm であることを考えると、極めて大きいといえる。一方、Si(001) 基板上に形成した BaSi₂ 膜では、少数キャリア拡散長が 1.5 μm であり、結晶粒サイズにほぼ等しいことが明らかになった。このため、Si(111) 上にエピタキシャル成長した BaSi₂ 膜では、結晶粒界は少数キャリアの再結合中心ではないと考えることができる。そこで、このような差がどこから来るのか明らかにすることを目的として、結晶粒界におけるポテンシャル分布をケルビンプロ

ープ原子間力顕微鏡(KFM)法で評価した。

KFM法で結晶粒界を横切るポテンシャル分布を評価したところ、Si(111)基板上のBaSi₂膜では、結晶粒界が正に帯電しているのに対し、Si(001)基板上のBaSi₂膜では、結晶粒界が負に帯電していることが明らかになった。このため、エネルギーバンド構造で考えると、Si(111)基板上のBaSi₂膜では結晶粒界において少数キャリアを排斥するポテンシャルが存在するのに対して、Si(001)基板上のBaSi₂膜では少数キャリアを蓄積するポテンシャルが存在するといえる。ポテンシャルの大きさは、30~50mVであった。このようなポテンシャルの符号の違いが、両者の少数キャリア拡散長の違いを生み出しているといえる。以上の結果を踏まえ、Si(111)基板の方が高品質なBaSi₂膜の形成に適していると結論した。BaSi₂膜の平面TEM観察により、Si(111)基板上のBaSi₂膜の結晶粒界は、(011)または(0-11)面に平行な結晶面で構成されていることが明らかになった。一方、Si(001)基板上のBaSi₂の結晶粒界は歪んでおり、特定の結晶面で構成されているとはいえ、複雑な構造であることが分かった。そこで、Si(111)基板上のBaSi₂膜に注目し、結晶粒界を高倍率でa軸方向からTEM観察したところ、Ba原子による六角形構造とその中央部に位置するBa原子からなる特徴的な構造が観察され、バルク領域だけでなく結晶粒界の領域でも連続的に同じ構造が観察され、結晶粒界に明らかな欠陥は見られなかった。次に、結晶粒界の原子配列を第一原理計算により考察するため、粒界エネルギーの計算にVienna Ab-initio Simulation Package (VASP)を用いて、エネルギー的に最も安定な原子配列を調べ、TEM観察で得られた結果と比較することにした。

平面TEM観察により、結晶粒界は(011)および(0-11)面に平行な結晶面で構成されることが分かっていたが、BaSi₂の原子配列を詳しく調べたところ、これらの結晶面は、Ba原子のみで構成される結晶面か、または、Ba原子と四面体を構成するSi原子を含む結晶面の2つに分けられることを見出した。まず、それぞれの結晶面をもつ表面スラブを形成し、それを組み合わせてスーパーセルをつくり、界面での平行移動を考慮して初期粒界として、スーパーセル内の全ての原子を動かして構造緩和させ、最もエネルギーが小さくなる安定構造を計算した。その結果、最安定な界面構造において95 mJ/m²の粒界エネルギーが得られた。この粒界構造は平面TEMで観察された粒界構造と整合していた。また、初期粒界構成面がBaのみで構成される粒界、BaとSi四面体で構成される粒界いずれも安定構造ではBaのみが界面に存在する粒界であることが分かった。後者の粒界は、構造緩和によってBa原子のみが存在する界面に粒界が移動することにより初期・緩和後構造で界面に存在する原子が異なっていた。次に、バルク部分と粒界部分において状態密度を比較したところ、禁制帯幅および状態密度に顕著な差は存在しなかった。このため、Si(111)基板上のBaSi₂エピタキシャル膜では、結晶学的な観点からは結晶粒界が少数キャリアトラップとして働くことは無いと結論され、BaSi₂は太陽電池材料として十分なポテンシャルを有していることが明らかになった。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

BaSi₂ は薄膜太陽電池への応用が期待される新材料であるが、これまで基礎的な物性に踏み込んだ研究は無かった。特に、結晶粒サイズが小さい Si(111)基板上の BaSi₂ 膜の方が、結晶粒サイズが大きな Si(001)基板上の BaSi₂ 膜よりも格段に大きな少数キャリア拡散長をもつことは、本材料の特徴といえる。EBIC 法および KFM 法での実験結果を受けて、結晶粒界の謎にせまるべく第一原理計算にも取り組んだ点は高く評価できる。一方、第一原理計算で得られた安定構造の結晶粒界では、KFM 法で観察されたポテンシャル分布を生じないことが分かったが、それでは、現実の結晶粒界でポテンシャル分布を生じさせる起源は何であると考えられるのかについて、複数の質問があった。Si(111)基板上の BaSi₂ 膜の結晶粒界は正に帯電しているが、第一原理計算では考慮していない酸素原子等が結晶粒界に局在することで、ポテンシャル分布を引き起こしている可能性があるとして説明がなされた。本研究で得られた結晶粒界の原子配置をベースとして、様々な不純物原子で置換することで、より現実的なモデルに近づくと回答がなされた。

〔最終試験結果〕

平成28年2月16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。

