

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士 (工学)

BaSi₂ エピタキシャル膜における粒界の研究

馬場 正和

電子・物理工学専攻

目次

第1章 序論	1
第2章 研究背景・目的	
2.1 太陽電池と結晶粒界.....	3
2.1.1 少数キャリアと結晶粒界.....	3
2.1.2 シリコン系太陽電池.....	4
2.1.3 化合物系太陽電池.....	6
2.2 バリウムシリサイド(BaSi_2).....	8
2.3 研究目的・実験方法.....	11
第3章 BaSi_2 エピタキシャル膜のドメイン粒界観察	
3.1 Si(111)上 BaSi_2 のドメイン粒界(DB, domain boundary)観察.....	12
3.1.1 試料作製条件.....	12
3.1.2 結果・考察.....	13
3.2 Si(001)上 BaSi_2 の DB 観察.....	22
3.2.1 試料作製条件.....	22
3.2.2 結果・考察.....	22
3.3 まとめ.....	29
第4章 BaSi_2 エピタキシャル膜の結晶粒界評価	
4.1 KFM法による BaSi_2 エピタキシャル膜の結晶粒界ポテンシャル評価.....	30
4.1.1 試料作製条件.....	30
4.1.2 結果・考察.....	31
4.2 EBIC 法による Si(111)上 BaSi_2 エピタキシャル膜の結晶粒界評価.....	34
4.2.1 試料作製条件.....	34
4.2.2 結果・考察.....	34
4.3 まとめ.....	37
第5章 BaSi_2 の表面エネルギー	
5.1 表面スラブの構築.....	38
5.2 BaSi_2 の表面エネルギー.....	39
5.3 まとめ.....	43

第 6 章 Si(111)上 BaSi₂ ドメイン粒界の第一原理計算

6.1 界面スラブの構築.....	44
6.2 BaSi ₂ の粒界エネルギー.....	46
6.3 まとめ.....	62

第 7 章 結論..... 64

付録 A.....	67
-----------	----

付録 B.....	69
-----------	----

付録 C.....	74
-----------	----

参考文献.....	75
-----------	----

研究業績一覧

謝辞

第1章 序論

現代生活では至る所で電力が使われており、その安定かつ長期的な供給は非常に重要な課題である。現在、電力の大半は火力発電で賄われているが、火力発電に必要な石油、石炭、天然ガスはいずれも限りある資源であり、長い年月で見た際にそれだけに頼ることは出来ない。長期的に大きな電力が得られる方法として原子力発電があるが、特に、日本国内では反対の声が多く上がっており、その利用についても慎重に検討する必要がある。その中で、太陽光、風力、地熱などはエネルギー源の枯渇が無く、かつ排気ガスの出ないクリーンな発電として実用化されている。本国日本においては、元来エネルギー資源の乏しい国である点からも、外国から資源を輸入することなくエネルギーが作り出せるこれらの発電方式は重要である。上記の中でも太陽光発電は、各家庭の屋根に太陽電池パネルを取り付けられる点で他の発電方式と比べて、一般家庭への普及が容易な発電方式である。

一般家庭用太陽電池の材料は現在 Si が主流となっており、カルコパイライト系の Cu(In, Ga)Se_2 も普及し始めている。Si は地殻埋蔵量の多い原料であるが、太陽電池に限らず、様々な半導体技術に使用されている。結晶 Si の太陽電池には厚さ数百 μm の Si が光吸収層として用いられており、より省資源での太陽電池形成が求められる。 Cu(In, Ga)Se_2 は数 μm の厚さで太陽電池が形成できる点で、省資源で太陽電池形成が可能であるが、In, Ga と希少金属を使用しているため、これらの枯渇が懸念される。そこで、資源が豊富かつ、薄い太陽電池が形成できる新しい材料が求められる。

本研究室では地殻中に豊富に存在する Si と Ba を用いたシリサイド系半導体材料 BaSi_2 に着目し、太陽電池への応用を目指している。 BaSi_2 は 1.3 eV の禁制帯幅を持っており、Si の 1.1 eV よりも太陽電池に適した禁制帯幅である。また、1.5 eV の光子エネルギーに対して光吸収係数が $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ と結晶 Si の約 30 倍の大きさを持っており、数 μm の厚さで太陽電池の光吸収層が形成できる。 BaSi_2 は Si 基板上にエピタキシャル成長することが分かっており、不純物添加により p, n 伝導型制御が可能であることから、 BaSi_2 のみで pn 接合太陽電池の作製が期待できる。太陽電池の変換効率は、光吸収によって生成した電子・正孔対のうち少数キャリアをどれだけ外部回路に取り出せるかによって影響される。少数キャリアが再結合せずに移動できる距離の指標として少数キャリア拡散長がある。 BaSi_2 の少数キャリア拡散長は光吸収層に対して十分な長さであることが分かっているが、 BaSi_2 膜中における欠陥や結晶粒界に伴う再結合についての知見は得られていない。本論文第 2 章で触れるが、結晶粒界は少数キャリアの再結合サイトとして働き、太陽電池の変換効率を下げる要因である一方で、変換効率を向上させる働きをすることがある。つまり、 BaSi_2 の結晶粒界についてもその詳細を把握することは、高い変換効率を有する太陽電池を作製する上で重要である。

本論文では、Si 基板上に成長した BaSi_2 エピタキシャル膜の結晶粒界に焦点を置き、研究を行っ

た。第3, 4章では実験によって BaSi_2 膜中に含まれる結晶粒界について評価を行った。続けて、第5, 6章では、第一原理計算によって理論的に BaSi_2 の粒界について評価を行った。本論文は以下の構成となっている。

第2章 研究背景・目的

主な太陽電池材料の粒界特性と BaSi_2 について説明し、本研究の目的を述べる。

第3章 BaSi_2 エピタキシャル膜のドメイン粒界観察

透過電子顕微鏡を用いて BaSi_2 膜中の粒界構造を観察した。

第4章 BaSi_2 エピタキシャル膜の結晶粒界評価

ケルビンプローブ原子間力顕微鏡, 電子線誘起電流法から BaSi_2 膜中の粒界特性を評価した。

第5章 BaSi_2 の表面エネルギー

第一原理計算(VASP)により BaSi_2 の粒界を構成する結晶面の表面エネルギーを算出した。

第6章 Si(111)上 BaSi_2 ドメイン粒界の第一原理計算

第3章で観察された粒界の安定構造、構成面を粒界エネルギーの視点から評価した。

第7章 結論

第3-6章で得られた実験結果を纏める。

第2章 研究背景・目的

2.1 太陽電池材料と結晶粒界

2.1.1 少数キャリアと結晶粒界

太陽電池は光吸収によって生成した電子・正孔対のうち、少数キャリアによる光電流密度と開放電圧によって変換効率が決まる。そのため、光吸収によって生成された少数キャリアをどれだけ多く外部回路に取り出せるかが重要となる。少数キャリアが再結合やとトラップせずに移動できる距離を表す指標として少数キャリア拡散長や少数キャリア寿命がある。これらのパラメータを小さくする要因としては、結晶中に含まれる転位、格子欠陥、結晶粒界などである。特に、結晶粒界は平面的に広がりを見せ、多くの欠陥準位を含むことから半導体の再結合に深い関わりを持つ。図 2.1 は多結晶 Si の結晶粒界近傍における少数キャリア拡散長の大きさを調べたものであり、結晶粒界に近づくほど少数キャリア拡散長が減少していることが分かる¹⁾。これは結晶粒界に存在する欠陥準位によって少数キャリアの再結合が起こり、長い距離を少数キャリアが移動できていないことを示している。また、図 2.2 は多結晶 Si の異なる領域において転位密度と少数キャリア拡散長の相関関係をグラフ化したものである²⁾。図 2.2 から転位密度が増えるほど少数キャリア拡散長が短くなる傾向が見られる。これは、転位密度が増えるほど再結合の確率が高くなるためである。

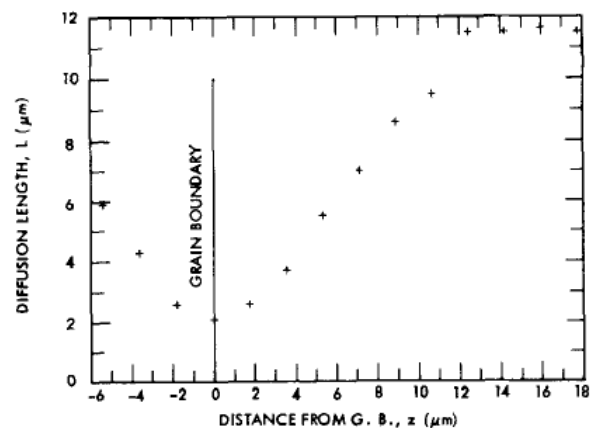


図 2.1 粒界近傍での少数キャリア拡散長¹⁾

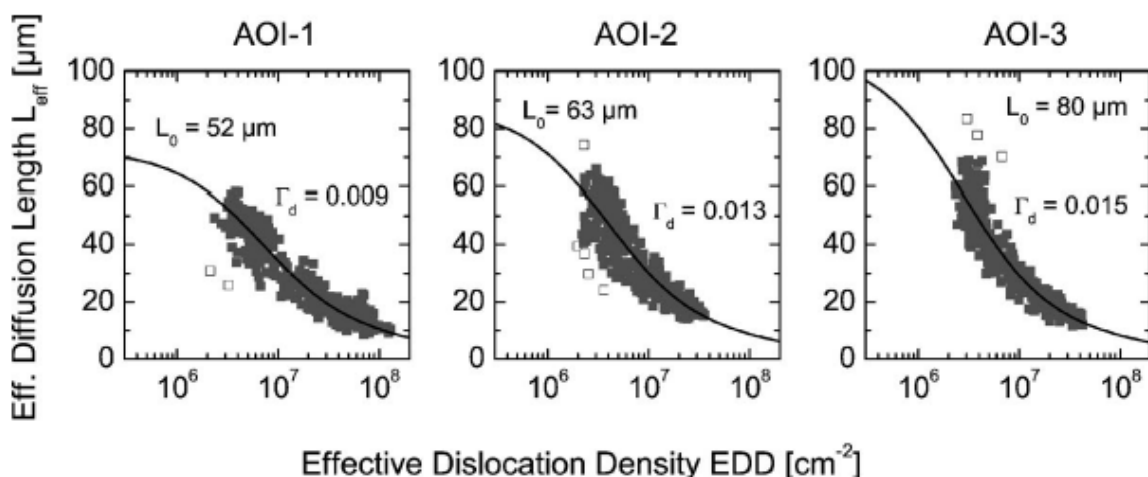


図 2.2 少数キャリア拡散長と転位密度²⁾

図 2.3 は Si pn 接合太陽電池の膜厚、少数キャリア拡散長を変化させた際の光電流密度をシミュレーションしたグラフである³⁾。まず、Si は光吸収に数百 μm の吸収層が必要であるため、ここで

は厚膜領域に着目する。図 2.3 から少数キャリア拡散長(ここでは p -Si 中の電子)が長くなると光電流密度が増加する傾向が見られる。つまり、少数キャリア拡散長の値が大きいほど高い変換効率を実現できる。以上のことから太陽電池材料では結晶粒界や転位密度を如何に減らし、少数キャリア拡散長を大きくするかが重要となる。

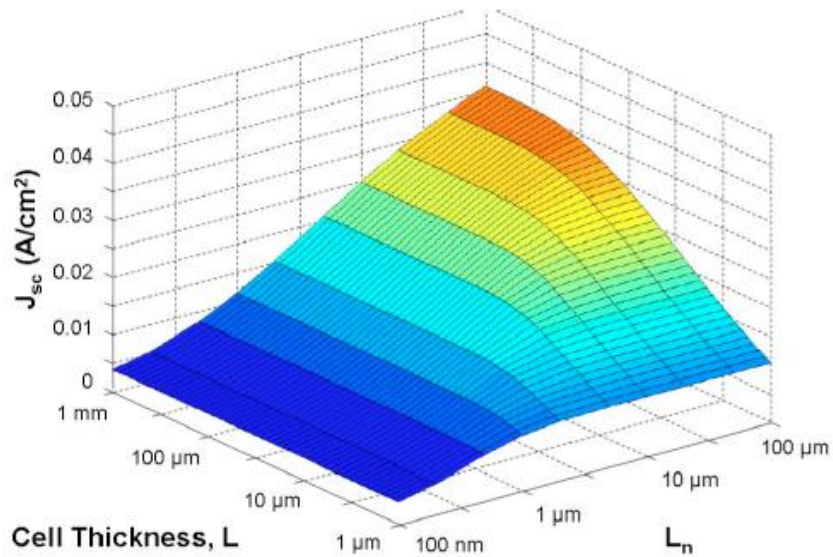


図 2.3 少数キャリア拡散長, 膜厚に対する光電流密度³⁾

2.1.2 シリコン系太陽電池

2.1.1 項より、結晶粒界に存在する欠陥準位によって半導体中の少数キャリアは再結合やトラップされる。そのため、結晶粒界は太陽電池においては変換効率を下げる要因の一つとして考えることができる。単結晶 Si を用いた方が多結晶 Si を用いるよりも変換効率が高くなるのはこの結晶粒界の有無による影響が大きい。

表 2.1 太陽電池セルと変換効率

	変換効率 (%)
単結晶Si	25.6 ⁴⁾
多結晶Si	20.3 ⁵⁾
Cu(In, Ga)Se ₂	19.9 ⁶⁾
CdTe	21.0 ⁷⁾

表 2.1 は主な太陽電池材料の変換効率を纏めたものである。単結晶、多結晶共に変換効率が 20% に達しているが、依然、多結晶 Si の変換効率は単結晶 Si のそれに追いついていないことが分かる。

これまでの内容から結晶粒界は再結合中心となる結果が説明されてきたが、結晶粒界は Σ 値によって様々な界面構造に分類され、異なる特性を示す。 Σ 値とは対応格子理論において、粒界を構成する両結晶の対応度を示しており、数字が小さいほど対応度が大きい⁸⁾。Si 中における結晶粒界において、 $\Sigma 3$ などの Σ 値の小さい粒界は Σ 値の大きい粒界に比べて電氣的に不活性であることが報告されている⁹⁻¹²⁾。また、Si の結晶粒界は様々な構造が理論的に計算されており、異なる特徴が報告されている^{13,14)}。このため、結晶粒界は全て同質のモノであるわけではなく、粒界面の構成によ

ってその特性が大きく異なってくる。また、粒界は界面に存在する不純物によっても影響を受ける。結晶 Si 中の粒界は Fe, Cu などの遷移金属の拡散経路となっており、これらの不純物は粒界での再結合速度を速める¹⁵⁻¹⁷⁾。これらの粒界の特性を評価する方法として電子線誘起電流(EBIC)法やケルビンプローブ原子間力顕微鏡(KFM)法がある。EBIC 法を用いると、結晶粒界における電氣的活性度を表面、断面方向から 2 次元分布によって評価することができる¹⁸⁾。図 2.4 は Si 太陽電池表面から EBIC 測定を行った際の SEM, EBIC 像である。明るい領域は電子線照射によって生成した少数キャリアが、誘起電流として取り出されており、暗いコントラスト部分においては欠陥準位などによって少数キャリアがトラップされ、誘起電流が減少したことを示している¹⁹⁾。KFM 法では電氣的活性度を評価することはできないが、表面ポテンシャル分布から粒界位置におけるポテンシャル障壁高さを評価することができる。この障壁は粒界位置において、欠陥などに起因するバンドギャップ内準位によって生じる^{20,21)}。障壁高さは粒界とその両端の粒内におけるポテンシャル差を算出することにより求められる。このポテンシャル障壁高さは、図 2.5 に示すバンドベンディングに対応している。図 2.6 は *n* 型 Si のトポロジー像と同位置における表面ポテンシャル像である。図 2.6 から Σ 値によって粒界におけるポテンシャルが異なっていることが分かる。結晶 Si 中における、粒界でのポテンシャル障壁高さは図 2.6 に見られる Σ 値の他、粒界面に存在する不純物などの影響により変化することも報告されている²²⁻²⁴⁾。後に示す化合物材料の $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ においては、粒界でのポテンシャル障壁により局所的な電場が形成され、電子・正孔対の再結合が抑制されることが示唆されている²⁵⁾。そのため、ポテンシャル障壁高さも粒界の特性を評価する上で重要である。

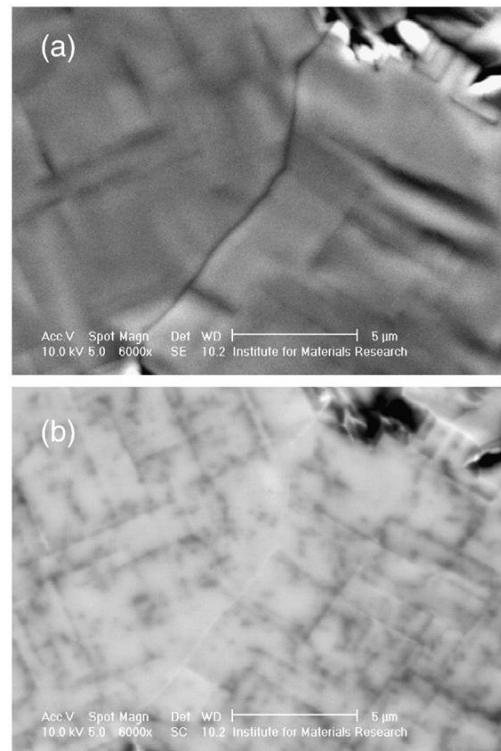
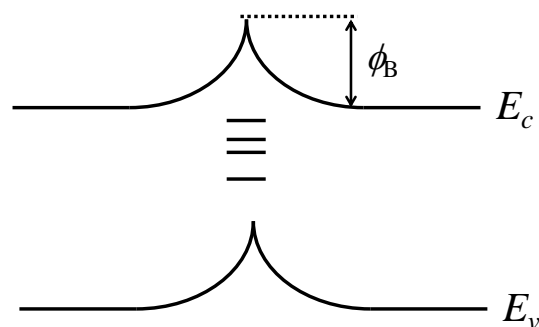
図 2.4 (a) SEM, (b) EBIC 像¹⁹⁾

図 2.5 粒界近傍におけるバンドベンディングと障壁高さ

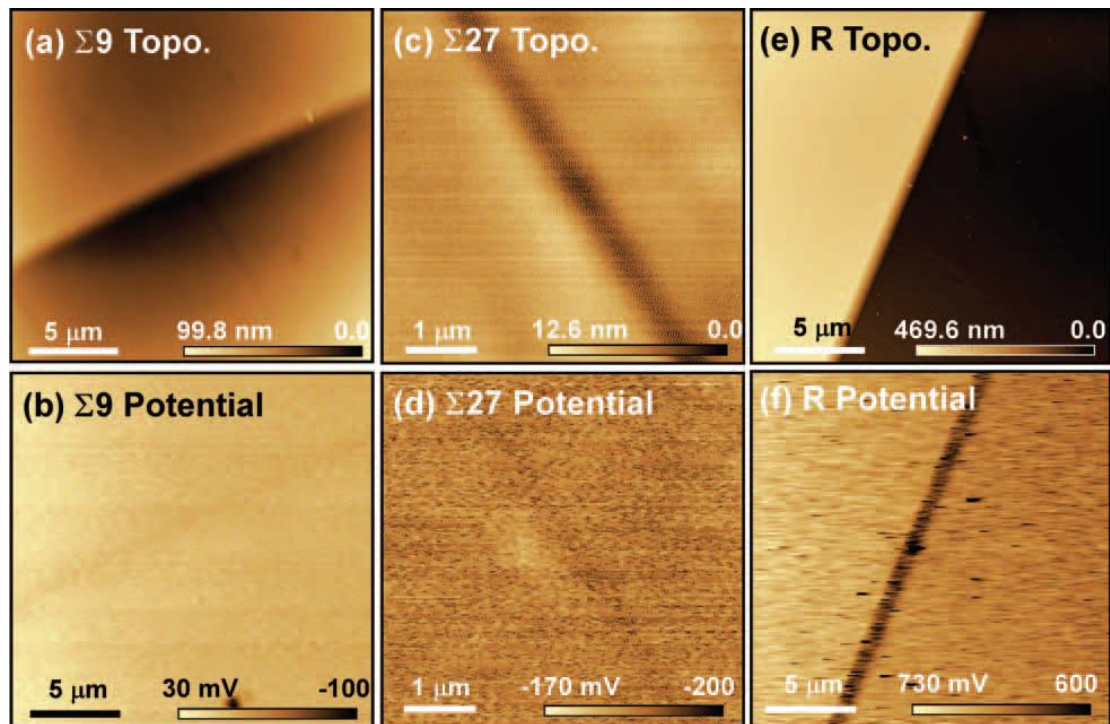


図 2.6 *n*-Si における (a), (c), (e) トポロジー像, (b), (d), (f) 表面ポテンシャル像²³⁾

2.1.3 化合物系太陽電池

結晶粒界に対する研究は、結晶 Si 以外に太陽電池材料としての化合物半導体に対しても数多く行われている。CdTe は CdS とのヘテロ接合により薄膜太陽電池が形成できる材料である^{26,27)}。この材料において、結晶粒界は正孔に対してポテンシャル障壁を形成していることが報告されている²⁸⁾。これらの粒界は、CdCl₂ 熱処理を施すことによってパッシベーションされ、電子を集めると共に正孔を排除する効果を示している²⁹⁻³³⁾。このような粒界においては、図 2.7 に示すように粒界が少数キャリアの移動経路となる。それにより、短絡電流密度が増加し、変換効率が大幅に向上する結果が得られている²⁹⁾。この点は、結晶 Si とは大きく異なっている。また、CdTe においては O も粒界を不活性化することが報告されている³³⁾。理論的観点から、Te-rich な粒界ではバンドギャップ内に準位を形成し、O は Te-rich な(112)Σ3 粒界に偏析し易く、バンドギャップ中の深い準位を浅い準位にすることが報告されている^{34,35)}。このように、粒界における不純物は結晶 Si の場合のようにバンドギャップ内に準位を作るだけではなく、パッシベーションによって粒界面を不活性化し、変換効率の向上を図ることができる。

化合物半導体の Cu(In, Ga)Se₂ においては、単結晶よりも粒界を含む多結晶を光吸

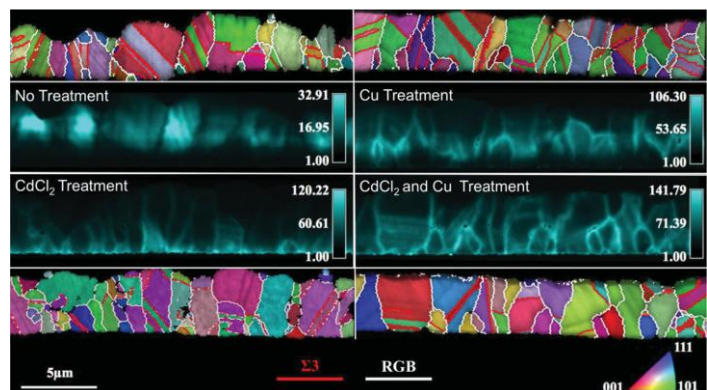


図 2.7 CdCl₂ 熱処理有無による CdTe 粒界特性の評価²⁹⁾

収層として用いた方が変換効率が高くなる結果が報告されている³⁶⁾。化合物半導体の Cu(In, Ga)Se_2 を結晶 Si や CdTe と同様に EBIC 法で評価すると、図 2.8 のように結晶粒界において少数キャリアの再結合が強くない結果が報告されている³⁷⁻³⁹⁾。KFM 法から Cu(In, Ga)Se_2 の粒界においてポテンシャル障壁が生じており、また、理論的観点から価電子帯にバンドオフセットが生じていることが報告されている(図 2.9)⁴⁰⁻⁴⁶⁾。また、図 2.10 のように粒界における組成についても評価が行われており、粒界において組成比が異なっていることが報告されている⁴⁷⁾。加えて、バンドオフセットによる正孔に対する障壁は粒界から正孔を排除するように作用するため、粒界における電子・正孔対の再結合が起こり難く、粒内に比べて粒界を電流が流れ易いことも報告されている⁴⁸⁻⁵⁰⁾。これらの結果より、CdTe や Cu(In, Ga)Se_2 においては、結晶 Si と異なり結晶粒界の特性を活かすことによって、より高い変換効率が実現されている。

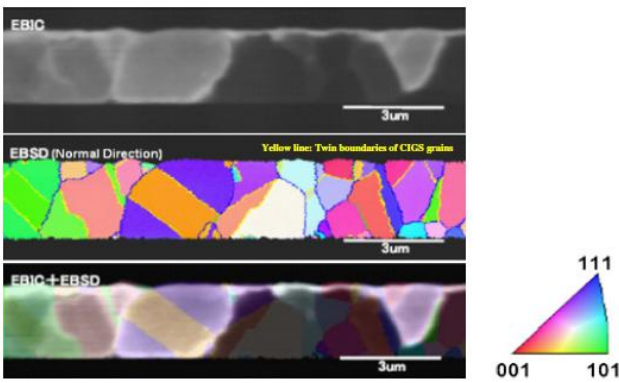


図 2.8 Cu(In,Ga)Se_2 断面からの EBIC, 結晶方位分布³⁷⁾

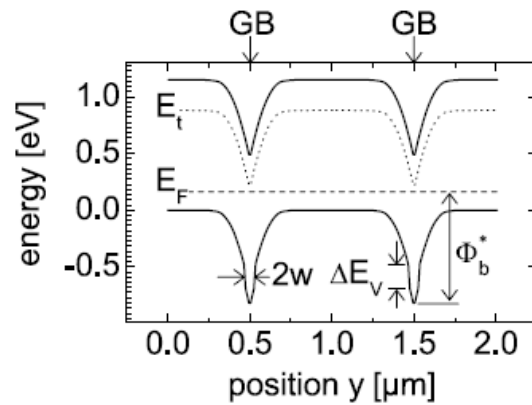


図 2.9 Cu(In,Ga)Se_2 粒界近傍でのバンドダイアグラム⁴¹⁾

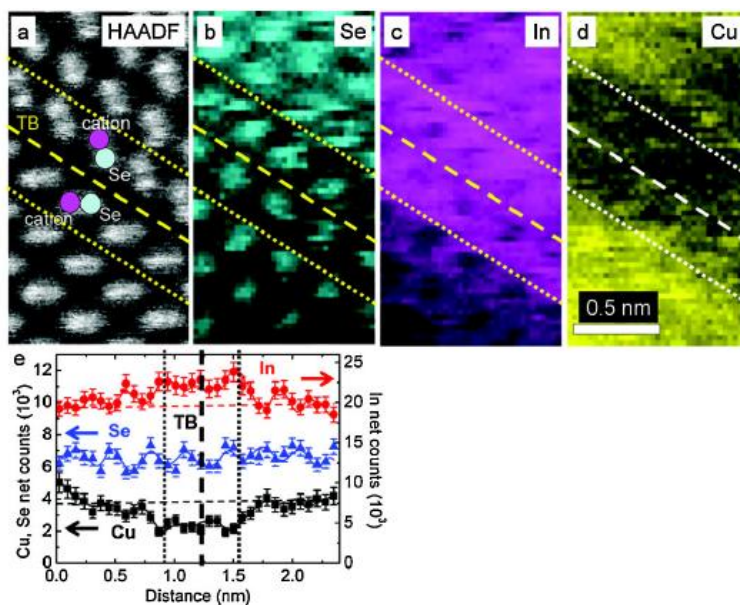


図 2.10 Cu(In,Ga)Se_2 双晶粒界近傍での元素分布⁴⁷⁾

2.2 バリウムシリサイド(BaSi₂)

本論文ではBaとSiから構成される、シリサイド系半導体の1つであるバリウムシリサイド(BaSi₂)について研究を行った。斜方晶 BaSi₂のバンド構造は計算されており、間接遷移型の半導体であることが示されている⁵¹⁻⁵⁵)。また、実験的に評価された BaSi₂のバンドギャップは1.3 eV、光吸収係数が $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (1.5 eV)であることが報告されている^{56,57})。これらの特徴から斜方晶 BaSi₂は薄膜太陽電池材料としての応用が期待できる。表 2.2 に実用化されている代表的な太陽電池材料と斜方晶 BaSi₂の基礎物性を示す。このことから BaSi₂は既存の太陽電池材料と比較して、太陽光スペクトルに最適なバンドギャップ、太陽電池形成に必要な材料の量、資源の豊富さ、いずれの点においても利点があり、より安価で高い変換効率を有する太陽電池の実現が期待できる。後述するが、BaSi₂は不純物添加により伝導型制御が可能であり、ホモ *pn* 接合単層により最大で25.6%の変換効率を得られることが理論モデルから提唱されている⁵⁸)。

表 2.2 BaSi₂と主な太陽電池材料の特徴

	BaSi ₂	結晶Si	Cu(In, Ga)Se ₂	CdTe
バンドギャップ	1.3	1.1	1.0~1.7	1.4
光吸収層	数 μm	数百 μm	数 μm	数 μm
資源	豊富	豊富	レアメタル含む	レアメタル含む

斜方晶 BaSi₂薄膜は Si(111), Si(001)上へのエピタキシャル成長が可能である^{59,60})。さらに、反応性エピタキシャル(Reactive Deposition Epitaxy: RDE)成長と分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy: MBE)成長によってSi基板上に厚さ1 μm以上の薄膜を結晶成長することが報告されている⁶¹⁻⁶⁵)。また、上記2つの面方位によってエピタキシャル関係が異なることにも特徴がある。図 2.11 に示すように、Si(111)面上には互いに120°回転した3回対称のエピタキシャルドメインを形成するのに対して、Si(001)面上では互いに90°回転した2回対称のエピタキシャルドメインを形成し、いずれの場合にもSi上に*a*軸配向して結晶成長することが分かっている⁶¹⁻⁶⁵)。

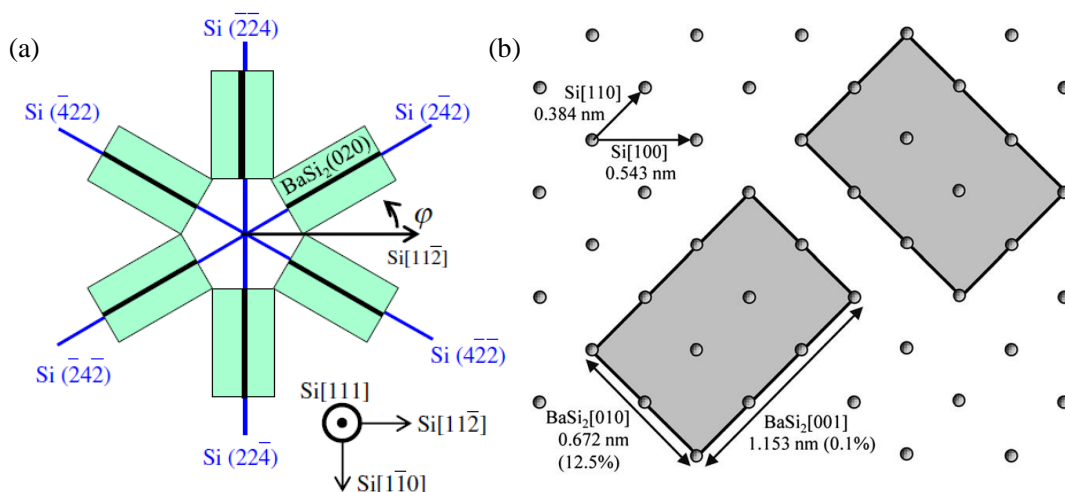


図 2.11 (a) Si(111)面上⁶⁵), (b) Si(001)面上⁶³)における BaSi₂のエピタキシャルドメイン

ノンドープの BaSi_2 は n 型でキャリア密度が $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であることが報告されている^{56,66}。さらに、不純物を添加することによる伝導型制御にも成功している。 Sb を添加することにより n 型でより高いキャリア密度の 10^{20} cm^{-3} が得られている⁶⁷。また、 In , B の添加によって伝導型が p 型に変化することも報告されている⁶⁸⁻⁷⁰。特に、 B を用いた際には 10^{20} cm^{-3} に達する p 型 BaSi_2 の形成が可能であり、 BaSi_2 膜中の拡散係数が小さいことから急峻な pn 接合の形成が可能である⁶⁹⁻⁷¹。さらに、 Sr を添加することにより BaSrSi_2 を形成し、 1.4 eV までバンドギャップを広げることに成功している⁷²。

BaSi_2 の光学特性は分光感度測定によって実際に光吸収により電子・正孔対が形成されていることが報告されている⁷³⁻⁷⁶。図 2.12 から BaSi_2 のバンドギャップである 1.3 eV 付近から光吸収によるスペクトルが立ち上がっており、 BaSi_2 で光吸収が起きていることが分かる。さらに、 p 型 Si , MoO_x とのヘテロ接合や、金属電極、 CoSi_2 とのショットキー接合型において整流特性も得られている^{66,77,78}。加

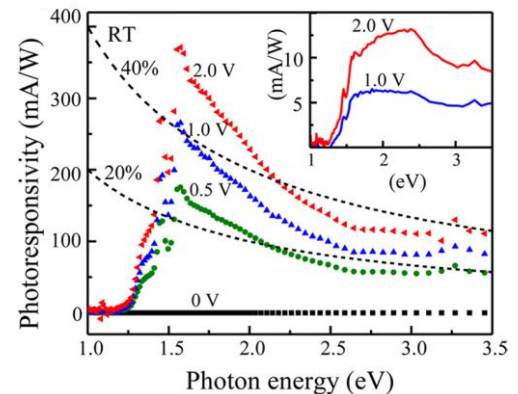


図 2.12 Si(111)面上 BaSi_2 分光感度特性⁷⁶

えて、断面方向からの KFM 測定によって、 BaSi_2 のホモ pn 接合界面においても内蔵電位の形成が確認されている⁷⁹。また、従来 Si 基板を用いて結晶成長が行われてきたが、 Al 誘起結晶化(AIC)法によりガラス基板上に結晶成長した Si を用いることで、より低コストな太陽電池構造の実現にも進展がみられている^{80,81}。近年では、大面積化を視野に入れたスパッタ法による BaSi_2 の結晶成長も取り組まれてきており、実用化を目指した研究が進められている⁸²。

しかし、2.1 節でも触れたが、実際に太陽電池として高い変換効率を実現するためには太陽電池に適した基礎物性だけでなく、作製した結晶や積層構造中の結晶粒界や欠陥などの特性を把握することが必要不可欠である。太陽電池の変換効率に関係するのは生成した電子・正孔のうち少数キャリアである。そのため、変換効率を高くするにはどれだけの少数キャリアを太陽電池セルから、接続した外部回路に取り出せるかが重要となってくる。斜方晶 BaSi_2 エピタキシャル膜中における少数キャリア拡散長は $\text{Si}(111)$ と $\text{Si}(001)$ 基板上に結晶成長した場合について評価された^{83,84}。図 2.13 は $\text{Si}(111)$, $\text{Si}(001)$ 基板上にエピタキシャル成長した BaSi_2 と表面電極間におけるショットキー接触による内蔵電場を利用した、接触点周りでの誘起電流ラインスキャンプロファイルである⁸⁴。図 2.13 において、各プロファイルの頂点が金属/ BaSi_2 界面に対応しており、界面からの誘起電流の減衰に対して、一次の指数関数で近似するこ

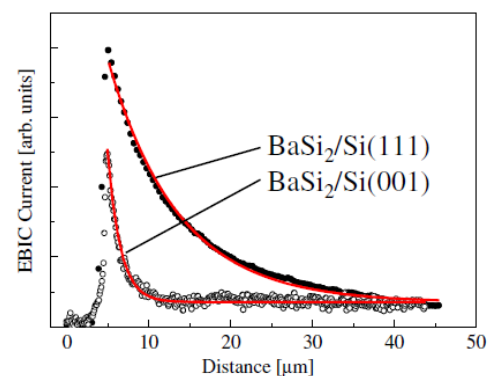


図 2.13 電極/ BaSi_2 界面近傍での EBIC ラインスキャンプロファイル、赤色の近似曲線から少数キャリア拡散長が算出できる⁸⁴

とで少数キャリア拡散長の値が算出できる。図 2.13 に見られるように、用いる基板の面方位によって両者の拡散長に顕著な差が確認された(Si(111)面上 BaSi₂は 9.4 μm, Si(001)面上 BaSi₂は 1.5 μm)^{83,84}。加えて、Si(111)基板上にエピタキシャル成長した BaSi₂の少数キャリア寿命は拡散長に対応する大きい値が得られている⁸⁵。表 2.2 より BaSi₂の光吸収層膜厚は数 μm で十分であるため、これらの少数キャリア拡散長は十分な長さを有している。図 2.14, 図 2.15 の電子線後方散乱回折(EBSD)により観察した各ドメイン領域の大きさを見ると、Si(111)上 BaSi₂の粒は少数キャリア拡散長に対して小さいことが分かる。対して、Si(001)上 BaSi₂の粒は少数キャリア拡散長と同程度の大きさを有している。このことから、Si(001), Si(111)上 BaSi₂エピタキシャル膜中において、複数のドメインによって構成される多くの粒界が存在しており、それぞれ異なる特性を有するために図 2.13 の少数キャリア拡散長の長さに違いが見られたと考えられる。分光感度特性を比較しても、図 2.16 に示すように Si(111)を用いた場合の方がより高い感度を示しており、より多くの少数キャリアが取り出されている⁸⁶。また、DLTS 法による欠陥準位評価においても、Si(111)基板上の BaSi₂において多数キャリアである電子に対するトラップは観察されたが、少数キャリアである正孔に対するトラップ準位は観察されていない⁸⁷。Si(111)基板上における BaSi₂は、MBE 成長前における RDE 法によるテンプレート層作成時の条件を変えることによって粒径サイズを制御できる⁸⁸。この手法により粒径サイズを変化させた BaSi₂膜の少数キャリア寿命を測定したところ、キャリア寿命は粒径サイズに関わらず変化しない結果が得られた⁸⁹。上記の実験結果から、BaSi₂エピタキシャル膜において、膜中における粒界や欠陥と少数キャリア拡散長、光学特性には密接な関係性があると考えられる。

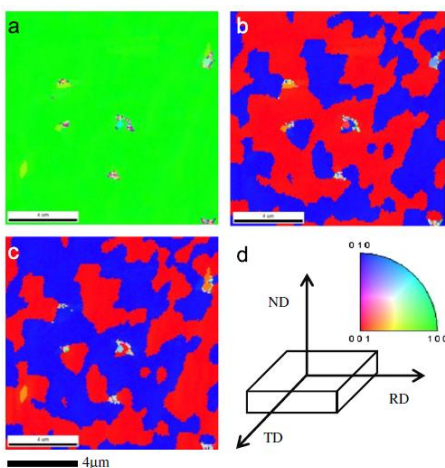


図 2.14 Si(001)上 BaSi₂エピタキシャル膜の EBSD 像⁶³⁾

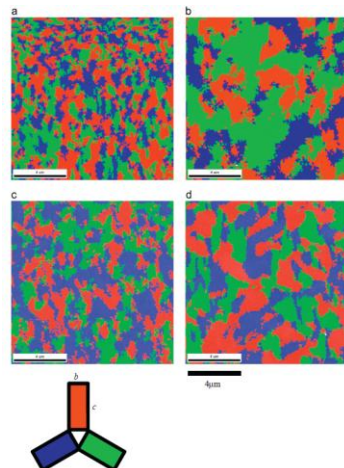


図 2.15 Si(111)上 BaSi₂エピタキシャル膜の EBSD 像⁹⁰⁾

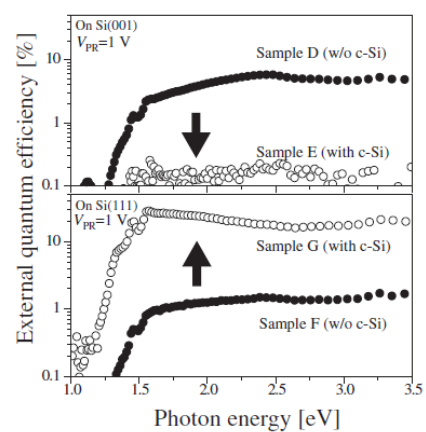


図 2.16 Si(111), Si(001)上 BaSi₂の分光感度特性⁸⁶⁾

2.3 研究目的・実験方法

BaSi₂ エピタキシャル膜の粒界がどのような特性をもつか分かっておらず、また、粒界面の構成をよりミクロな視点で明らかにする試みはこれまで行われて来なかった。特に、粒界が少数キャリアに対してどのように働くかを明らかにすることは、太陽電池で高効率化を目指す際に重要な情報となる。また、粒界の構造を検討することによって、粒界に構造的な欠陥が存在していないかどうかを確認することも大切である。そこで、本研究では、BaSi₂ の結晶粒界に対する知見を得るために下記を目的とした。

1. Si(111), Si(001)基板上にエピタキシャル成長した BaSi₂ 膜中の粒界構造を明らかにする。
2. Si(111), Si(001)基板上にエピタキシャル成長した BaSi₂ 膜中の粒界特性を調べる。
3. 第一原理計算から、粒界の安定構造と粒界特性の起源を考察する。

上記目的を遂行するに当たり、粒界の観察には透過電子顕微鏡(TEM),(TOPCON EM-002B, FEI Tecnai Osiris)を用いた。そして、粒界特性評価には KFM 法,(Shimazu 9600)、EBIC 法(JEOL JSM7600F)を用いた。また、TEM 観察から得られた粒界構造を用いて、第一原理計算からエネルギー的観点から最も安定な界面構造を探索した。第一原理計算は、粒界が明確な Si(111)上の BaSi₂ エピタキシャル膜に含まれる双晶粒界に対して行った(双晶粒界については 3.1 節参照)。本研究では粒界エネルギー計算に Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)を用いて PAW 法と GGA により第一原理計算を行った⁹¹⁻⁹³⁾。本論文に載せた結晶構造の描画、および価電子密度の等値面分布表示には、3次元結晶可視化プログラムである VESTA を使用した^{94,95)}。

第3章 BaSi₂ エピタキシャル膜のドメイン粒界観察

3.1 Si(111)上 BaSi₂ のドメイン粒界(DB, domain boundary)観察

3.1.1 試料作製条件

粒界特性の起源や理論モデルによる再現のためには、界面近傍における原子配列をより詳しく把握する必要がある。そこで、実験的・理論的研究に先立ち粒界近傍のより詳細な構造観察を行った。TEM では、互いに面内回転関係にある、BaSi₂ エピタキシャルドメインによって形成されるドメイン粒界(DB)の観察を行った。評価試料は Si(111)基板上に RDE 法と MBE 法による 2 段階成長を行う標準的な試料作製工程に従って作製した⁶²⁾。具体的な試料作製条件を表 3.1, 3.2 に纏めた。S0 には TOPCON EM-002B 加速電圧 120 kV、S1 には FEI Tecnai Osiris 加速電圧 200 kV、S2 は TOPCON EM-002B 加速電圧 120 kV と FEI Tecnai Osiris 加速電圧 200 kV で TEM 観察を行った。また、S2 は undoped BaSi₂ 成長後に続けて B-doped BaSi₂ の成長を行った。いずれの試料にも、Si 基板前処理として下記の工程を行った。

1. アセトン 10 min、メタノール 10 min、超純水 5 min の順番に洗浄を行った。
2. 希フッ酸(DHF)により自然酸化膜の除去を行った。その後、過酸化水素水(H₂O₂):塩酸(HCl):超純水(H₂O) = 1:1:4 の混合溶液により保護酸化膜の形成を行った。
3. もう一度、希フッ酸(DHF)により自然酸化膜の除去を行った。その後、過酸化水素水(H₂O₂):アンモニア水(NH₄OH):超純水(H₂O) = 1:1:4 の混合溶液により再度保護酸化膜の形成を行った。
4. 超高真空チャンバー内で 900 °C, 30 min 熱処理を行うことで保護酸化膜を剥離し、BaSi₂ の結晶成長を行った。

表 3.1 BaSi₂ 結晶成長条件(平面 TEM 観察)

	RDE			MBE			Thickness [nm]
	R_{Ba} [nm/min]	T_{sub} [°C]	Growth time [min]	R_{Ba}/R_{Si}	T_{sub} [°C]	Growth time [min]	
S0	1.0	450	5	3	570	60	100
S1		500			580		70

表 3.2 BaSi₂ 結晶成長条件(断面 TEM 観察)

	RDE			MBE(undoped)			MBE(B-doped)			Thickness [nm]
	R_{Ba} [nm/min]	T_{sub} [°C]	Growth time [min]	R_{Ba}/R_{Si}	T_{sub} [°C]	Growth time [h]	R_{Ba}/R_{Si}	T_{sub} [°C]	Growth time [h]	
S2	1.0	500	5	3	580	19.5	3	650	10.5	1800

3.1.2 結果・考察

図 3.1 に S0, S1 の θ - 2θ XRD 測定結果を示す。図 3.1 においていずれも BaSi₂ の(200), (400), (600) 方向からの回折ピークのみが発生していることから、 a 軸方向にエピタキシャル成長した BaSi₂ が結晶成長したことが分かった。

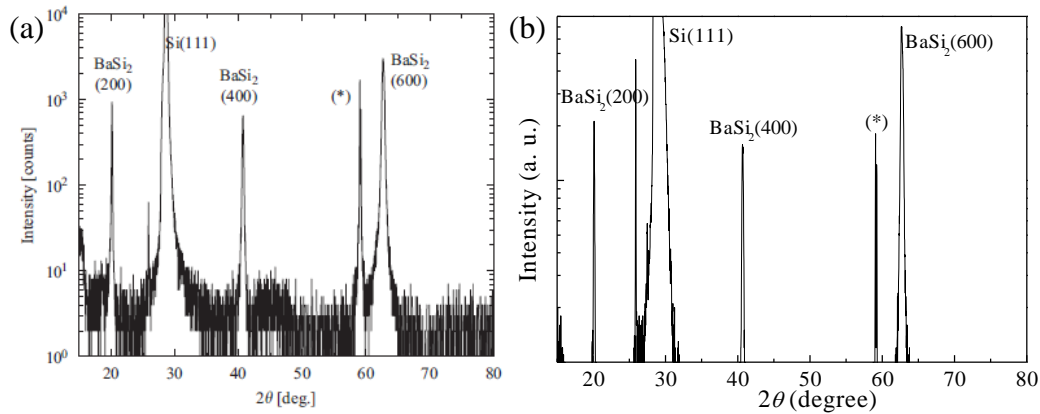


図 3.1 (a) S0⁸³⁾, (b) S1 ける θ - 2θ XRD パターン

図 3.2 は、S0 の BaSi₂(100)方向から観察した平面 TEM 明視野像と制限視野回折(SAED)像である。BaSi₂ は a 軸方向に配向成長するため、 a 軸方向から観察した場合には粒界が観察できないため、TEM 観察では面直方向から僅かにずらした方向から電子線の入射を行っている。図 3.2(a)において、直線状の DB が多く存在していることが分かる。それぞれの DB はいずれも、図 3.2(b)中の [011], [002]方位を示す 2 色の矢印に対して垂直方向に走っており、(011)あるいは(002)面に平行な結晶面で構成されていることが考えられる。ここで、 $d_{(011)} = 0.586$ nm, $d_{(002)} = 0.579$ nm と二つの面間隔は差が小さく、図 3.2 からではいずれの結晶面によってこれら DB が構成されているかを判断することが難しい。そこで、特定の方角を有する結晶面だけを観察することによって両者の判別を試みた。図 3.3 は $g = [004]$ として、(004)面の回折電子がブラッグ条件を満たす結晶粒

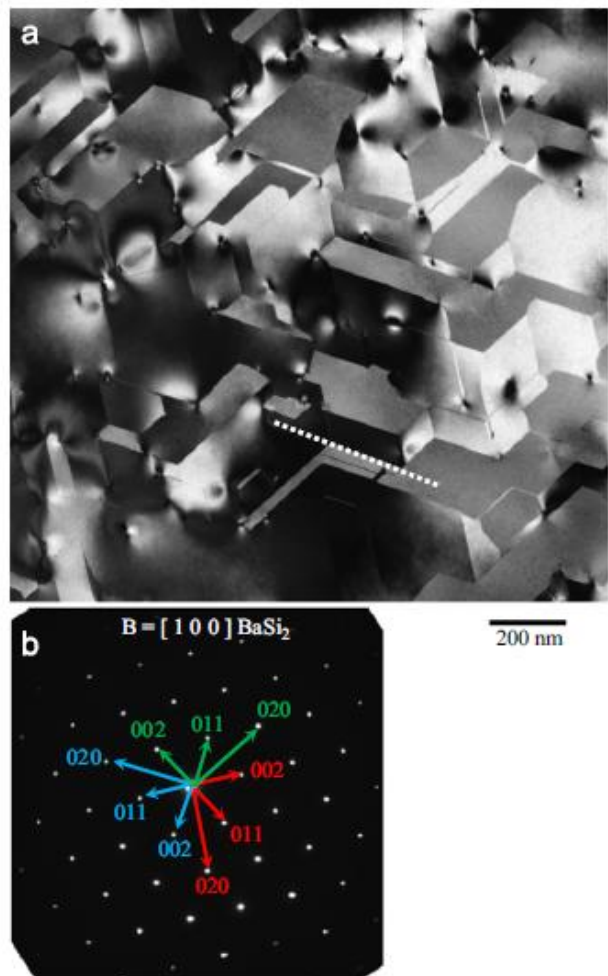


図 3.2 (a) Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜の平面 TEM 明視野像, (b) BaSi₂(100) 方向から見た SAED 像⁸³⁾

のみを明るいコントラストで示した平面 TEM 暗視野像である。図 3.3 は全て同一箇所を観察を行っており、全ての像を重ね合わせることによって図 3.2(a)の明視野像と同じ像を示す。図 3.3(a)-(c) はそれぞれ 120° 面内回転の関係にある 3つのエピタキシャルドメインのみを観察しており、DB の多くが(011)、あるいは(0-11)面に平行な結晶面で構成されていることが分かった。

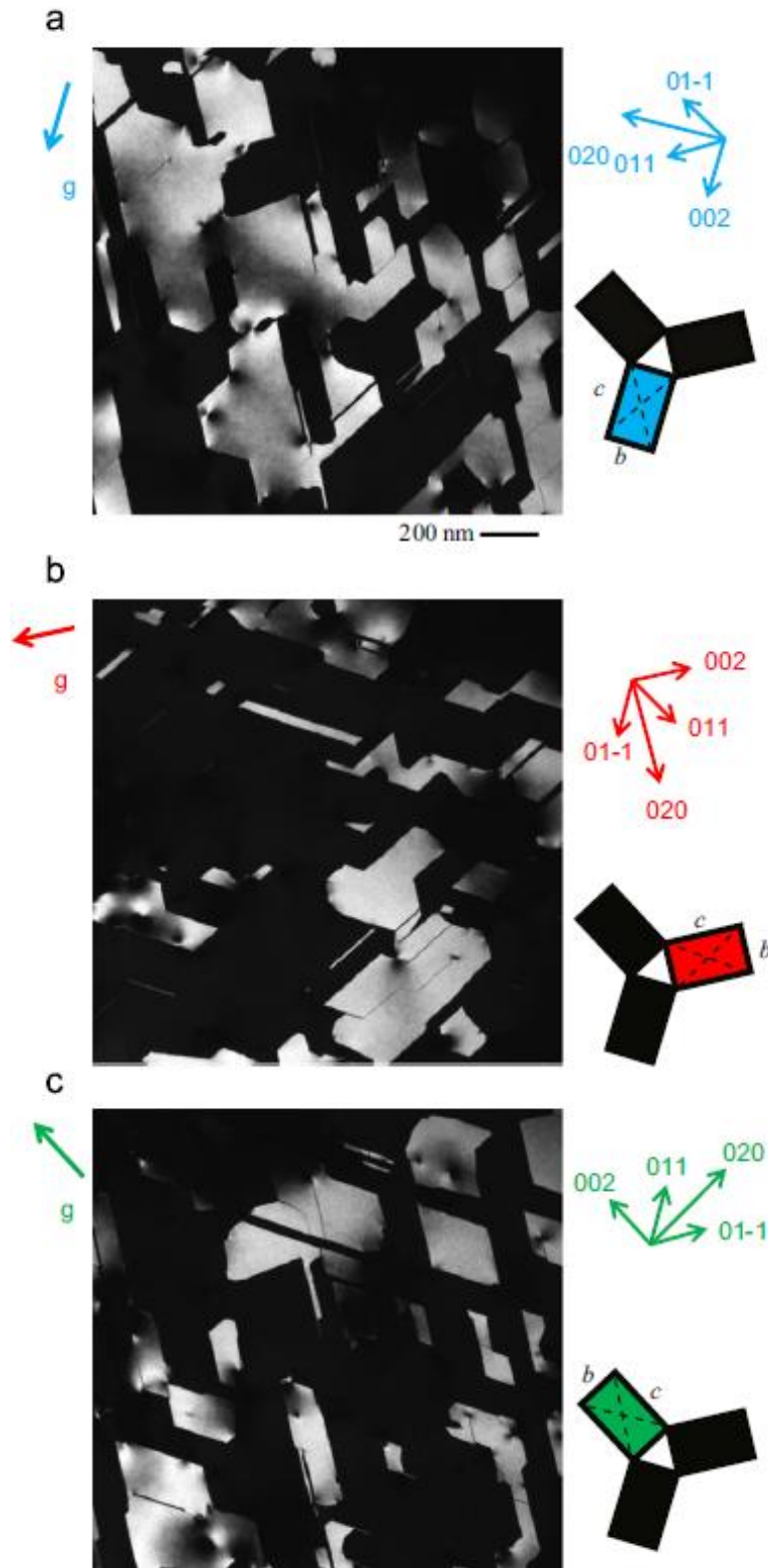


図 3.3 図 3.2 の位置における 3 方向から観察した平面 TEM 暗視野像⁸³⁾

図 3.4(a)は Si(111)面上にエピタキシャル成長した BaSi₂ の平面 TEM 像である。図 3.4(b)の TEM 像を拡大した図と、図 3.4(c)の BaSi₂ ユニットセル群を *a* 軸方向から観察した際の原子配置に着目すると、Ba 原子が六角形とその中央に存在する形をどちらも形成していることが分かる。また、図 3.4(d)に示す TEM 像の FFT(フーリエ変換)図形から Ba 原子の面間隔が 0.334 nm であることが分かり、図 3.4(c)に示す数値と近い値を示した。このことから、BaSi₂ 中の Ba 原子配列が十分に観察できていることが確認された。

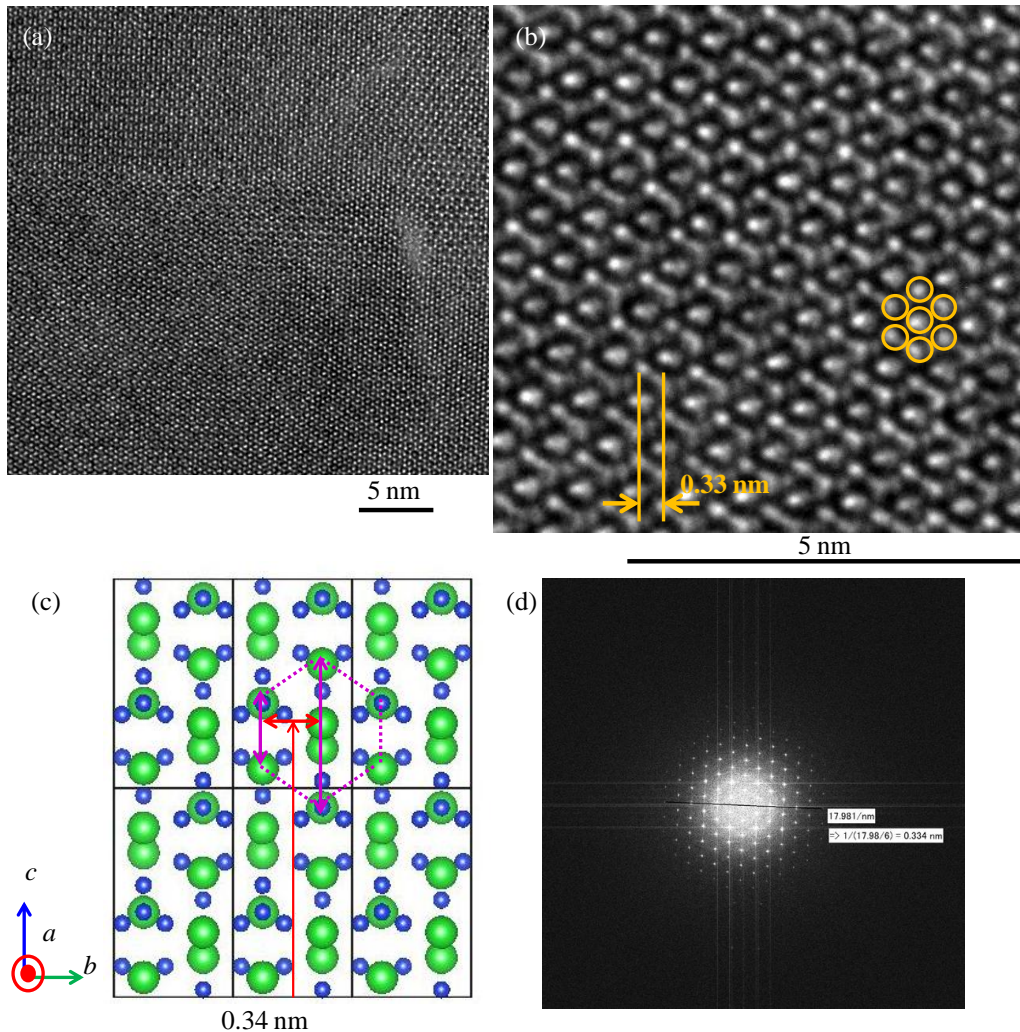


図 3.4 (a) *a* 軸方向から観察した BaSi₂ エピタキシャル膜の平面 TEM 像, (b) (a)の拡大図, (c) *a* 軸方向からみた BaSi₂ の結晶モデル, (d) (a)の FFT 図形

次に、図 3.5(a)の DB 近傍における原子配置について調べた。図 3.5(b)は DB 近郊を拡大した TEM 像であり、これを基にした図 3.5(c)のモデル図から、粒界を構成する左右のバルク結晶内部における Ba(I)原子列の形成する粒界角を調べると、約 120°であることが分かった(Ba(I)については付録を参照)。120°は Si(111)面に対する 3 回対称 BaSi₂ ドメインの回転角に対応しており、2つのエピタキシャルドメインによって粒界が形成されていることが考えられる。加えて、粒界近傍においても原子配列に乱れが起きておらず、界面に欠陥が含まれていない粒界が構成されていることが分かった。さらに、図 3.6(a), (b)に示すように、界面における原子配列が図 3.5 と異なる粒界も観察された。図

3.6(c)は3.6(a)で観察されたBa原子配列のモデル図であり、先ほどと同様にBa(I)原子配列により構成される粒界面を調べると、約60°であった。ただし、Ba(I),(II)を通る原子列は120°と、2つのエピタキシャルドメインの面内方向への回転角に対応しており、図3.6(a)の粒界も2つのエピタキシャルドメインにより構成される双晶と考えられる。ここで、これらの粒界を構成する結晶面について検討する。まず、図3.5(b)のように粒界面でBa(I)のみが配列する粒界の場合、図3.7(a)に示すように粒界は(011)あるいは(0-11)面に平行な結晶面で構成される。一方で、図3.6(b)のようにBa(I), Ba(II)が配列する粒界の場合、図3.7(b)に示すように(013)面に平行な結晶面により構成される。そのため、図3.3で観察された、BaSi₂膜中に多く含まれている結晶粒界は図3.5の界面構造である双晶粒界であると考えられる。もちろん、BaSi₂膜中の全ての粒界を図3.3で観察できたとは考え難く、図3.6のような双晶粒界も含まれていると考えるのが妥当である。ただし、その割合は(011)面による双晶粒界に比べて少ないと推察している。

図3.3では直線状の粒界が多く観察されたが、高倍率で観察を行ったところ、図3.8のように直線状という制約はなく、六角形構造が上手に組み合わせあっていくことで、直線形から湾曲した粒界まで構成できていることが確認された。

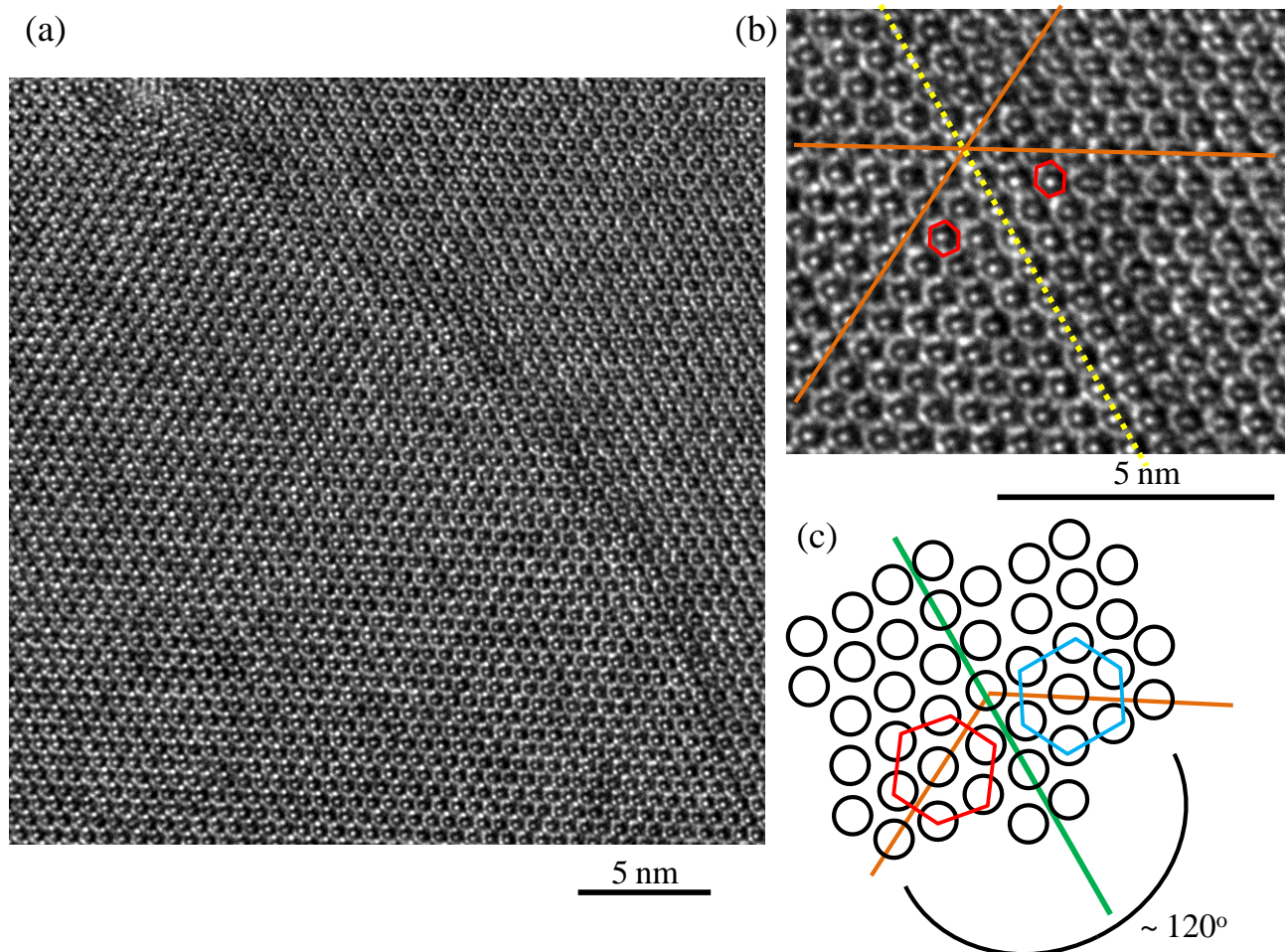


図 3.5 (a) *a* 軸方向から観察した BaSi₂ エピタキシャル膜の DB 近傍での平面 TEM 像, (b) (a) の拡大図, (c) DB 近傍における粒界モデル

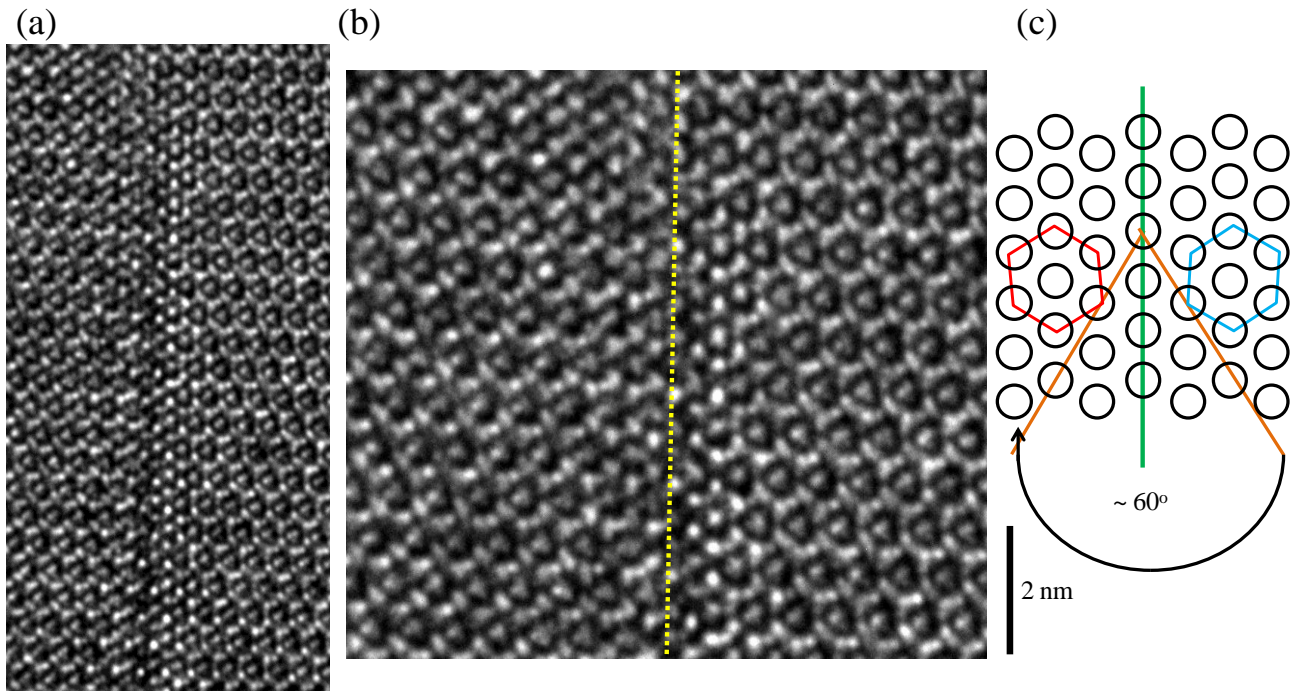


図 3.6 (a) a 軸方向から観察した BaSi₂ エピタキシャル膜の図 3.5 とは異なる界面構造の DB 近傍での平面 TEM 像, (b) (a)の拡大図, (c) DB 近傍における粒界モデル

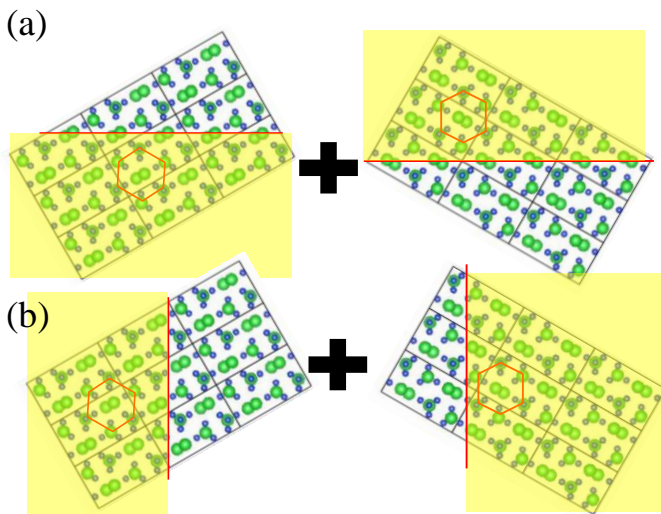


図 3.7 (a) (011)面に平行な結晶面, (b) (013)面に平行な結晶面, による界面位置(赤線), 左右の黄色領域を組み合わせることによって図 3.5(c), 3.6(c)の界面モデルが形成される

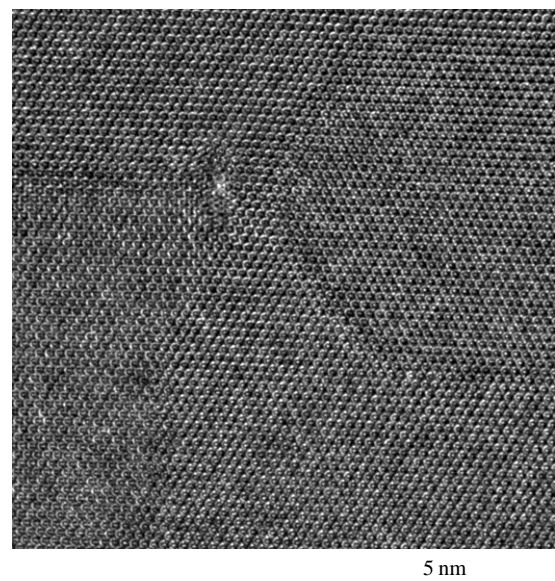


図 3.8 a 軸方向から観察した BaSi₂ エピタキシャル膜の湾曲した DB 近傍での平面 TEM 像

また、BaSi₂ 中には粒界部分で一部結晶構造が乱れる図 3.9 のような構造も観察された。この位置において、2つのドメインにおける原子層の原子列が一直線上に並んでいない様子が観察できる。図 3.5 のような直線状粒界の場合には、粒界を通して2つのドメイン内の原子配列が一直線上に並んでおり、図 3.9 においても欠陥から離れた位置では原子配列が一直線上に並んでいる様子が観察された。欠陥が生じている位置は二つの粒界が交わる点であり、この交点付近において原子配列が

僅かにずれていることが分かる。さらに、粒界全体の構造が乱れている場合も観察された。図 3.10 は粒界を挟んで二つのドメイン内部における原子列の周期がずれており、粒界において連続的な構造の乱れが引き起こされている。図 3.11 に示す EBSD 像から MBE 法で BaSi₂ を結晶成長した際には、Si 基板上に 3 回対称の方位をもつ結晶核がランダムに発生し、結晶成長が起こることが考えられる。この際に整合性が取れる界面は図 3.5 のように欠陥を含まない双晶を形成し、周期性がかみ合わない界面については図 3.9, 3.10 のような欠陥を含む粒界を構成すると考えられる。

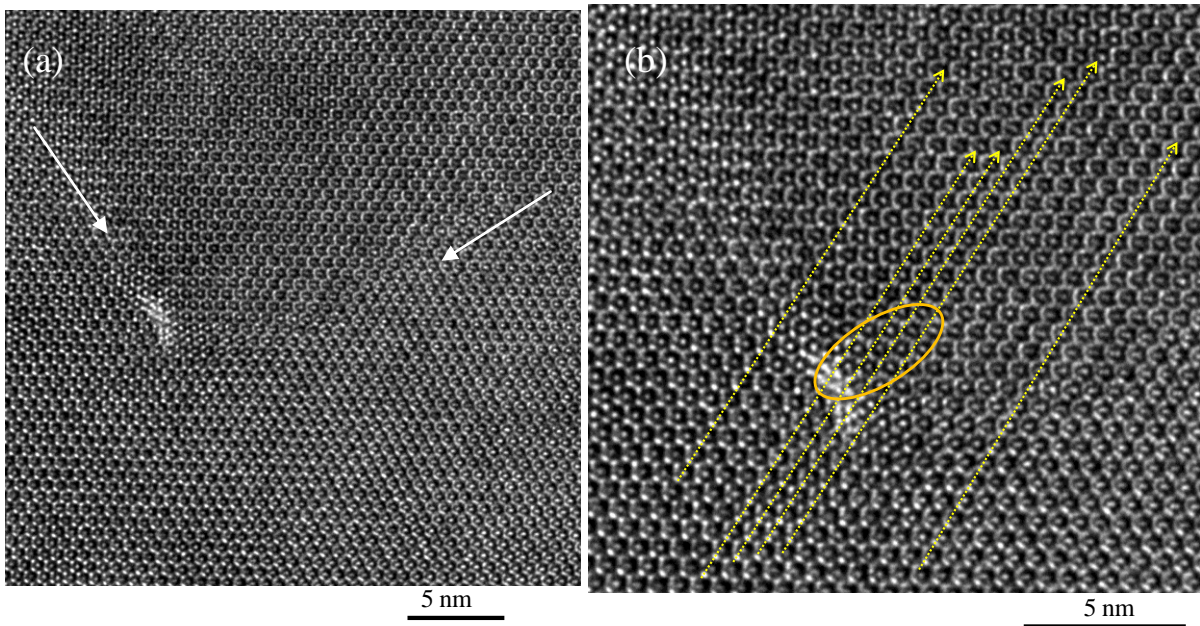


図 3.9 (a) a 軸方向から観察した BaSi₂ エピタキシャル膜の欠陥を含む DB 近傍での平面 TEM 像, (b) (a) の拡大図

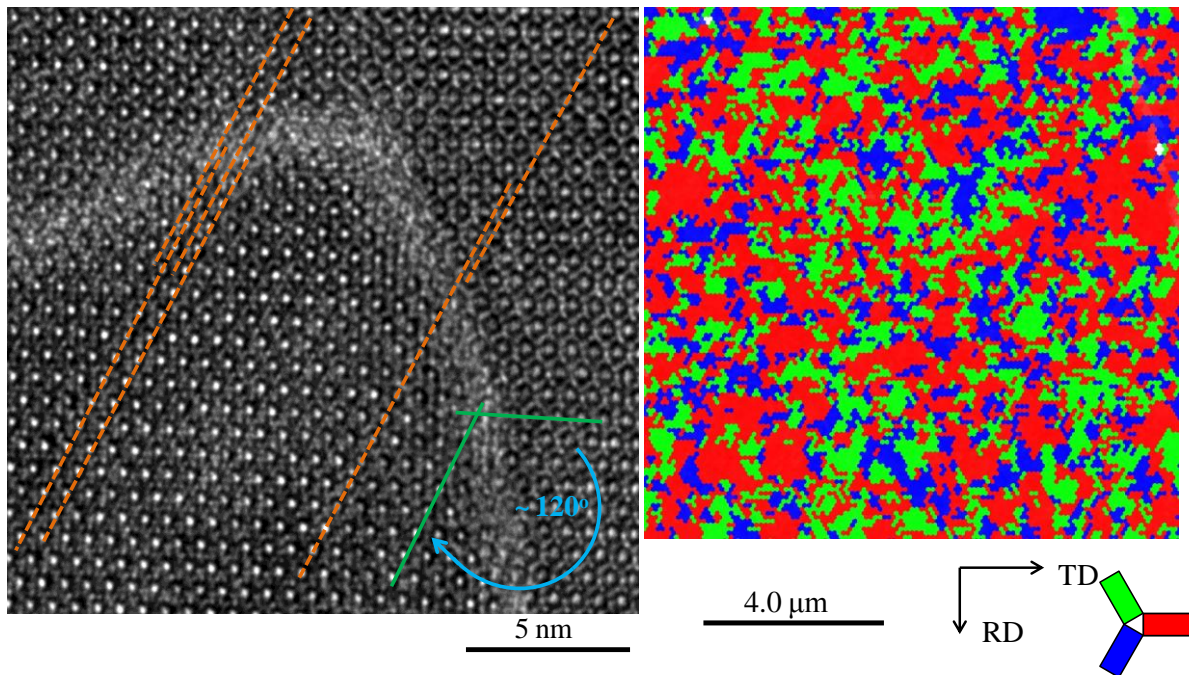


図 3.10 a 軸方向から観察した BaSi₂ エピタキシャル膜の界面構造が崩れている DB 近傍での平面 TEM 像

図 3.11 Si(111) 上 BaSi₂ エピタキシャル膜の EBSD 像

図 3.12 は断面方向から BaSi₂ を観察した TEM 像と BaSi₂, Si, 両者を合わせた SAED 像である。SAED 像から、(100)_{BaSi₂}//(111)_{Si} であることが分かり、BaSi₂ が Si(111)面に対してエピタキシャル成長していることが分かる。また、図 3.12 から BaSi₂ の DB は基板から表面に向けて真っ直ぐに入っている様子が確認できる。そのため、平面方向から観察した DB の界面構造は膜垂直方向に対して一律に並んでいると考えられる。

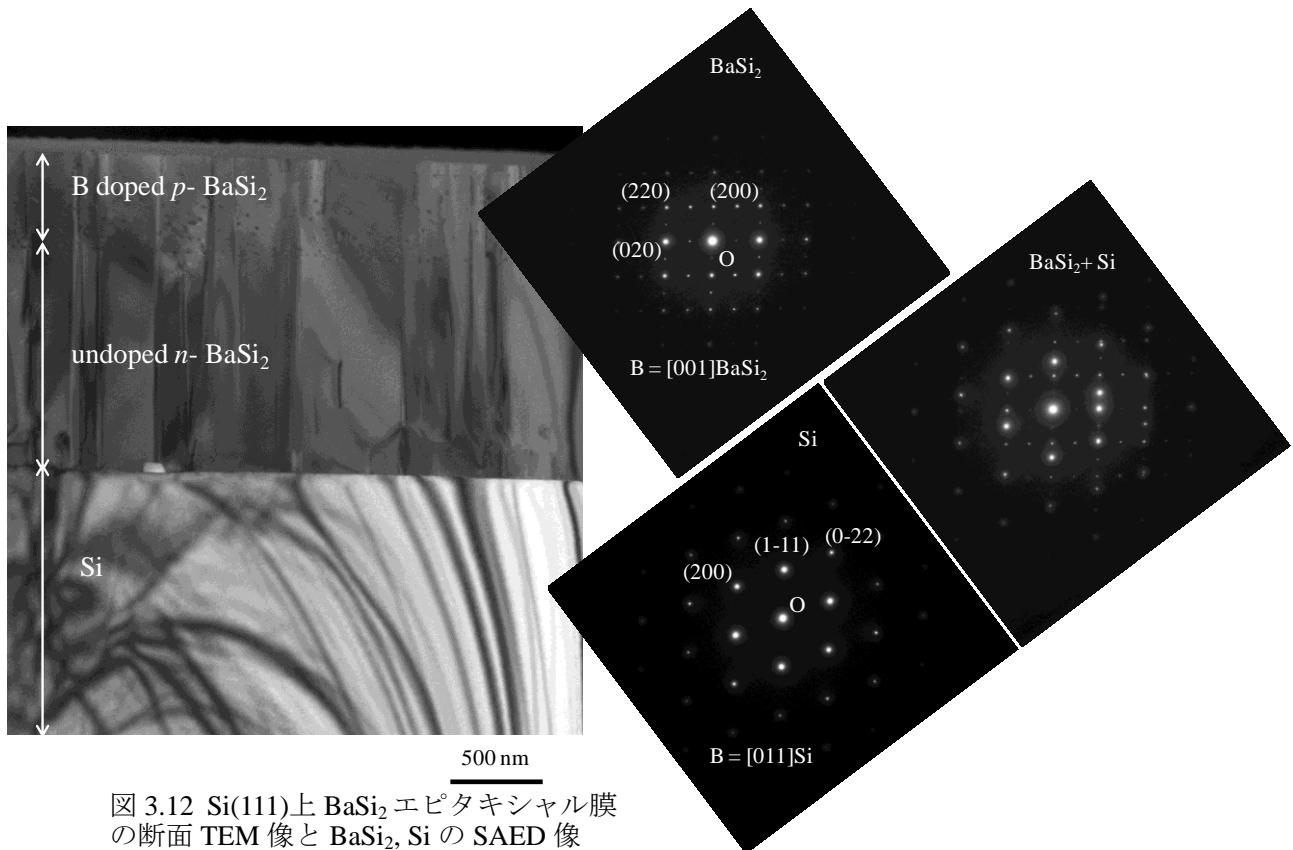


図 3.12 Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜の断面 TEM 像と BaSi₂, Si の SAED 像

図 3.13 は DB 近傍における原子配列を断面方向から観察した TEM 像である。図 3.13(a)から、面直方向に延びる DB は一定の周期性を維持して構成されている様子が確認できる。さらに、図 3.13(b)の拡大図からは粒界の回転軸を粒界面垂直方向にとって回転させたねじり成分を含んでいることが考えられる。そのため、第一原理計算で扱う界面モデルには、平面方向から観察した双晶を形成するための鏡面对称性と、粒界垂直方向を軸とした対称性を考慮する必要があると考える。次に図 3.14 は左右の原子配列の周期性が異なる DB を観察した TEM 像である。図 3.14(a)より、このような粒界の場合には図 3.13 のように界面の位置を明確に見つけることが難しい。図 3.14(b)は粒界近傍を拡大した TEM 像である。界面部分においては左右の原子周期を包含した複雑な構造が観察された。ただし、図 3.10 のようなはっきりと分かる構造的な乱雑さは見られない。そのため、界面部分においてある程度の構造緩和が起きており、界面の安定性が保たれていると考えている。

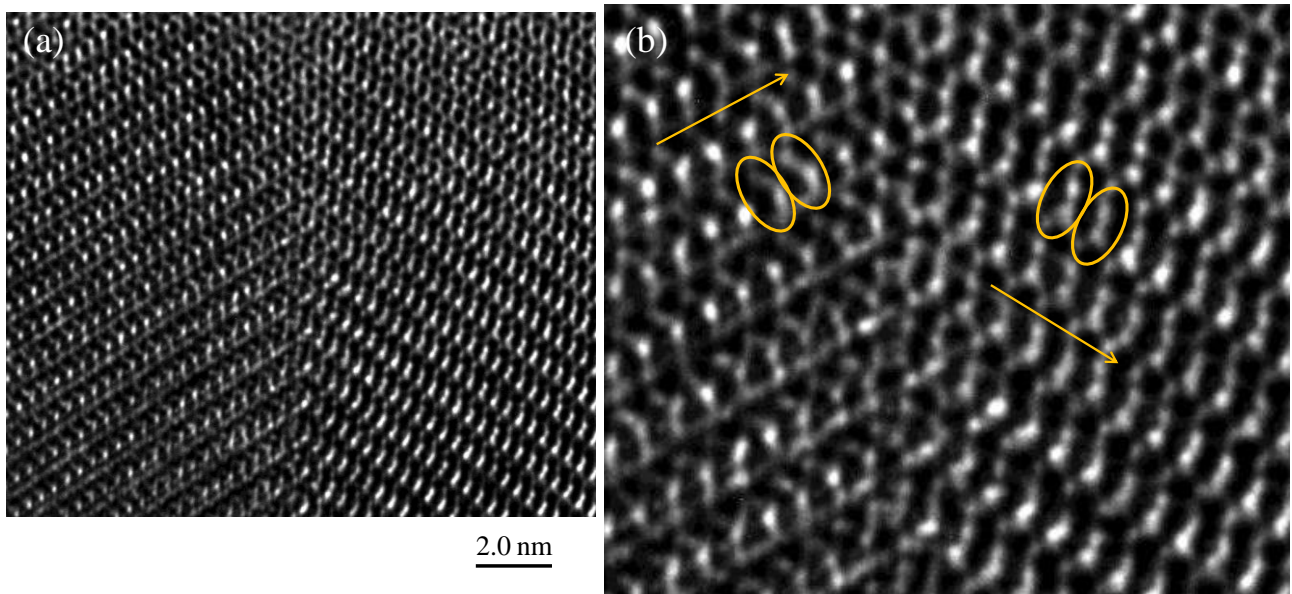


図 3.13 (a) Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜の断面 TEM 像, (b) (a)の拡大図
粒界面に対して鏡面对称な構造が観察できる

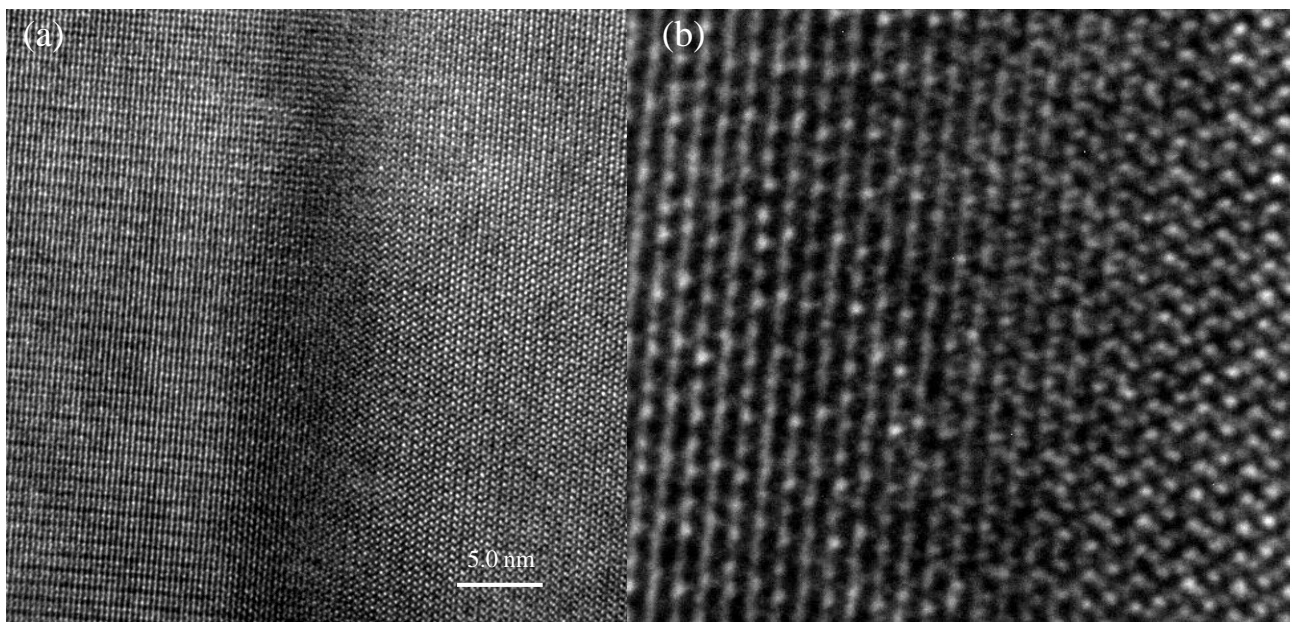


図 3.14 (a) Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜の断面 TEM 像, (b) (a)の拡大図
粒界面に対して左右の対称性が見られていない

次に、BaSi₂ 中の不純物分布と粒界の関係性について検討する。*p* 型伝導型制御に使用される B は、図 3.15 で示すように B-doped p-BaSi₂ において粒界に偏析している様子が観察されている⁹⁶⁾。粒界近傍における B の分布を観察した TEM 像を図 3.16 に示す。図 3.15 で粒状として観察された B 領域を拡大観察すると、複数の暗いコントラストとなっている線状構造の集まりであることが分かった。この領域をさらに拡大観察したところ、図 3.17 で示されるように暗い

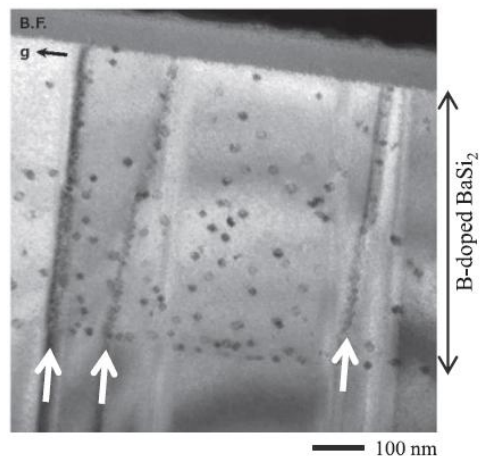


図 3.15 B-doped BaSi₂ に対する断面 TEM 像⁹⁶⁾, 白矢印は DB を示す

コントラスト部分でのみ結晶構造が崩れていることが分かった。そして、この構造が崩れた部分の一端は粒界位置に近い部分で起きており、この部分については粒界偏析した B によって結晶構造が乱れたと考えられる。ただし、その他の領域に関しては図 3.16 で見られるように粒界近傍の結晶粒内部において起きており、粒界で派生した B 偏析の影響が結晶粒内部にも影響を与えていると考えられている。

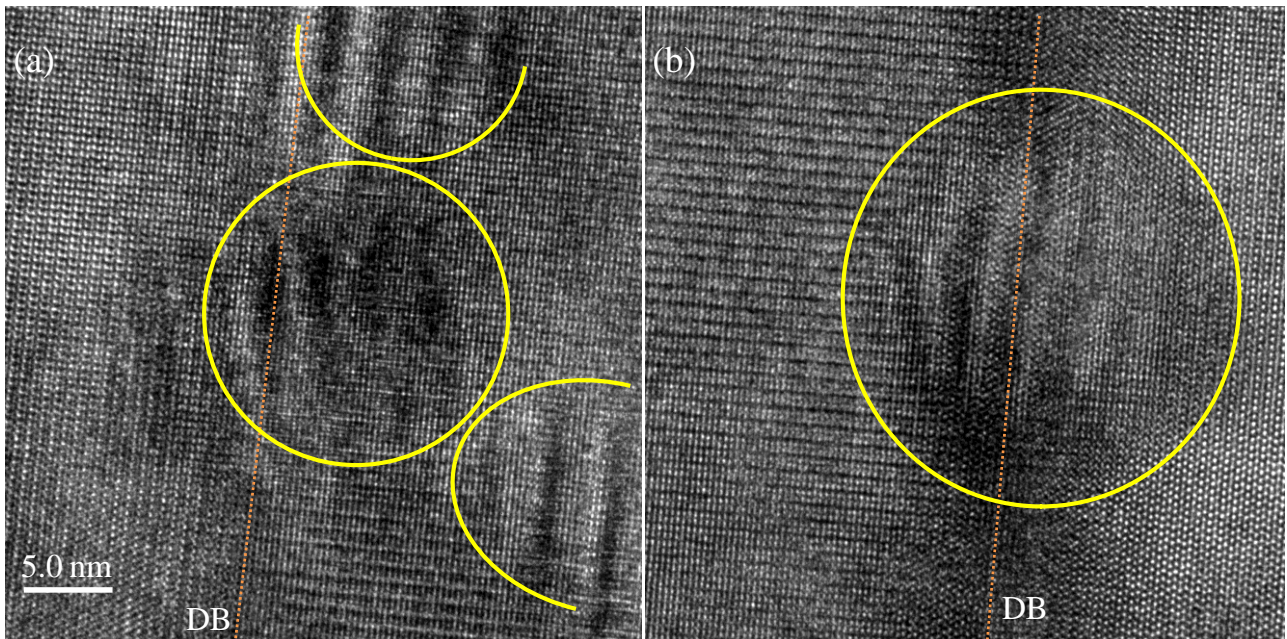


図 3.16(a), (b) 異なる DB 近傍における Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜の断面 TEM 像, 黄色線で囲まれた領域は B が偏析した領域を示す

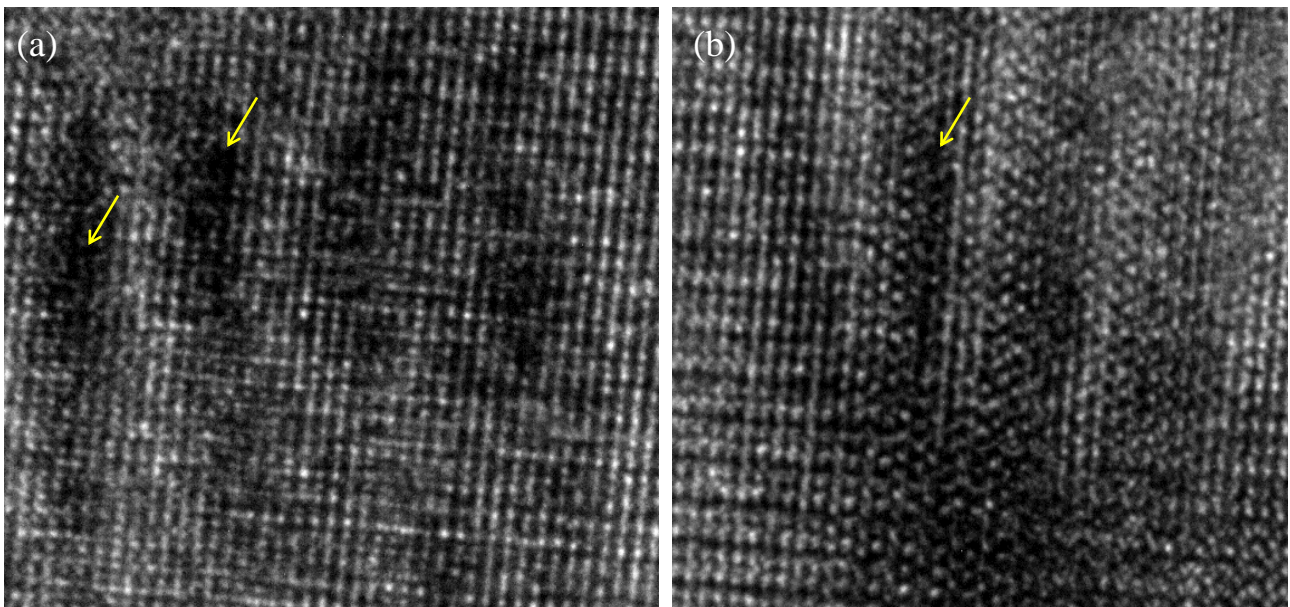


図 3.17 (a) 図 3.16(a), (b) 図 3.16(b)の B 偏析領域を拡大した TEM 像

3.2 Si(001)上 BaSi₂ の DB 観察

3.2.1 試料作製条件

3.1 節では Si(111)面上にエピタキシャル成長した BaSi₂ の DB について調べてきた。Si(111)面上 BaSi₂ の場合、含まれている粒界の多くが電氣的に不活性な双晶構造となっており、少数キャリア移動などの電氣的特性に与える影響は小さいと考えることができる。しかしながら、近年の報告例にあるように BaSi₂ は Si(001)面上にもエピタキシャル成長することが分かっている^{63,64}。本節では、Si(001)面上に結晶成長した BaSi₂ エピタキシャル膜における DB を TEM を用いて観察し、界面構造から、Si(001)と Si(111)面上における BaSi₂ の粒界特性の違いについて検討した。

評価試料は Si(001)基板の上に RDE 法と MBE 法による 2 段階成長を行う標準的な試料作製工程に従って作製した⁶³。具体的な試料作製条件を表 3.3 に纏めた。Si 基板前処理として下記の工程を行った。

1. アセトン 10 min、メタノール 10 min、超純水 5 min の順番に洗浄を行った。
2. 希フッ酸(DHF)により自然酸化膜の除去を行った。その後、過酸化水素水(H₂O₂):塩酸(HCl):超純水(H₂O) = 1:1:4 の混合溶液により保護酸化膜の形成を行った。
3. もう一度、希フッ酸(DHF)により自然酸化膜の除去を行った。その後、過酸化水素水(H₂O₂):アンモニア水(NH₄OH):超純水(H₂O) = 1:1:4 の混合溶液により再度保護酸化膜の形成を行った。
4. 超高真空チャンバー内で 1000 °C, 30 min 熱処理を行うことで保護酸化膜を剥離し、BaSi₂ の結晶成長を行った。

表 3.3 BaSi₂ 結晶成長条件

	RDE			MBE			Thickness [nm]
	R_{Ba} [nm/min]	T_{sub} [°C]	Growth time [min]	R_{Ba}/R_{Si}	T_{sub} [°C]	Growth time [min]	
S3	1.0	580	5	3	580	60	110

3.2.2 結果・考察

図 3.18 は S3 の θ - 2θ XRD 測定結果を示している。図 3.18 において BaSi₂ の(200), (400), (600)方向からの回折ピークのみが発生していることから、*a* 軸方向にエピタキシャル成長した BaSi₂ が結晶成長したことが分かった。図 3.19 は HAADF-STEM 像と、同位置における Si, Ba の EDS 像である。Ba と Si の分布をみると、おおよそ比率は均一に維持されていることが伺える。また、DB 部

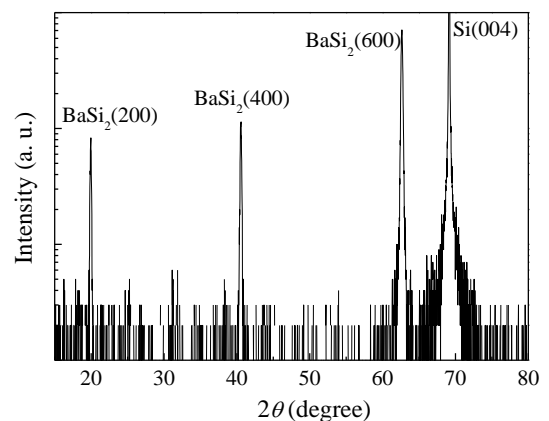


図 3.18 S3 における θ - 2θ XRD パターン

分においても、粒内と比べて Ba,Si 比率に大きな変化は見られなかった。このため、Si(001)上の BaSi₂ における粒界の特性は組成比などではなく、界面を構成する結晶構造や欠陥に依存することが考えられる。

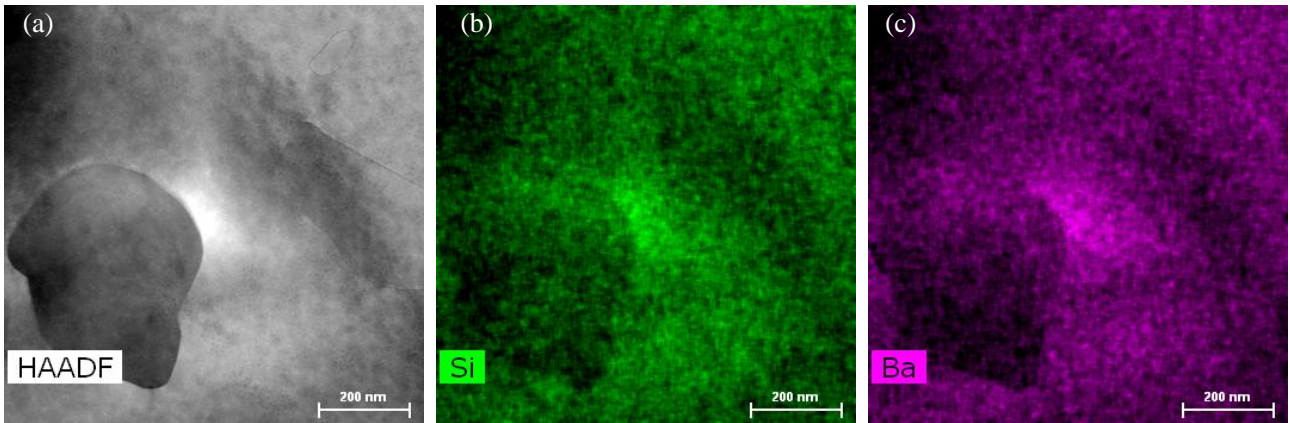


図 3.19 (a) HAADF 像, (b) EDS Si 分布, (c) EDS Ba 分布

図 3.20 に Si(001)基板上 BaSi₂ の[100]晶帯軸入射における平面 TEM 明視野像と SAED 像を示す。図 3.20(b)は図 3.20(a)の中央部分を拡大した平面 TEM 明視野像である。Si(001)上 BaSi₂ の DB は Si(111)上の場合と同様に直線状の粒界も含まれているが、湾曲した構造が多く観察され、また、いずれの場合にも多くの転位が DB 上において観察された。また、図 3.20(c)の SAED 像から、Si(001)上の BaSi₂ が互いに 90°回転の関係性をもつ 2 回対称のドメインによって構成されていることが確認された。

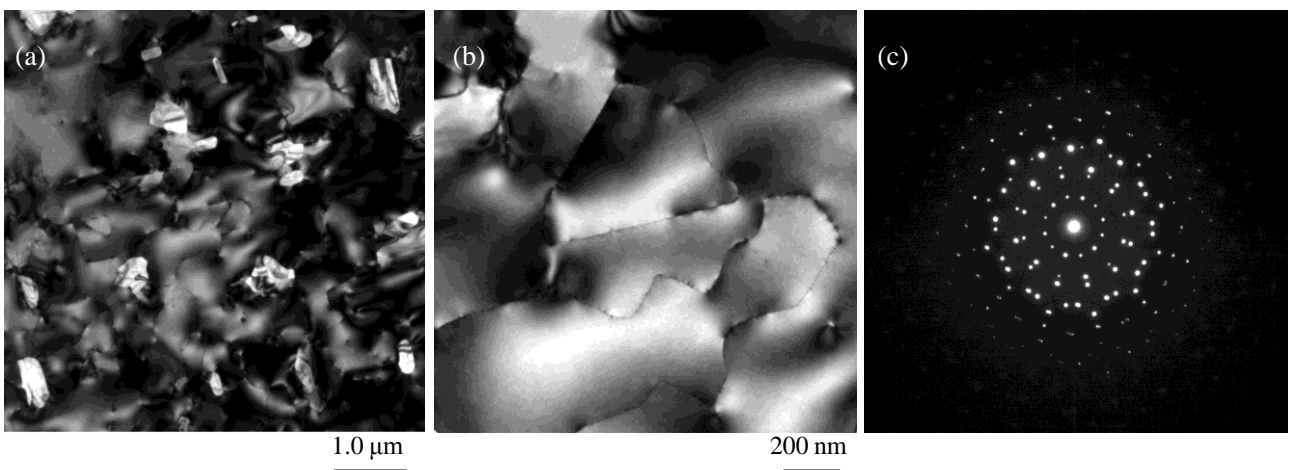


図 3.20 (a) 平面 TEM 明視野像, (b) (a)の拡大図, (c) SAED 像

図 3.21 は Si(001)上にエピタキシャル成長した BaSi₂ の平面 TEM 暗視野像である。(A)の転位点は図 3.20(b)で観察されており、約 10 nm 間隔ごとに入っている傾向が見られた。また、図 3.21 中の(B)は BaSi₂ 膜中を裏面から表面(あるいはその逆)に対して斜めに走っている DB を示している。Si(111)上に結晶成長した BaSi₂ では転位が多く入った DB や膜に対して斜めに走る DB は観察されてい

いため、Si(001)基板上に形成した BaSi₂ 独自の特徴といえる。

次に、Si(001)面上の BaSi₂ 中に含まれるいくつかの特徴的な構造を有する DB の格子像を観察した。いずれの格子像においても、図 3.22 の *a* 軸方向から見た際の Ba 原子の六角形と中央に並ぶ構造が観察された。これは Si(111)面上に結晶成長した BaSi₂ を観察した際と同じ結果であり、*a* 軸に配向成長したエピタキシャル膜を観察しているといえる。

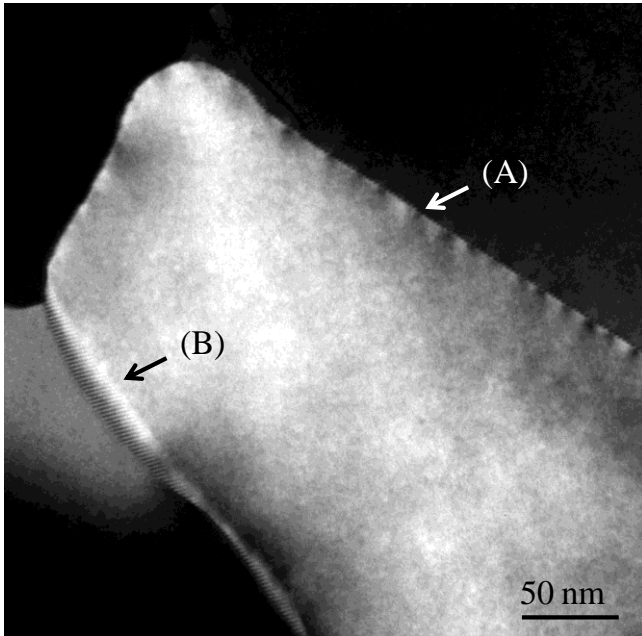


図 3.21 Si(001)上 BaSi₂ の DB を示した平面 TEM 暗視野像

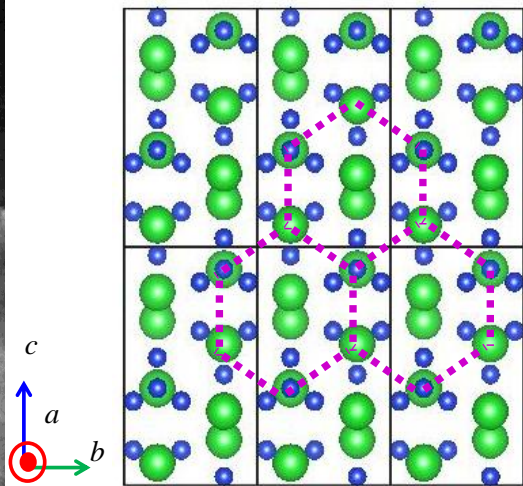


図 3.22 *a* 軸方向から見た BaSi₂ 結晶構造

図 3.23 は直線状の DB を観察したものである。図 3.23 より、粒界近傍において Ba 原子が五角形構造を作るように配列されている構造が観察された。二つのドメインにおける原子配列に着目するとこのような直線状の粒界において、片側の 3つの原子列に対してもう片方からは 2つの原子列が対応していることが分かる。また、五角形構造は常に維持されているわけではなく、ある程度の周期ごとに五角形構造が崩れる様子が見られた。また、この DB を構成する二つの粒において六角形状に並ぶ構造が約 90° 回転した関係にあることが分かった。これより、観察した DB は 90° 面内回転関係にある 2 回対称ドメインによって構成されていると考えられる。図 3.24 は六角形状に Ba 原子を配列したものを互いに 90° 回転させて粒界を作り上げたモデルである。この図からは五角形構造は粒界に断続的に含まれると予想できる。Si(111)上 BaSi₂ の DB に比べると一定の周期性が常に維持されていることは考え難いが、粒界面は常に 2 原子層に対して 3 原子層の対応関係となっており、界面には構造的欠陥が含まれていることが考えられる。また、界面構造としては、90° 面内回転関係にある 2つの Ba 原子の六角形構造を直線的に並べることでおよそその界面構成を再現することが可能であると考えられる(図 3.24)。

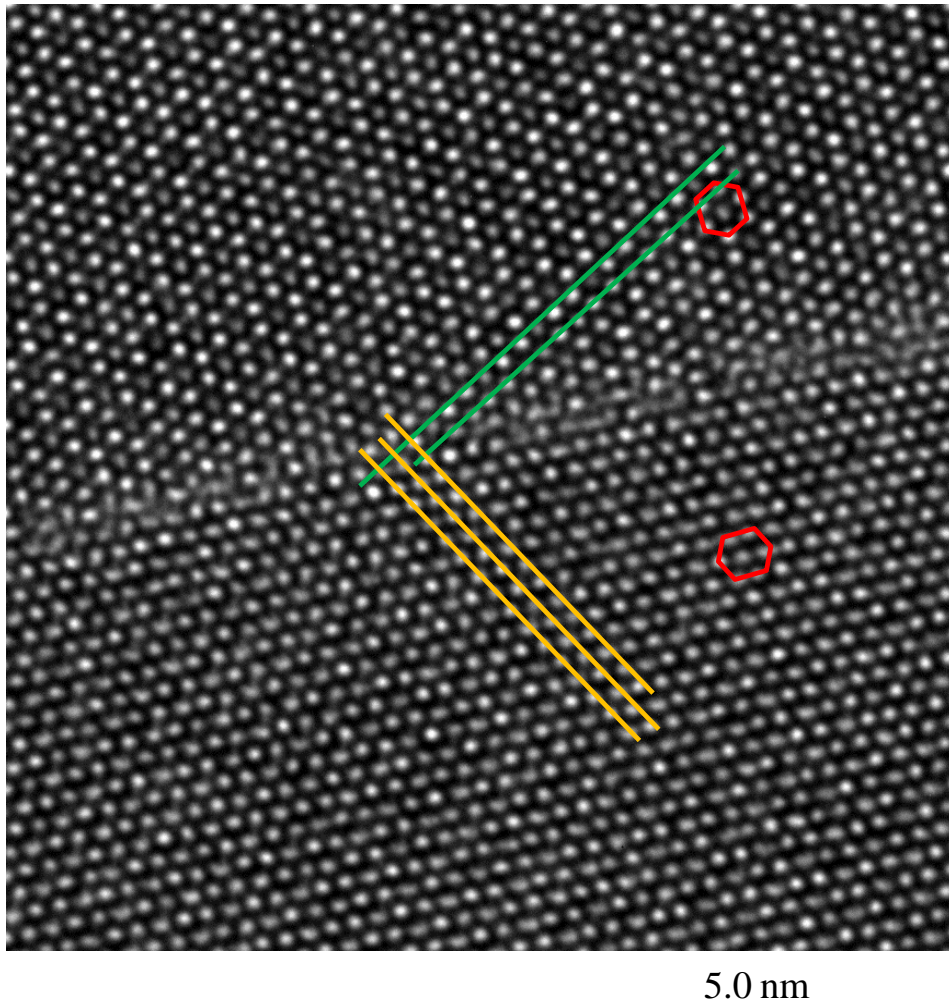


図 3.23 直線状粒界近傍での平面 TEM 像,
赤色領域は各ドメインの Ba 原子六角形構造を示す

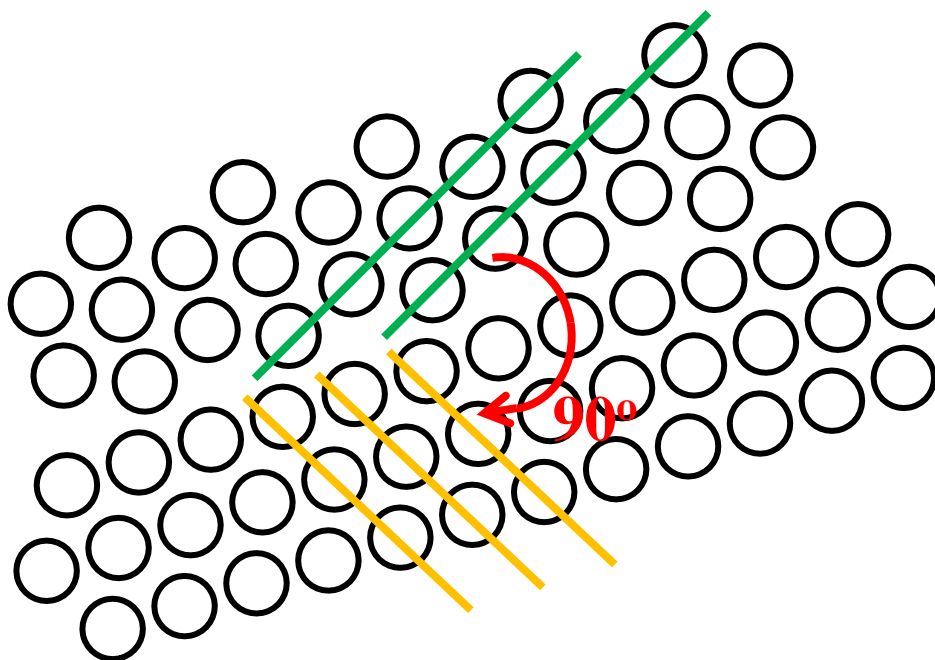


図 3.24 直線状粒界近傍での Ba 原子配列モデル

図 3.25 はジグザグ構造の DB を観察した格子像であり、この場合には界面構造は入り乱れており特定の界面における対応関係は見られない。こちらの場合にも、90°回転関係にある2つのエピタキシャルドメインで形成されることが分かった。この場合の粒界は界面における原子配列が乱れており、構造的に欠陥を多く含むものであると考えられる。Si(001)上にエピタキシャル成長した BaSi₂ の DB はいずれの場合にも構造的な欠陥を有する粒界であると、これまでの観察結果から云える。

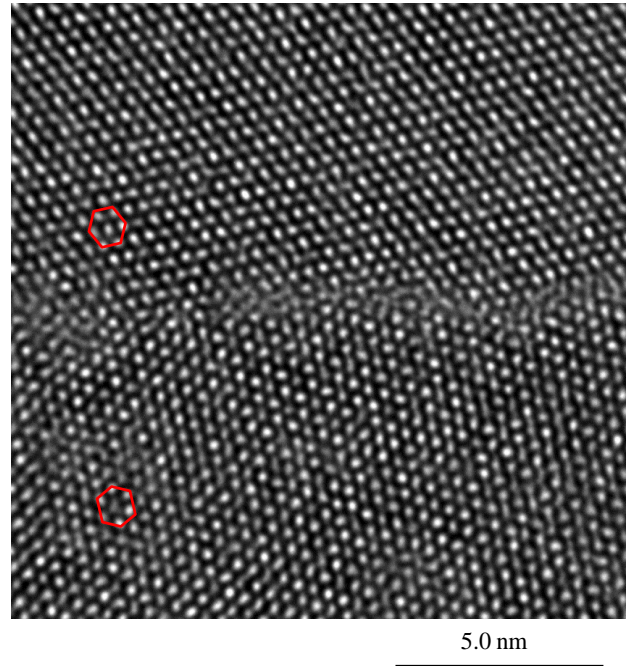


図 3.25 ジグザグ構造 DB 近傍の平面 TEM 像

次に、DB の結晶面方位について検討する。図 3.26 は Si(001)上エピタキシャル膜の平面 TEM

明視野像と各位置における SAED 像である。図 3.26 中の(a), (c)の領域に対して(b), (d)の領域では SAED 像が BaSi₂ のエピタキシャルドメインが互いに 90°回転した関係になるように面内回転していることが分かる。このことから、これらの DB 界面は 2 方向のエピタキシャルドメインで構成される粒界であると考えることができる。図 3.27 に示す BaSi₂ の結晶方位より、それぞれの粒界に対して面に垂直方向のベクトルを考えると、 n_1 - n_8 , n_{11} は低次の結晶面に対応しておらず高次の結晶面で構成されている粒界であることが考えられる。 n_9 に対応する結晶面としては(013), (0-13), (020),

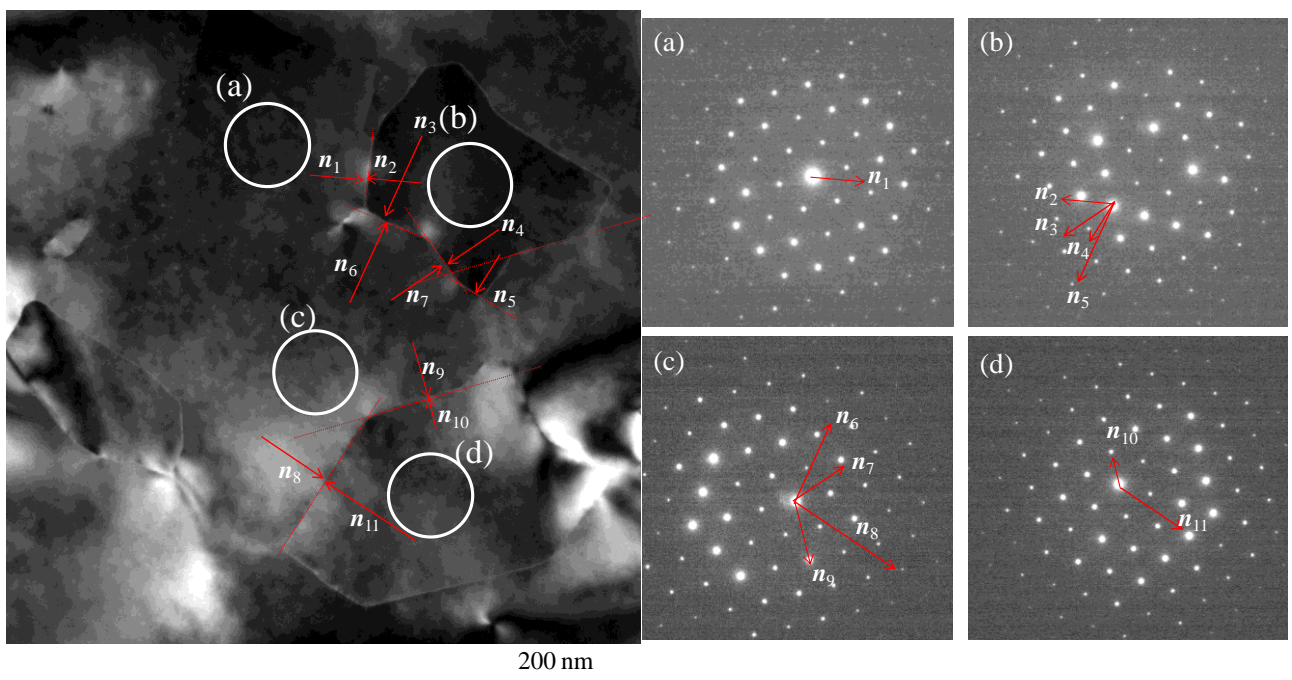


図 3.26 a 軸方向から観察した Si(001)上 BaSi₂ の平面 TEM 像、(a)-(d)は TEM 像中の各領域における SAED 像を示す

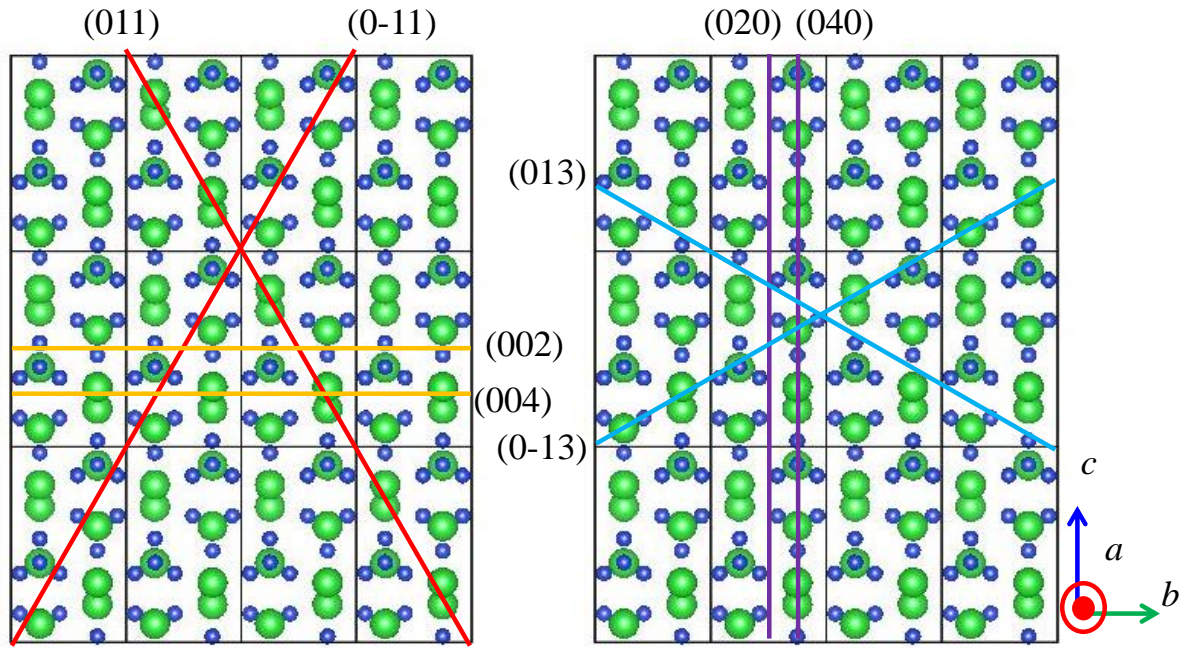


図 3.28 *a* 軸方向から見た BaSi₂ の各面方位位置

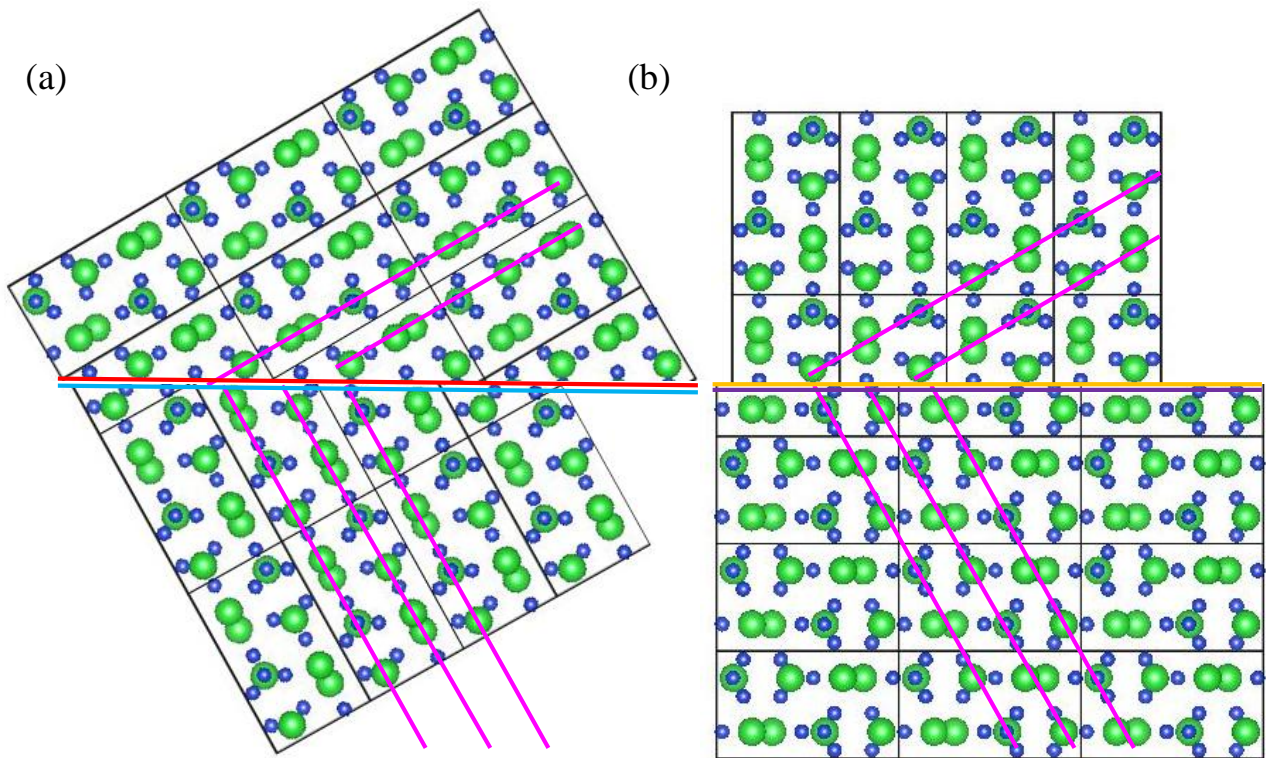


図 3.29 (a) (013)/(0-11), (b) (020)/(002)界面モデル

3.3 まとめ

本章では、TEM を用いて Si(111), Si(001)上に結晶成長した BaSi₂ エピタキシャル膜の DB の観察を行った。これらの観察によって下記の粒界構造が明らかとなった。

- Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜に多く含まれている直線状の DB は(011)あるいは(0-11)に平行な結晶面で構成されていることが分かった。また、これらの粒界は 120° の回転角を有する双晶構造となっており、120° は2つのエピタキシャルドメインの回転角に対応している。そのため、これらの双晶粒界は2種類のエピタキシャルドメインで構成されていることが考えられる。また、この双晶でない場合の粒界は、2つのドメインの界面において多数の欠陥が生じていることが分かった。
- Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜の DB は膜裏面から表面にかけて真っ直ぐに走っていることが分かった。その粒界面は双晶構造となっているものだけでなく、正確な粒界面位置を見つけることが難しい構造も含まれている。また、いずれの構造においても、粒界中の一部にはっきりとした欠陥は観察されなかった。
- Si(001)上 BaSi₂ エピタキシャル膜において、DB は直線状、湾曲状の構造に関係なく多くの欠陥を含んでいることが観察された。これは、Si(001)上 BaSi₂ のエピタキシャルドメインが 90° の面内回転関係であるために、2つのドメインで粒界を構成した際に綺麗に整合することができないことに由来していると考えられる。
- Si(001)上 BaSi₂ エピタキシャル膜において、直線状の DB は(013)/(0-11), (020)/(002)などの結晶面で構成されることが分かった。また、これらの粒界はいずれも2原子層に対して3原子層分の Ba 原子の周期が対応していることが分かった。
- Si(111), Si(001)上 BaSi₂ の DB を比較すると、欠陥を含まない粒界と欠陥を多く含む粒界が多数となっている点が対照的になっている。そのため、これらの粒界構造の違いが少数キャリア拡散長の大小関係に関わっていると考えられる。

第4章 BaSi₂ エピタキシャル膜の結晶粒界評価

4.1 KFM 法による BaSi₂ エピタキシャル膜の結晶粒界ポテンシャル評価

4.1.1 試料作製条件

KFM 法により粒界評価を行うに当たり、評価試料を Si(111), Si(001)基板上に、RDE 法と MBE 法による2段階成長を行う標準的な試料作製手順に従って作製した^{62,64)}。また、平坦な表面を得るために、Si(111)上への成長過程における RDE 成長時間を長くしている⁸⁸⁾。具体的な試料作製条件を表 4.1 に纏めた。また、エピタキシャルドメインによる粒界(DB)と AFM で観察されるグレインによる粒界(GB)の相関関係について EBSD によるドメイン分布と表面トポロジー像を比較することにより検討した。評価用試料の作製条件を表 4.2 に示す。いずれの試料作製においても、Si 基板前処理として下記の工程を行った。

1. アセトン 10 min、メタノール 10 min、超純水 5 min の順番に洗浄を行った。
2. 希フッ酸(DHF)により自然酸化膜の除去を行った。その後、過酸化水素水(H₂O₂):塩酸(HCl):超純水(H₂O) = 1:1:4 の混合溶液により保護酸化膜の形成を行った。
3. もう一度、希フッ酸(DHF)により自然酸化膜の除去を行った。その後、過酸化水素水(H₂O₂):アンモニア水(NH₄OH):超純水(H₂O) = 1:1:4 の混合溶液により再度保護酸化膜の形成を行った。
4. 超高真空チャンバー内で 900 °C(Si(111)基板), 1000 °C(Si(001)基板), 30 min 熱処理を行うことで保護酸化膜を剥離し、BaSi₂ の結晶成長を行った。

表 4.1 BaSi₂ 結晶成長条件(KFM 測定)

	RDE			MBE			Thickness [nm]
	R_{Ba} [nm/min]	T_{sub} [°C]	Growth time [min]	R_{Ba}/R_{Si}	T_{sub} [°C]	Growth time [min]	
S4, Si(111)	0.25	600	120	3	580	60	100
S5, Si(001)	1.0	530	60		580	180	400

表 4.2 BaSi₂ 結晶成長条件(EBSD+AFM 測定)

	RDE			MBE			Thickness [nm]
	R_{Ba} [nm/min]	T_{sub} [°C]	Growth time [min]	R_{Ba}/R_{Si}	T_{sub} [°C]	Growth time [min]	
S6, Si(111)	1.0	500	5	3	580	60	100

4.1.2 結果・考察

図 4.1 に S4, S5 の θ - 2θ XRD 測定結果を示す。図 4.1 において、いずれも BaSi₂ の(200), (400), (600) 方向からの回折ピークのみが発生していることから、BaSi₂ が a 軸方向にエピタキシャル成長したことが分かった。

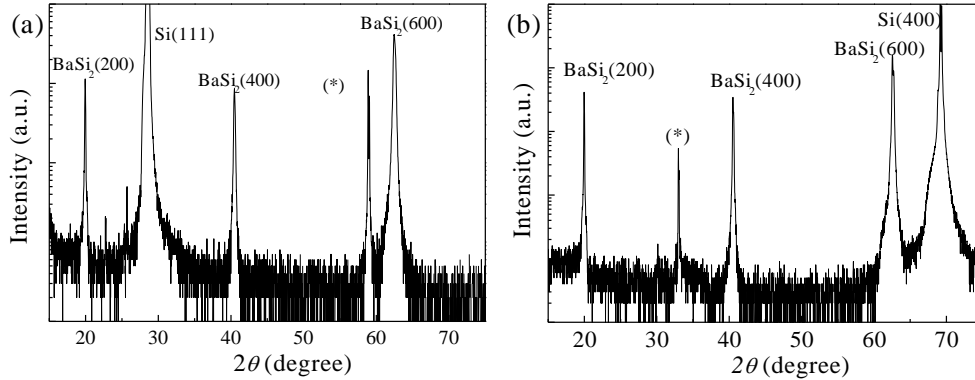


図 4.1 (a) S4, (b) S5 における θ - 2θ XRD パターン

図 4.2 は Si(111)と Si(001)上にエピタキシャル成長した BaSi₂ 膜(S4, S5)の表面トポロジー像と表面ポテンシャル像である。それぞれの膜の同一箇所において、図 4.2 に示すように粒界位置対して表面ポテンシャルの変化が見られた。Si(111)上の場合には、粒界でポテンシャルが大きくなり、Si(001)上の場合には粒界でポテンシャルが小さくなる。このポテンシャル差から、式(4.1)を用いて粒界近傍でのポテンシャル障壁高さについて検討した。ここで、 ϕ_{GB} は粒界でのポテンシャル障壁高さ、 V_{GB} は粒界位置での表面ポテンシャル、 $V_{G,ave}$ は粒界を挟む 2 つのグレインにおける表面ポテンシャルの平均値、 e は素電荷である。

$$e\phi_{GB} = e|V_{GB} - V_{G,ave}| \quad (4.1)$$

まず、S(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜について、式(4.1)から障壁高さが平均で約 30 meV であることが分かった。また、粒界におけるポテンシャルが粒内よりも大きいことから、図 4.3(a)に示す下に凸のバンドベンディング

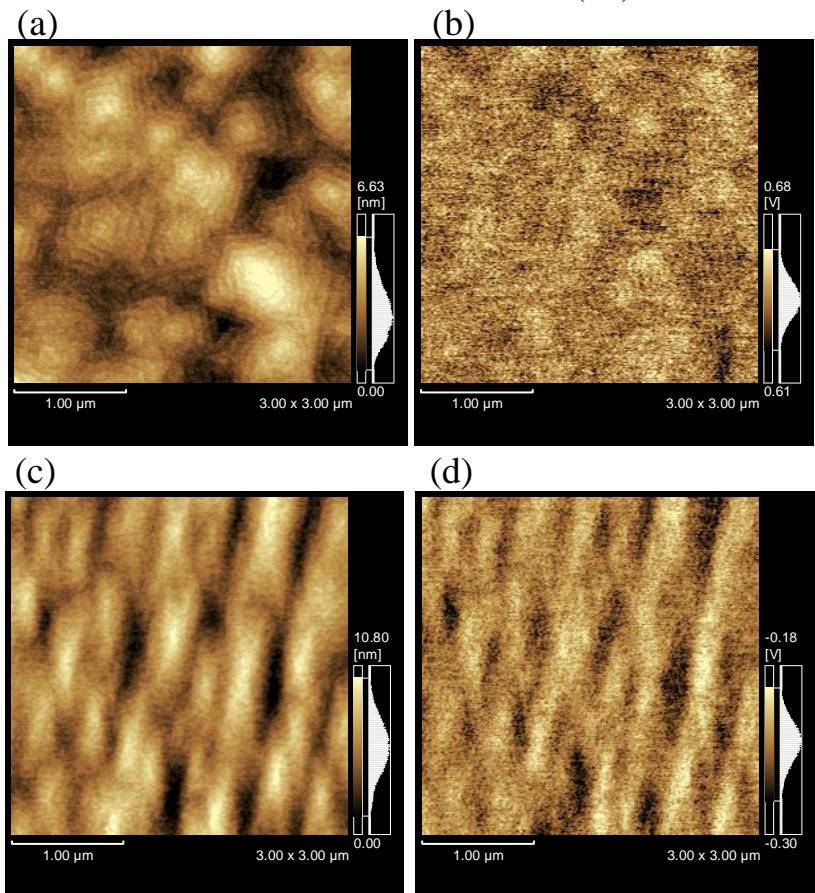


図 4.2 (a) Si(111)面上, (c) Si(001)面上 BaSi₂ のトポロジー像, (b) Si(111)面上, (d) Si(001)面上 BaSi₂ の表面ポテンシャル像

が粒界近傍で起きていることが考えられる。undoped BaSi₂は *n* 型半導体であるため^{56,66}、このようなバンド構造の場合には、少数キャリアである正孔を粒界から排除するため、正孔を捕獲し難い特性であることが分かった。一方で、S(001)上 BaSi₂ エピタキシャル膜について、Si<1-10>, Si<110>の2方向についてラインスキャンを行った。Si(001)上では BaSi₂は2種類のエピタキシャルドメインのうち、1方位のドメインが支配的に成長する⁶⁴。図4.4はS5のEBSD像であり、赤色のドメインが支配的に成長していることが分かる。そのため、図4.2(b)で見られるように長形状ドメインの長辺、短辺の2種類を評価した。式(4.1)から障壁高さの平均が長辺では約60 meV、短辺では約30 meVであることが分かった。いずれの場合にも、粒界におけるポテンシャルが粒内よりも小さいことから、図4.3(b)に示す上に凸のバンドベンディングが粒界近傍で起きていることが考えられる。このようなバンドベンディングでは、粒界に正孔が溜まることにより、少数キャリアである正孔が粒界に捕獲されることが予想される。両者の違いの起源として、図4.5のTEM像で見られる、Si(111)基板上的 BaSi₂に多く見られる直線状の粒界と、Si(001)基板上的 BaSi₂に多く湾曲した構造の粒界による違いに依拠していると考えている。また、結晶成長過程において膜中に侵入した不純物が粒界に溜まることで粒界特性に影響を与えている可能性も考えている。

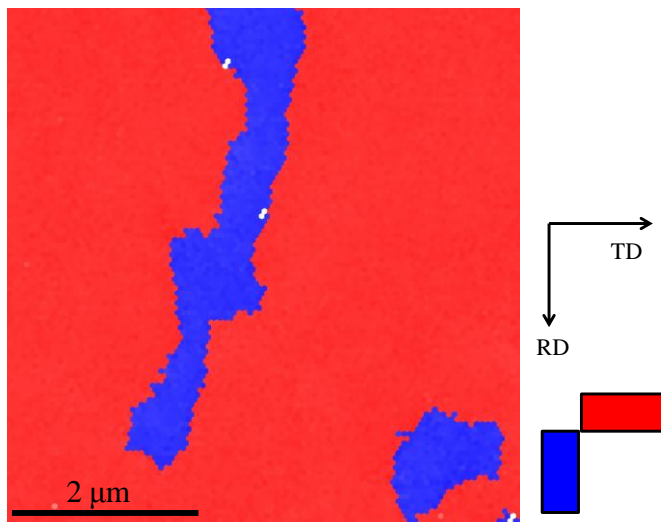


図4.4 Si(001)上 BaSi₂ エピタキシャル膜の EBSD 像

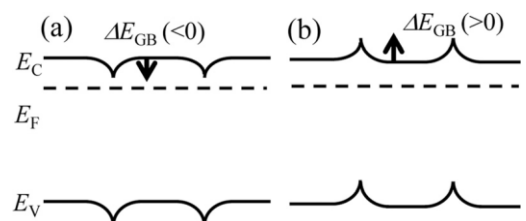


図4.3 (a) Si(111)上, (b) Si(001)上 BaSi₂の粒界近傍におけるバンドベンディング⁹⁷

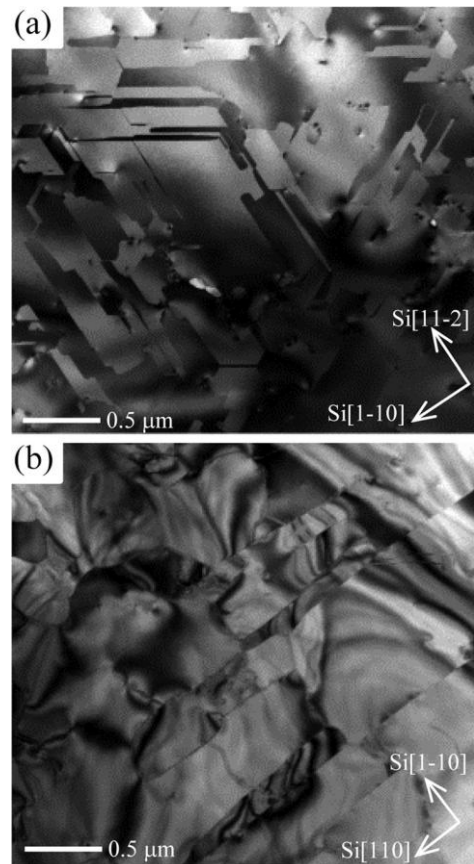


図4.5 BaSi₂の平面 TEM 像⁹⁷
(a) Si(111)面上, (b) Si(001)面上

図 4.6 は Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜のトポロジー像と同位置における EBSD 像、両者を重ね合わせた画像である。図 4.6(c)から、AFM で観察した GB の位置と 2 色のエピタキシャルドメインによる DB の位置が対応している箇所が見られた。一方で、AFM による粒界位置が 1 色のエピタキシャルドメインに対応している領域も見られた。同色領域内のドメインにおいても図 4.6(d)に見られる DB が存在することが考えられる。いずれにしても、図 4.2 のように直線状にラインスキャンを行った場合には、図 4.6(b)で見られるように複数の DB を区切るようにスキャンが行われていると考えることができる。このため、図 4.2 は GB だけでなく、DB の特性についても含めた粒界特性であると考えられる。

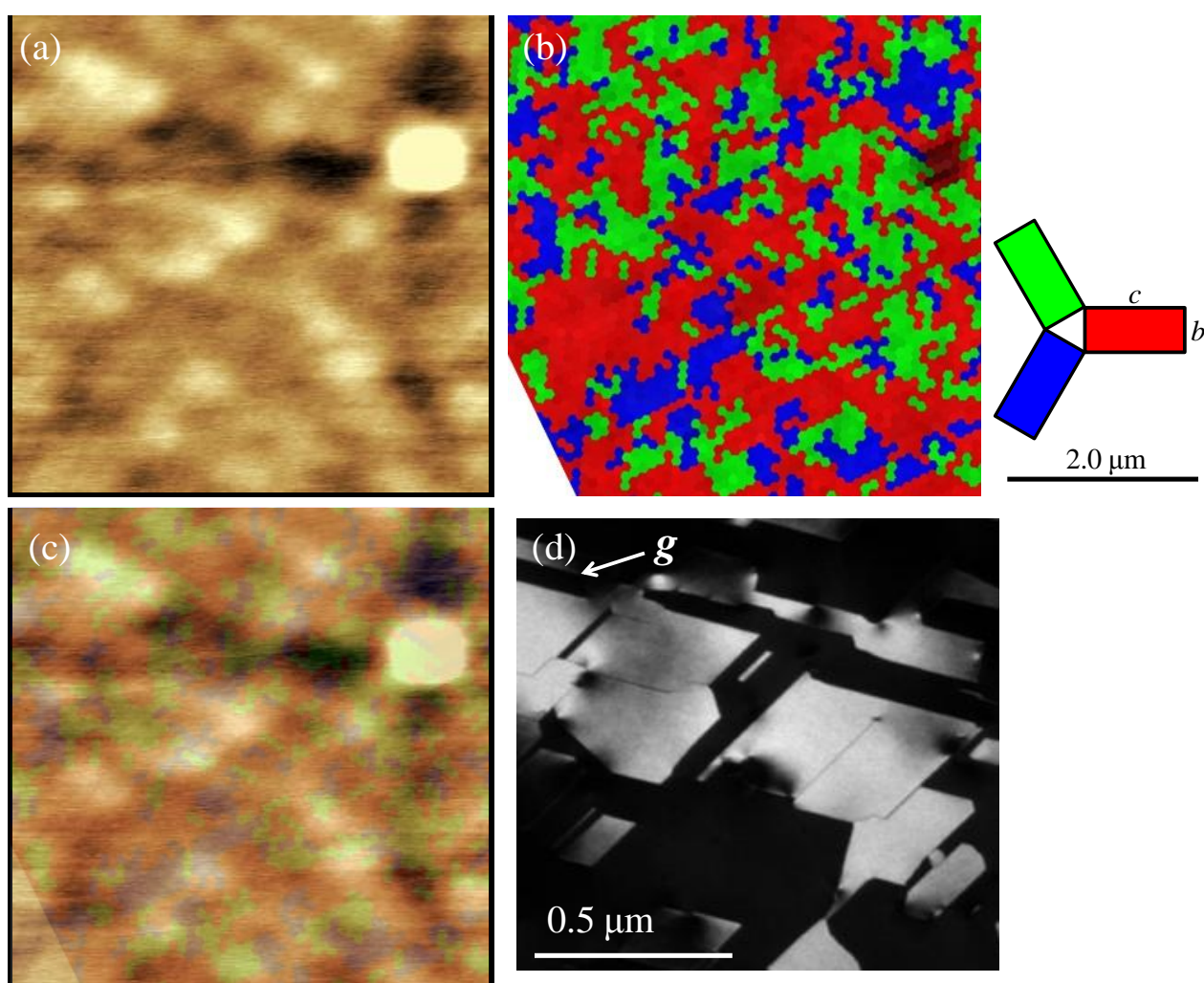


図 4.6 (a) Si(111)上 BaSi₂ のトポロジー像, (b) (a)の同一箇所における EBSD 像, (c) (a)と(b)を重ね合わせた画像, (d) $g = [004]$ とした平面 TEM 暗視野像

4.2 EBIC 法による Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜の結晶粒界評価

4.2.1 試料作製条件

EBIC 法により粒界評価を行うに当たり、評価試料を *n*-Si(111)基板上に、RDE 法と MBE 法による2段階成長を行う標準的な試料作製手順に従って作製した⁶²⁾。具体的な試料作製条件を表 4.3 に纏めた。また、EBIC 測定を行うに当たり、裏面 Si に Al 電極をスパッタにより形成し、BaSi₂ 表面に Au(Sb:1%添加)電極を真空蒸着により形成した。EBIC 測定には JEOL JSM7600F を電子線加速電圧 15 kV で使用した。S7, S8 は断面方向からの観察のために、へき開した面を紙やすりで研磨後、Ar イオンミリングにより平坦化した。試料作製において、Si 基板前処理として下記の工程を行った。

1. アセトン 10 min、メタノール 10 min、超純水 5 min の順番に洗浄を行った。
2. 希フッ酸(DHF)により自然酸化膜の除去を行った。その後、過酸化水素水(H₂O₂):塩酸(HCl):超純水(H₂O) = 1:1:4 の混合溶液により保護酸化膜の形成を行った。
3. もう一度、希フッ酸(DHF)により自然酸化膜の除去を行った。その後、過酸化水素水(H₂O₂):アンモニア水(NH₄OH):超純水(H₂O) = 1:1:4 の混合溶液により再度保護酸化膜の形成を行った。
4. 超高真空チャンバー内で 900 °C, 30 min 熱処理を行うことで保護酸化膜を剥離し、BaSi₂ の結晶成長を行った。

表 4.3 BaSi₂ 結晶成長条件(EBIC 測定)

	RDE			MBE			Thickness [nm]
	R _{Ba} [nm/min]	T _{sub} [°C]	Growth time [min]	R _{Ba} /R _{Si}	T _{sub} [°C]	Growth time [h]	
S7	1.0	500	5	3	580	12	1700

表 4.4 BaSi₂ 結晶成長条件(EBSD 測定)

	RDE			MBE(undoped)			MBE(B-doped)			Thickness [nm]
	R _{Ba} [nm/min]	T _{sub} [°C]	Growth time [min]	R _{Ba} /R _{Si}	T _{sub} [°C]	Growth time [h]	R _{Ba} /R _{Si}	T _{sub} [°C]	Growth time [h]	
S8	1.0	500	5	3	580	19.5	3	650	10.5	1800

4.2.2 結果・考察

図 4.7 に S7 の θ -2 θ XRD パターンを示す。図 4.7 においていずれも BaSi₂ の(200), (400), (600)方向からの回折ピークのみが発生していることから、*a* 軸方向にエピタキシャル成長した BaSi₂ 膜が形成されたことが分かった。

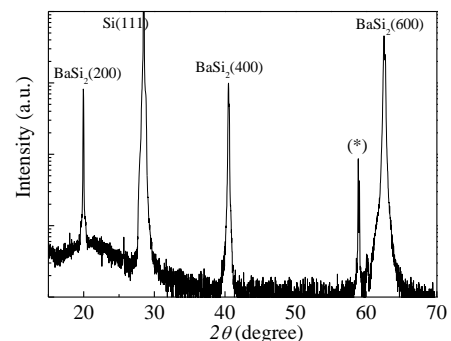


図 4.7 S7 における θ -2 θ XRD パターン

図 4.8 は S7 の断面方向から観察した SEM 像と同位置における EBIC 像である。図 4.8(b), (c) の EBIC 像とラインスキャンプロファイルから n -Si/ n -BaSi₂ 界面において誘起電流量が増加しており、内蔵電場が形成されていることが分かる。図 4.9 は S8 の断面方向から観察した EBSD 像である。図 4.9(b) より BaSi₂ が (100) 方向にエピタキシャル成長していることが分かる。Si 基板との界面、BaSi₂ の表裏面付近では (100) 方向とは異なる方位の領域が観察されているが、境界部分においては EBSD の測定範囲、特に下側に Si が含まれているためであり、実際には配向していると考えている (S8 は第 3 章の S2 と同一試料であり、3.1 節において断面方向からの TEM 観察によって界面や表面近傍も配向している様子が観察されている)。図 4.8 の BB' に沿ったラインスキャンプロファイルを図 4.10 に示す。BB' に沿ったスキャンでは図 4.9 の EBSD 像から複数の結晶粒界を通過していることが考えられる。図 4.10 からは誘起電流の顕著な減少は見られず、結晶粒界において少数キャリアの再結合が強くないことが考えられる。

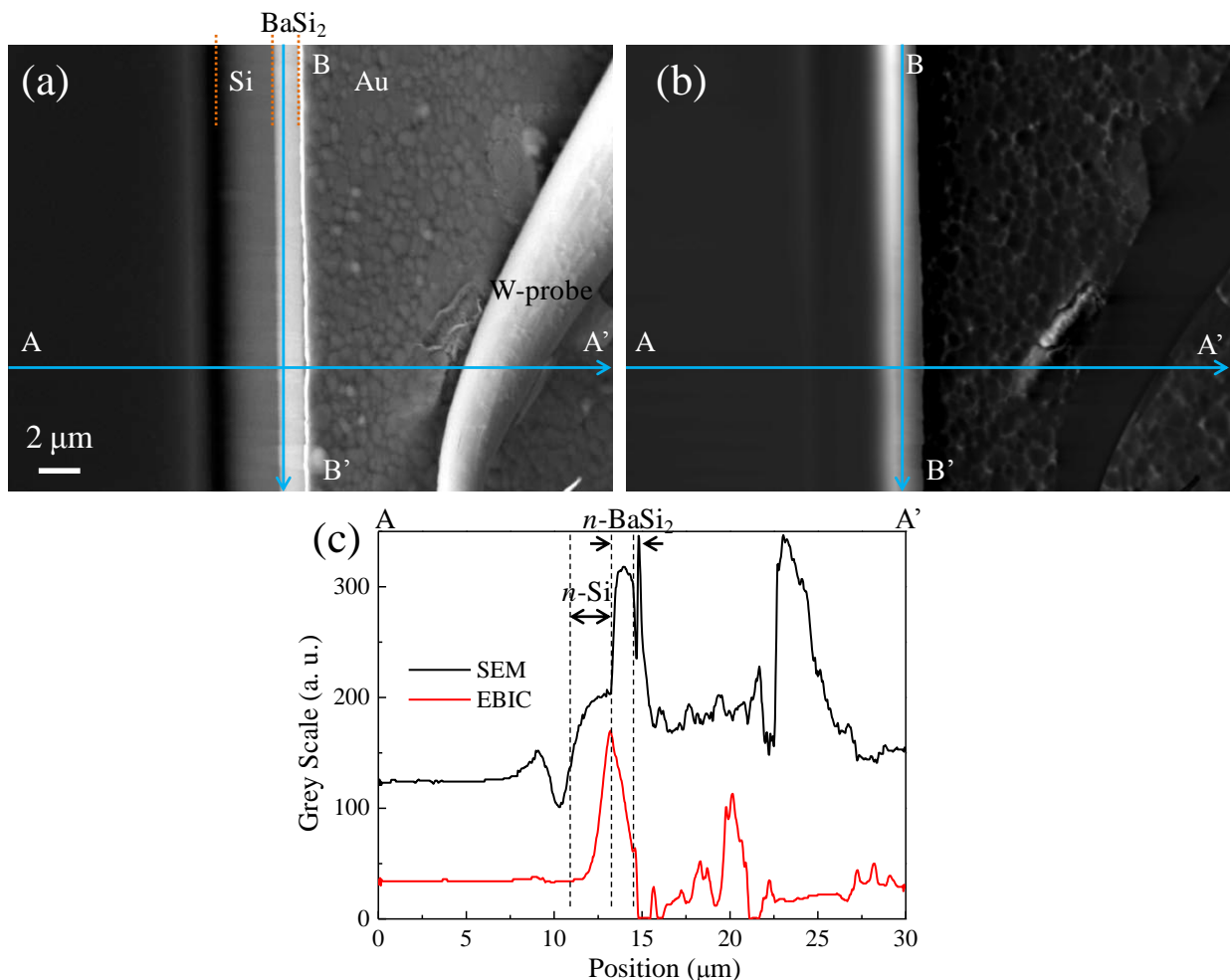


図 4.8 (a) SEM 像, (b) EBIC 像 (15 kV, 1.5 nA),
(c) (a), (b) 中の矢印に沿ったスキャンプロファイル

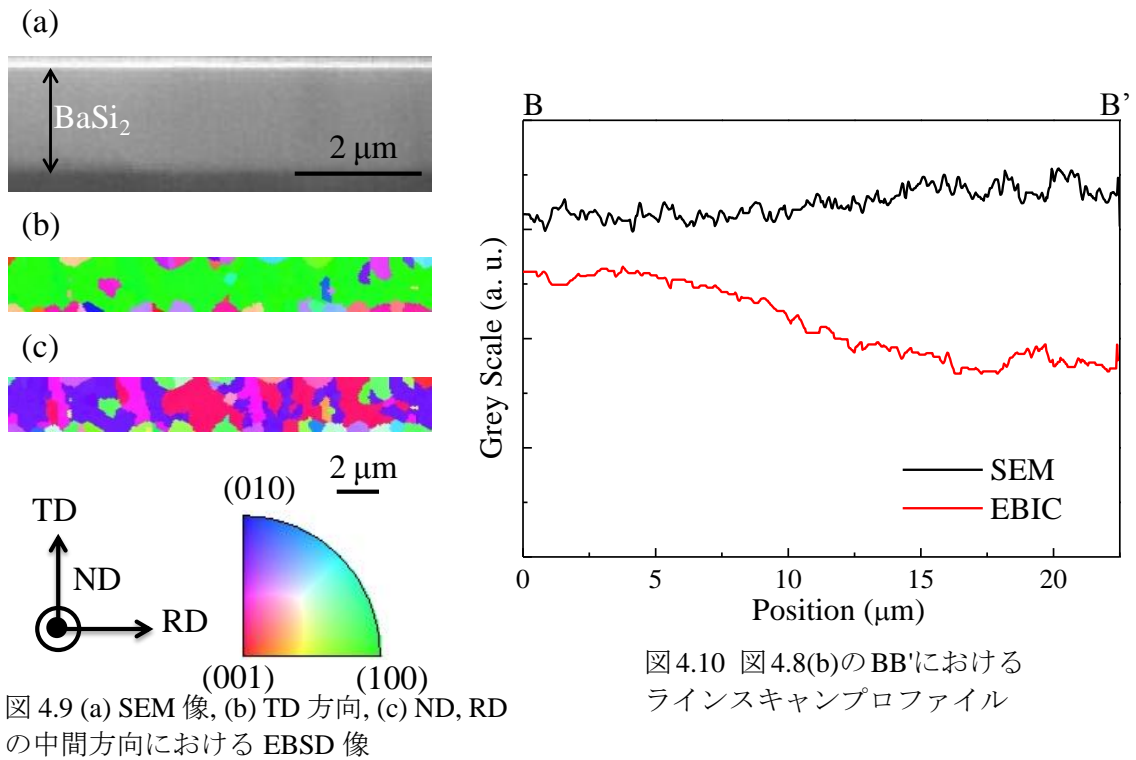


図4.10 図4.8(b)のBB'における
ラインスキャンプロファイル

次に、 n -Si/ n -BaSi₂ 界面による内蔵電場によって分離された少数キャリアの面内分布について、試料表面から観察を行った。図 4.11 は試料表面から見た、S7 の SEM, EBIC 像と同位置におけるラインスキャンプロファイルである。図 4.11 では W プローブを直接 BaSi₂ 表面に接触させることで、表面電極の無い領域において観察を行った。図 4.11(b)では約 2 μm の径を有する粒が観察されており、これは 4.1 節で観察されたトポロジー像のグレインサイズと近い値を示している。そのため、図 4.11(b)の明るいコントラスト領域は BaSi₂ のグレインであり、それらの界面に存在する暗いコントラスト領域が結晶粒界であると考えられる。図 4.11(c)より粒界位置において僅かに誘起電流が減少していることが分かるが、顕著な電流量の減少は見られなかった。そのため、BaSi₂ の結晶粒界において少数キャリアの再結合は大きくないことが考えられる。

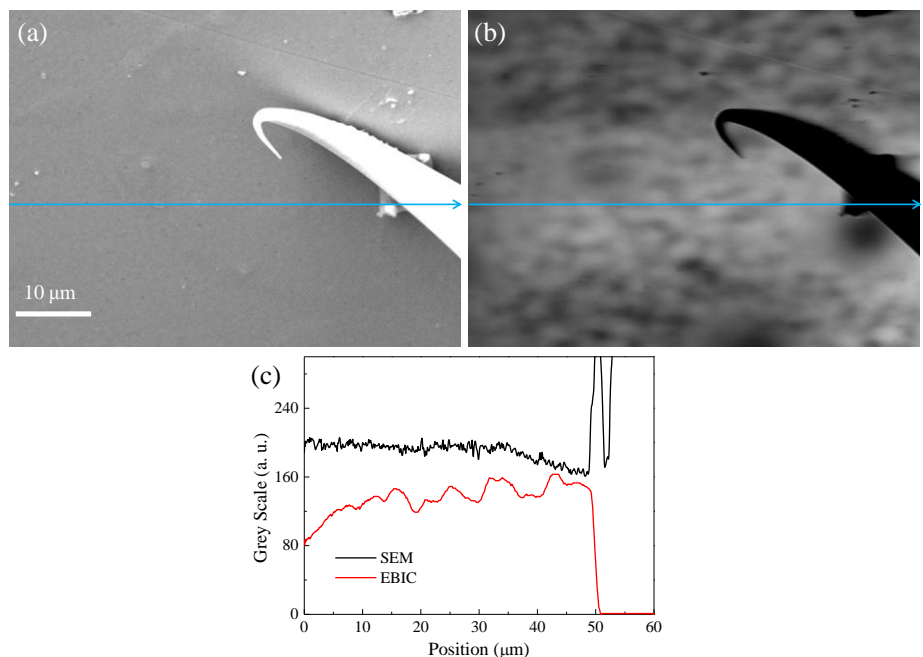


図 4.11 (a) SEM 像, (b) EBIC 像(15 kV, 1.5 nA),
(c) (a), (b)中の矢印に沿ったスキャンプロファイル

4.3 まとめ

本章では、KFM 法を用いて粒界におけるバンドベンディングの観点から粒界の特性について評価した。また、EBIC 法により粒界における少数キャリアの再結合について直接観察を行った。これらの評価手法によって、下記の粒界特性を実験的に明らかにした。

- Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜における結晶粒界では、KFM 法より、平均して約 30 meV の障壁高さを有する下に凸のバンドベンディングが起きていることが分かった。*n* 型半導体の undoped BaSi₂ に対して、このようなバンド構造では少数キャリアである正孔を粒界から排除するため、正孔を捕獲し難い特性であると考えられる。一方、Si(001)上 BaSi₂ エピタキシャル膜における結晶粒界では、KFM 法より、平均して約 30 meV と、平均して約 60 meV の障壁高さを有する 2 種類の粒界が存在していることが分かった。いずれの粒界においても、粒界において上に凸のバンドベンディングが起きていることが分かった。*n* 型半導体の undoped BaSi₂ に対して、このようなバンド構造では粒界に正孔が溜まることにより、少数キャリアである正孔が粒界に捕獲されることが予想される。Si(111)上と Si(001)上 BaSi₂ の少数キャリア拡散長はそれぞれ 9.4 μm、1.5 μm であり、両者で顕著な差があることが分かっている。この拡散長の大きさの違いは、KFM 測定で明らかとなった粒界特性の違いによる影響が含まれていると考えられる。
- EBIC 測定から、Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜の結晶粒界で顕著な再結合が起きていないことが表面方向からの観察で明らかとなった。また、EBSD 測定からは基板から膜表面に向けて 2 種類のエピタキシャルドメインで構成される DB が走っていることが分かった。これら粒界に対して垂直方向(膜面内方向)に対してラインスキャンを行ったところ、DB での少数キャリア再結合は顕著に起こらないことが分かった。これらの結果は、KFM 測定によって示された、粒界で少数キャリアの正孔が再結合し難い特性と合致する。そのため、Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜の結晶粒界では少数キャリアの再結合が起き難いということが出来る。

第5章 BaSi₂の表面エネルギー

5.1 表面スラブの構築

Si(111)基板上にエピタキシャル成長した BaSi₂ ドメイン粒界の界面は(011)あるいは(0-11)に平行な結晶面で構成されていることが報告されている⁸³⁾。本論文、第6章では第一原理計算を用いた理論的観点から、粒界の構造・特性について検討していく。そこで、本章では、その前段階としてそれら粒界を形作る結晶面の形成を行う。同時に、それぞれの表面エネルギーの観点から各面における安定性についても議論する。BaSi₂の(011)面と(0-11)面に平行な面はいずれも(1) Ba(I)のみ(type 1)、(2) Ba(II)と Si 四面体(type 2)、のいずれかの構造で形成されることが図 5.1 から分かる。(ユニットセル中の Ba, Si サイトは付録を参照。)この際、表面スラブモデルの形成には図 5.1 に示す平行六面体を用いることができる。スラブモデルの形成には、type 1 の場合には BaSi₂ のユニットセル 2 個分を、type 2 の場合には BaSi₂ のユニットセル 3 個分を使用することによりそれぞれの表面を切り出したスラブを形成した。表面エネルギーを計算するためには、スラブセルの上下に界面を設置する必要があり、そのために原子座標の併進移動操作を行った。具体的な座標設定手順を下記に説明する。

まず、(011)表面スラブを例に考えると、スラブ作製の流れは図 5.2 のように、3 つのユニットセルを原点回りに回転させることになる。このとき、*a* 軸方向成分は不変であるため、*b-c* 面における座標で考える。ここで座標には絶対座標を使用し、原点の位置は不変とする。座標系における基本併進ベクトルは図 5.2 の *y, z* で表現されている。これに対して、(011)表面スラブ((0-11)表面スラブについても同様)について、図 5.2 のように座標回転を行い *y', z'* を表面計算に用いる座標として使用した。ここで、*y, z* と *y', z'* は互いに式(5.1)で表現できる。

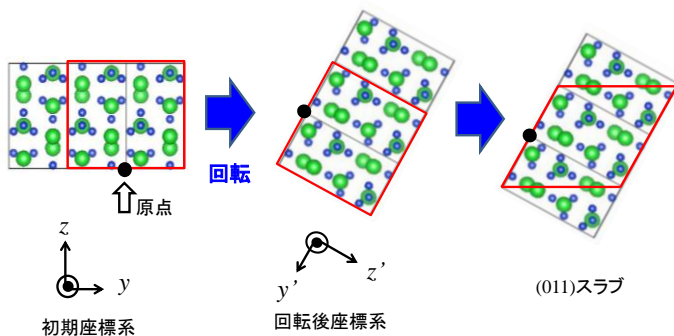


図 5.2 座標回転による表面スラブ形成過程

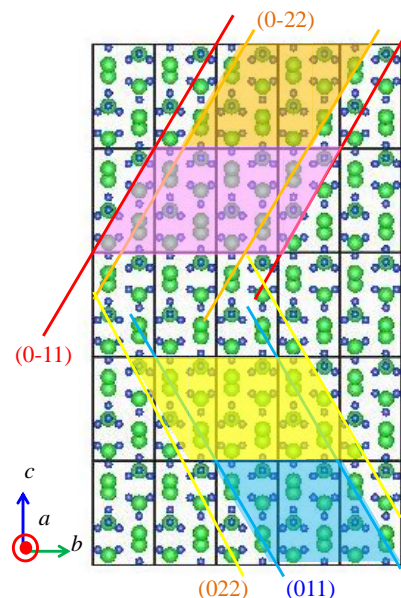


図 5.1 *a* 軸方向から見た BaSi₂ ユニットセル群と結晶面、(011)と(0-22)は type 1、(0-11)と(022)は type 2 に属する

$$\begin{pmatrix} y' \\ z' \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{b^2 + c^2}} \begin{pmatrix} -b & c \\ -c & -b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y \\ z \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{b^2 + c^2}} \begin{pmatrix} -by + cz \\ -cy - bz \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

5.2 BaSi₂ の表面エネルギー

まず、Ba(I)による表面スラブ type 1 の形成には全体に含まれる Ba, Si の総原子数がユニットセル 2 つ分になるように回転後座標系において上下の原子を取り除くことで形成できる(図 5.3(a))。この操作は、原点からみて回転後の z 座標が $+bc/2\sqrt{b^2+c^2}$ より上、 $-bc/2\sqrt{b^2+c^2}$ より下の座標の原子を取り除くことである。さらに、実際に表面エネルギーの計算を行うためには、スラブモデルに真空層を含ませることで上下の表面が周期的境界条件によって相互作用しないようにする必要がある。そこで、表面垂直方向に関しては真空層厚さ($u = 10 \text{ \AA}$)を含む周期ベクトルを使用した(図 5.3(b))。また、 a, b 軸方向に関しては左右・前後に同じ構造が繰り返す長さを周期ベクトルとして設定した。最終的に表面エネルギー計算に用いるスラブモデルに使用した周期ベクトルと逆格子ベクトルは式(5.2), (5.3)を用いた。また、計算に使用したモデル構築には式(5.4)に示す相対座標を使用し、 k 点メッシュは $6 \times 4 \times 2$ を用いた。

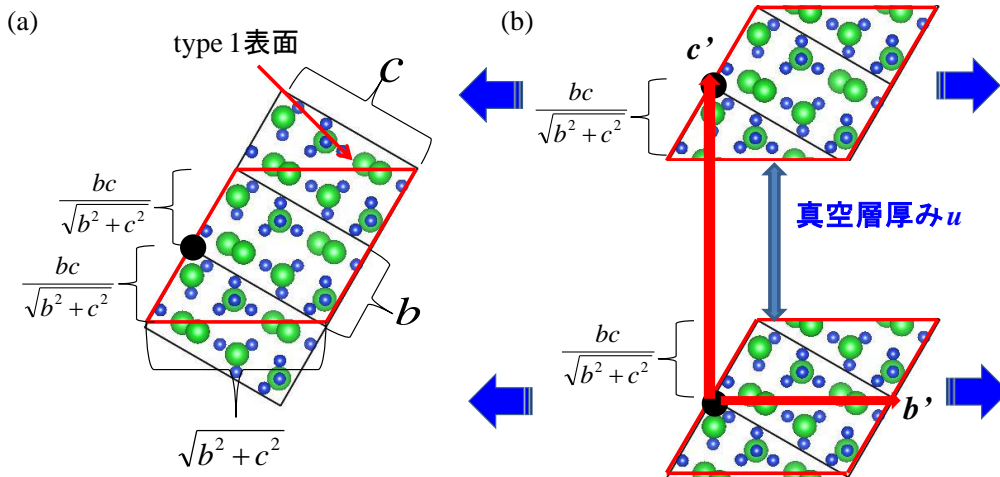


図 5.3 (a) type 1 表面スラブモデル, (b) 真空層を含めたスラブモデルと基本併進ベクトル

$$\mathbf{a} = (a, 0, 0), \quad \mathbf{b}' = (\sqrt{b^2 + c^2}, 0, 0), \quad \mathbf{c}' = (0, 0, \frac{2bc}{\sqrt{b^2 + c^2}} + u) \quad (5.2)$$

$$\mathbf{g}_1 = (\frac{2\pi}{a}, 0, 0), \quad \mathbf{g}_2 = (0, \frac{2\pi}{b'}, 0), \quad \mathbf{g}_3 = (0, 0, \frac{2\pi}{c'}) \quad (5.3)$$

$$x'' = \frac{x}{a}, \quad y'' = \frac{y'}{\sqrt{b^2 + c^2}}, \quad z'' = \frac{z'}{\frac{2bc}{\sqrt{b^2 + c^2}} + u} \quad (5.4)$$

スラブセルの安定構造を形成するために構造緩和を行い、表面エネルギーの計算には式(5.5)を使用した。式(5.5)において E_{surf} は表面スラブの全エネルギー、 E_{bulk} は完全結晶における全エネルギー、 $S = a \times \sqrt{b^2 + c^2}$ は type 1, 2 スラブセルユニットセル当たりの表面積である。これより、type 1 の表面エネルギーは 648 mJ/m^2 であることが分かった。構造緩和前後におけるスラブモデルを図 5.4 に示す。表面から最も近い Si 四面体の Si(I) は表面側に引っ張られるように位置が僅かに動いている様

子が確認された。しかし、それ以外の原子位置については顕著な変化は見られず、type 1 の結晶面を切り口とした場合に、系全体はあまり不安定とならないことが考えられる。

$$\frac{E_{surf} - E_{bulk}}{2S} \quad (\text{mJ/m}^2) \quad (5.5)$$

type 2 の表面スラブに関しては回転させるユニットセルの数を 1 つ増やし、スラブに含まれる総 Ba, Si 原子数をユニットセル 3 つ分にする事で type 1 の場合と同様に形成できる。この場合、原点からみた回転後の z 座標が $+3bc/2\sqrt{b^2+c^2}$ より上、 $-3bc/2\sqrt{b^2+c^2}$ より下の座標の原子を取り除くことで形成できる。使用する周期ベクトルは式(5.6)で与えられ、表面スラブモデルは図 5.5 に示されるようになる。計算モデル形成に用いた相対座標は式

(5.7)で示される。ここで、type 2 の表面を形成すると、Si 四面体のうちの Si 原子 1 個を切り取ることとなる。この場合、Si 原子それぞれにダングリングボンドが形成されることとなり、表面の不安定化が予測される。そこで、type 2 の表面については、Si 四面体を切る表面構造 type 2-a と、Si 四面体を崩さない表面構造 type 2-b の 2 通りを検討した。type 2-b の構造としては図 5.6 のように界面を区切ることで表面スラブを形成した。また、 k 点メッシュには $6 \times 4 \times 2$ を用いた。

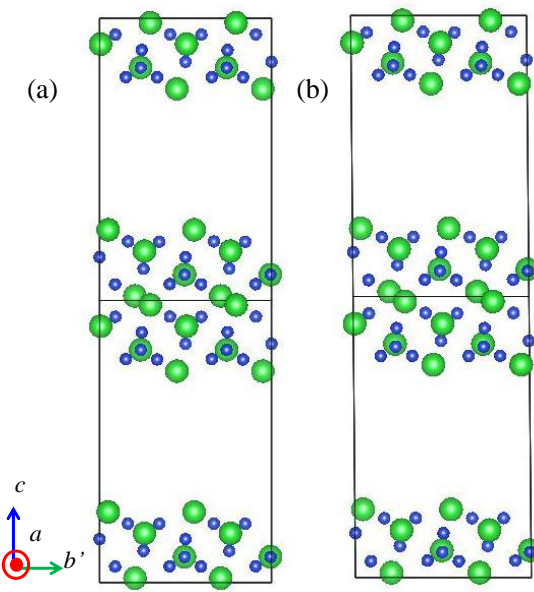


図 5.4 (a) 構造緩和前, (b) 構造緩和後の type 1 スラブモデル

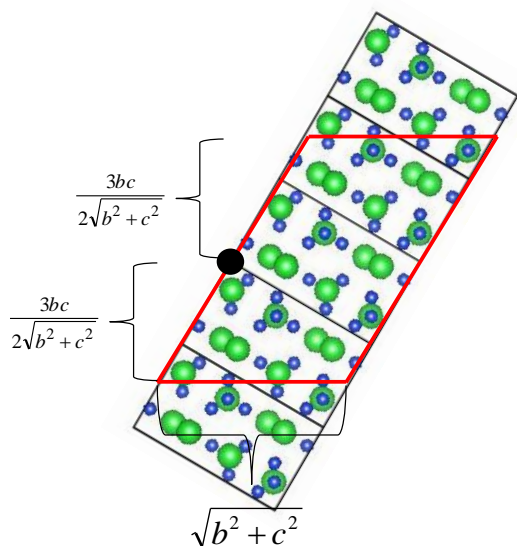


図 5.5 type 2 表面スラブモデル

$$\mathbf{a} = (a, 0, 0), \quad \mathbf{b} = (\sqrt{b^2 + c^2}, 0, 0), \quad (5.6)$$

$$\mathbf{c} = (0, 0, \frac{3bc}{\sqrt{b^2 + c^2}} + u)$$

$$x'' = \frac{x}{a}, \quad y'' = \frac{y'}{\sqrt{b^2 + c^2}},$$

$$z'' = \frac{z'}{\frac{3bc}{\sqrt{b^2 + c^2}} + u} \quad (5.7)$$

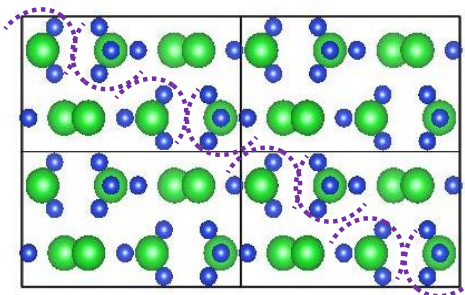


図 5.6 type 2-b 界面

構造緩和前後における各表面スラブの構造を図 5.7 に示す。type 2-a の構造では構造緩和後に表面近傍の Si(I)原子同士が引き合うように c 軸方向へ移動している様子が確認された。対して、type 2-b の構造においては表面近傍における顕著な原子の移動は見られなかった。両構造における表面エネルギーを算出したところ、type 2-a では 3.87 J/m^2 、type 2-b では 837 mJ/m^2 とエネルギー値に大きな差が出た。そこで構造緩和前後における隣接する Si 原子の結合の分布を比較した。

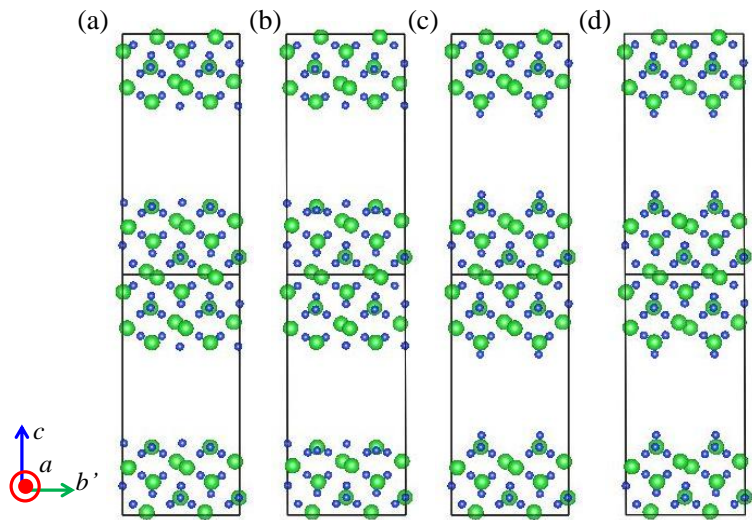


図 5.7 (a) 構造緩和前, (b) 構造緩和後 の type 2-a スラブモデル, (c) 構造緩和前, (d) 構造緩和後の type 2-b スラブモデル

図 5.8 は構造緩和前後における type 2-a, 2-b の 4.0 \AA 以下の Si-Si 原子間距離分布を表している。図 5.8(a), (c) よりバルク結晶部分においては斜め方向に並んだ 2 つの Si 四面体が Si(I) と 2 つの Si(III) によってペアを形成している様子がみられる。図 5.8(b) の構造緩和後において、type 2-a のスラブでは、構造緩和によりバルク部分のペアリングが解消され、表面近傍の Si 四面体の Si(I)-Si(I) によって c 軸方向にペアを形成していることが分かる。対して type 2-b では、図 5.8(d) に示すように、緩和前の図 5.8(c) と比較して Si 四面体ペアの組み合わせが変化していないことが分かる。図 5.8(b) においてはバルク結晶部分においてペアを形成しない Si 四面体が存在しており、表面再構成の影響が最表面から数原子層内側に入った結晶構造の安定性にも影響を及ぼしていると考えている。このことから、type 2-b の表面構成は表面近傍での結晶構造を変化させない分、表面エネルギーが小さくなったと考えられる。

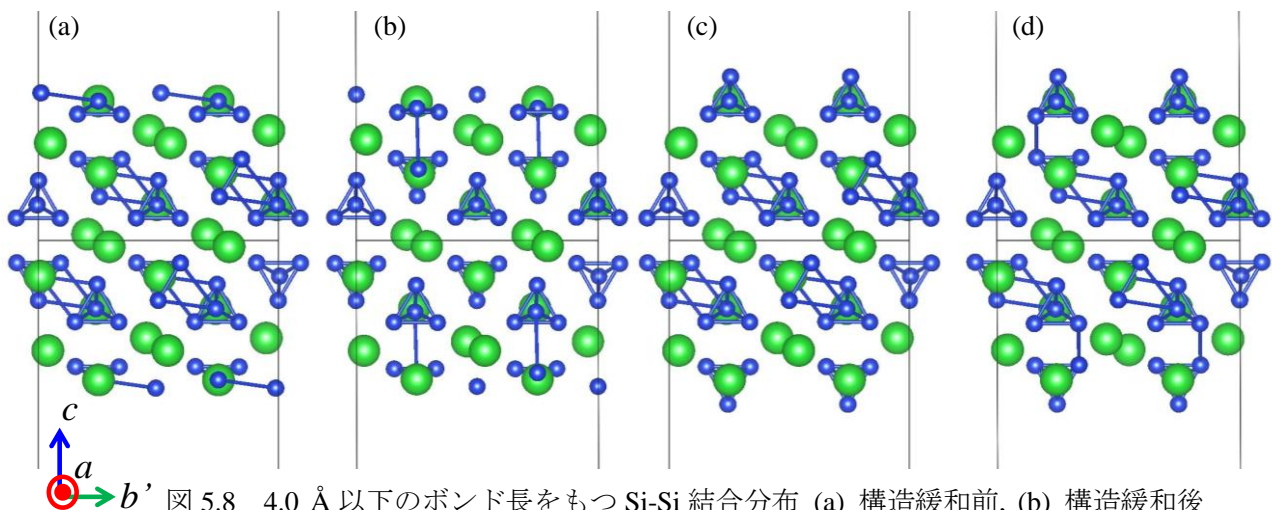


図 5.8 4.0 \AA 以下のボンド長をもつ Si-Si 結合分布 (a) 構造緩和前, (b) 構造緩和後の type 2-a スラブモデル, (c) 構造緩和前, (d) 構造緩和後の type 2-b スラブモデル

表面エネルギーを比較すると type 1 で 648 mJ/m²、type 2-b で 837 mJ/m² と type 1 の方がより表面エネルギーが小さく安定であることが分かった。また、Si の表面エネルギーが 1000 mJ/m² 程度、bcc 構造 Ba の表面エネルギーが 400 mJ/m² 程度であることから、これらの値は妥当であることが考えられる^{98,99}。ここで、type 2 と同様に、構造緩和前後における 4.0 Å 以下の Si-Si 原子間距離分布を調べた。図 5.9 から分かるように、構造緩和前後において Si 四面体ペアの組み合わせに違いはなく、系全体が安定であることが分かる。ペアの組み合わせが緩和前後で変化しないことは type 1 と type 2-b では共通である。ここで、type 2-b の最表面にはペアを形成していない Si 四面体が存在しており、最表面に Ba 原子が存在することは type 1, type 2 で共通である。そのため、両者の表面エネルギーの違いは、最表面に存在するペアを形成していない Si 四面体によってもたらされていると考えている。

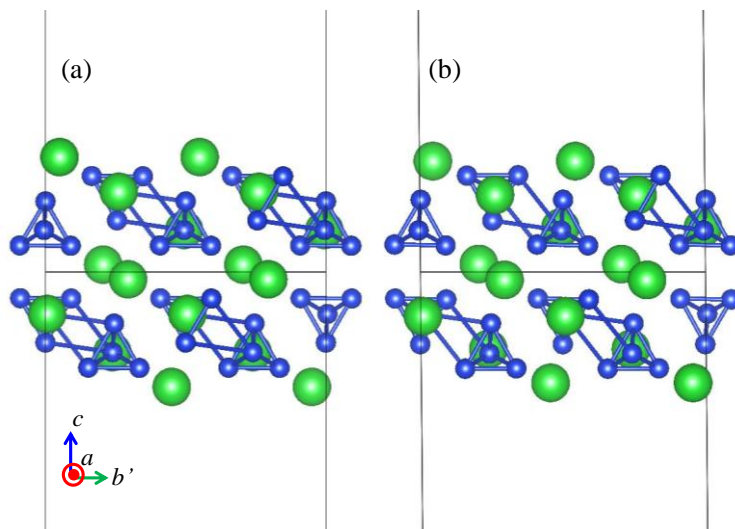


図 5.9 4.0 Å 以下のボンド長をもつ Si-Si 結合分布
(a) 構造緩和前, (b) 構造緩和後 の type 1 スラブモデル

5.3 まとめ

本章では、VASP を用いた第一原理計算によって BaSi₂ の表面エネルギーの計算を行った。計算は第3章で観察された(011), (0-11)に平行な結晶面に対して行った。これらの粒界は Ba(I)のみで表面が形成される type 1 と Ba(II), Si 四面体で表面が形成される type 2 の二つに大別される。本章の計算から下記のことことが明らかとなった。

- type 1 の表面エネルギーは 648 mJ/m²であることが分かった。対して type 2 では表面の Si 四面体の一部を切り取るかによって2つの構造に分類できる。Si を切り取る場合の type 2-a では 3.87 J/m²、Si 四面体を維持する場合の type 2-b では 837 mJ/m² とエネルギー値に大きな差が出た。これは、type 2-b の Si 四面体を維持する方が表面近傍に存在する原子が安定化し、Si 四面体の一部が欠けている type 2-a では表面再構成の影響が最表面から数原子層内側に入った結晶構造の安定性にも影響を及ぼしているためと考えられる。
- type 1, type 2-b の表面エネルギーに顕著な違いが見られなかった理由としては、いずれも表面近傍の原子が安定化しており type 2-a のような再構成が起きていないためであると考えている。

第6章 Si(111)上 BaSi₂ ドメイン粒界の第一原理計算

6.1 界面スラブの構築

第5章で構成した表面スラブ(スラブ I)の内部座標(絶対座標で議論)に対して、スラブ II の内部座標を構築して与えることで、界面セルを構成する(図 6.1(a))。この際、図 6.1(c)のように原点 O をスラブ I, II の中央に移動させて、原子座標を与える。スラブ I 内の原子座標が、前記の原点(スラブの中心点)について(x,y,z)で表現されているとして、スラブ II 内の同値な原子の座標(x',y',z')が、Type i (a-b'面鏡面)の場合、以下で与えられる：

$$(x', y', z') = (x, y, c' - z) \quad (6.1)$$

Type ii (a-b'面、b'-c'面鏡面) の場合は以下である：

$$(x', y', z') = (-x, y, c' - z) \quad (6.2)$$

また、この時、(相対併進なし)のセル周期ベクトルは式(6.3)で与えられる。

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= (a, 0, 0), \quad \mathbf{b}' = (0, b', 0), \quad \mathbf{c}' = (0, 0, 2c') \\ b' &= \sqrt{b^2 + c^2}, \quad c' = \frac{2bc}{\sqrt{b^2 + c^2}} \end{aligned} \quad (6.3)$$

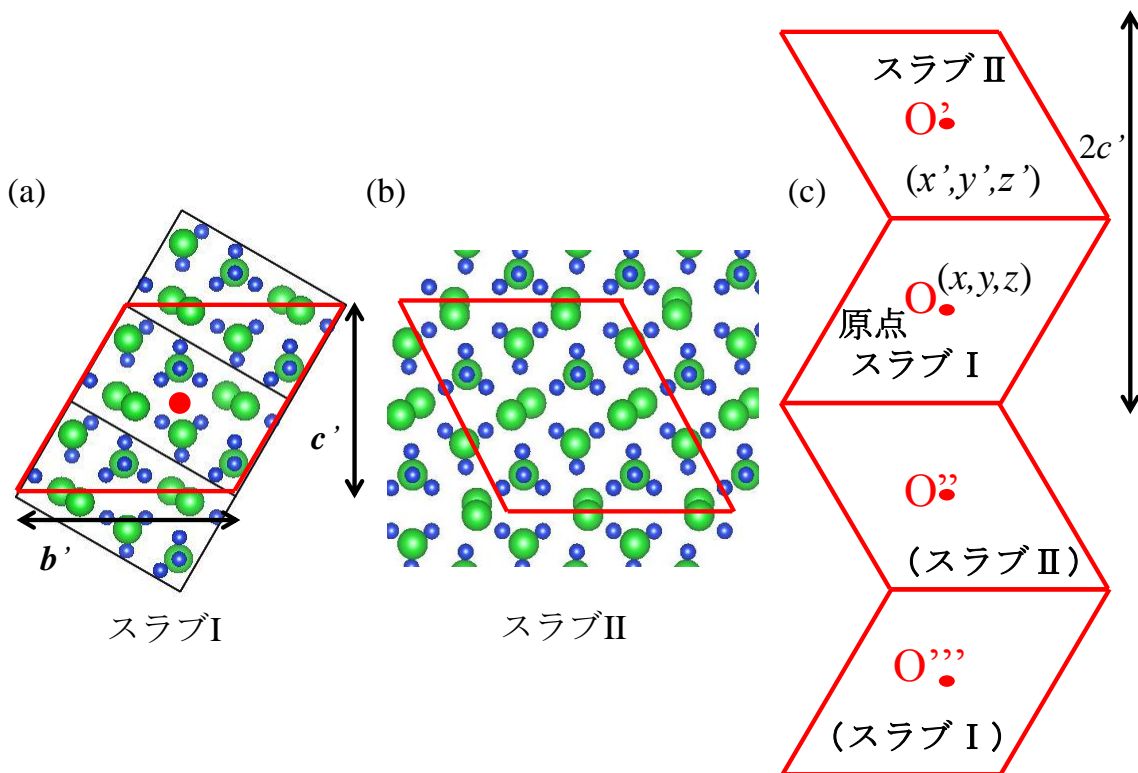


図 6.1 (a) BaSi₂ の(011)表面スラブモデル, (b) (a)の鏡対称表面スラブ, (c) (a),(b)を組み合わせた粒界モデル

粒界を構成する2つの結晶のうち、1つがスライドすると粒界エネルギーは顕著に変化する¹⁰⁰⁾。そこで、界面の安定構造探索のために、構成する界面の片方を相対併進することで最も界面エネルギーが小さくなる(安定)な界面構造を形成する必要がある。スラブ I の原子座標(x,y,z)に対し、スラブ II 内の同値な原子の座標(x',y',z')を、相対併進(t₁x,t₂y,t₃z)が入るように与える(界面平行 t₁x,t₂y、界面垂直 t₃z)。Type i の場合(a-b'面鏡面)、以下で与えられる：

$$(x', y', z') = (x + t_1x, y + t_2y, c' - z + t_3z) \quad (6.4)$$

Type ii の場合 (a-b'面、b'-c'面鏡面) の場合は以下である：

$$(x', y', z') = (-x + t_1x, y + t_2y, c' - z + t_3z) \quad (6.5)$$

この時、(相対併進あり)のセル周期ベクトルは式(6.6)で与えられる。

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= (a, 0, 0), \quad \mathbf{b}' = (0, b', 0), \quad \mathbf{c}' = (2t_1x, 2t_2y, 2c' + 2t_3z) \\ b' &= \sqrt{b^2 + c^2}, \quad c' = \frac{2bc}{\sqrt{b^2 + c^2}} \end{aligned} \quad (6.6)$$

ここで、粒界エネルギー計算に用いる界面スラブは原点 O を中心として O''から O'までの表面スラブ 2 個分をセル周期ベクトルとして形成した。スラブ I に対するスラブ II の併進方向は左右逆となっており、O を中心として界面が対称な構造になるように作られている(図 6.2)。6.2 節における界面操作はこの手順に沿って行った。

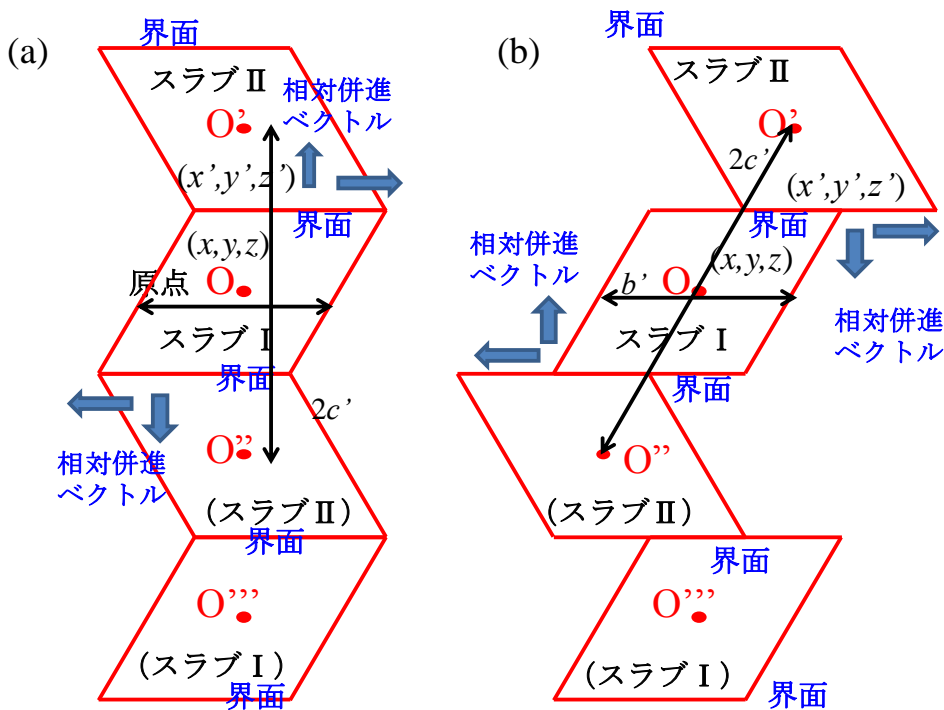


図 6.2 (a) 界面併進移動前, (b) 界面併進移動後のスラブセルの並び、計算の際には周期的境界条件が維持される

6.2 BaSi₂の粒界エネルギー

第5章の表面系より、2通りの界面モデルが形成できる。以下、Ba(I)のみで界面が構成される粒界を Type A, Ba(II)と Si 四面体で構成される粒界を Type B と定義する。界面スラブにおいては2つの粒界面が含まれる構造となっており、粒界エネルギーは式(6.7)で与えられる。様々な併進操作、鏡面操作を行った界面スラブに対して構造緩和を行うことでそれぞれの安定構造を形成し、そのときの粒界エネルギーから最も安定な粒界構造をエネルギーの観点から評価した。式(6.7)において E_{GB} は界面スラブの全エネルギー、 E_{bulk} は supercell と同数の Ba, Si を含む完全結晶における全エネルギー、 $S = a \times \sqrt{b^2 + c^2}$ は界面スーパーセルのユニットセル当たりでの粒界表面積である。

$$\frac{E_{GB} - E_{bulk}}{2S} \quad (\text{mJ/m}^2) \quad (6.7)$$

はじめに、Type A の粒界について議論する。平面 TEM 観察によって粒界部分には均等に原子が配列されていたため、界面平行方向の a , b' 軸方向への併進操作を検討した。また、 b' 軸方向への併進移動は Ba 原子による六角形構造を維持できるよう 1/2 周期移動だけを検討した。ここでは界面近傍の上下2原子層に含まれる原子について構造最適化を行った。界面モデルとその粒界エネルギーを表 6.1 に示す。

表 6.1 粒界 Type A における粒界エネルギー(界面近傍原子位置のみ緩和)

界面-併進操作	粒界エネルギー(mJ/m ²)	界面-併進操作	粒界エネルギー(mJ/m ²)
構造 A: a - b' 面鏡面 $0.5b'$	709	構造 E: a - b' , b' - c' 面鏡面 $0.5b'$	233
構造 B: a - b' 面鏡面 $0.25a$	838	構造 F: a - b' , b' - c' 面鏡面 $0.25a$	4102
構造 C: a - b' 面鏡面 $0.5a$	233	構造 G: a - b' , b' - c' 面鏡面 $0.5a$	709
構造 D: a - b' 面鏡面 $-0.25a$	838	構造 H: a - b' , b' - c' 面鏡面 $-0.25a$	4241

まず、 a - b' 面鏡面構造に着目すると、構造 B, C, D を比較して、 a 軸方向へ 1/2 周期だけ併進移動した際の界面が a 軸方向への併進移動では最も安定であることが分かった。また、構造 A と構造 C を比較して、 b' 軸方向への併進移動に比べて a 軸方向への併進移動の方がエネルギー的に安定であることが分かる。図 6.3 より、構造 A, C 共に a 軸方向から見た際には Ba 原子が六角形構造かつその中央にある構造となっている。図 6.4 から、構造 A, C は a 軸方向への周期性を見ると違いが生じており、 a 軸 1/2 周期併進移動の構造 C の場合には粒界近傍における Ba 原子の周期性がバルク部分に近い構造となっている。対して、 b' 軸方向への併進移動を行った構造 A では粒界近傍とバルク部分において周期性が異なっている。この周期性の違いによって粒界面の安定性に差が出たと考えている。

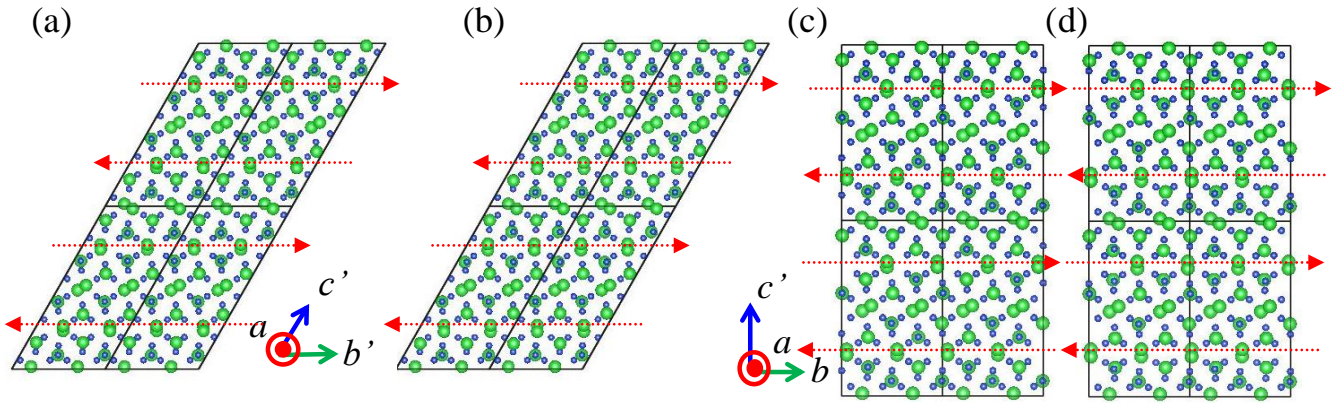


図 6.3 a 軸方向から見た(a) 構造緩和前, (b) 構造緩和後における構造 A 界面スラブ, (c) 構造緩和前, (d) 構造緩和後における構造 C 界面スラブ, 赤色矢印は粒界位置を示す

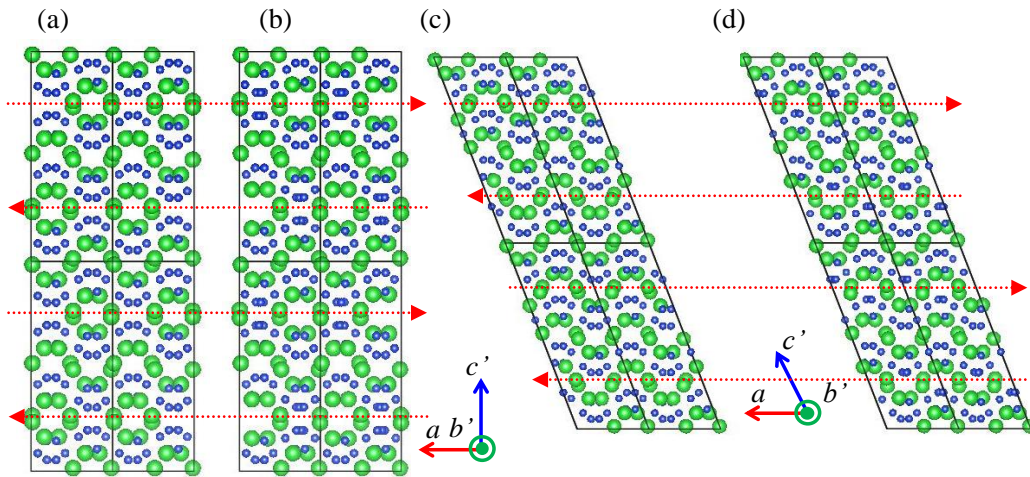


図 6.4 b 軸方向から見た(a) 構造緩和前, (b) 構造緩和後における構造 A 界面スラブ, (c) 構造緩和前, (d) 構造緩和後における構造 C 界面スラブ

次に、 a 軸方向への併進移動による違いを検討する。図 6.5 は構造緩和前後における各スラブモデルである。これらの図から、 $\pm 1/4$ 周期の変化を与えた場合にも、構造緩和後にはエネルギー的に最安定な構造 C に近づく傾向が見られた。 $1/2$ 周期と、 $\pm 1/4$ 周期併進移動によって粒界エネルギーに違いが出た理由として、 a 軸方向から両者を見る。図 6.6 から安定構造への構造緩和課程において、 $\pm 1/4$ 周期併進移動のスラブにおいて、Si 原子がより顕著に動いていることが分かる。構造安定化のために余分なエネルギーを界面近傍の原子に与えなければならないことが粒界エネルギーの差となっていると考えられる。

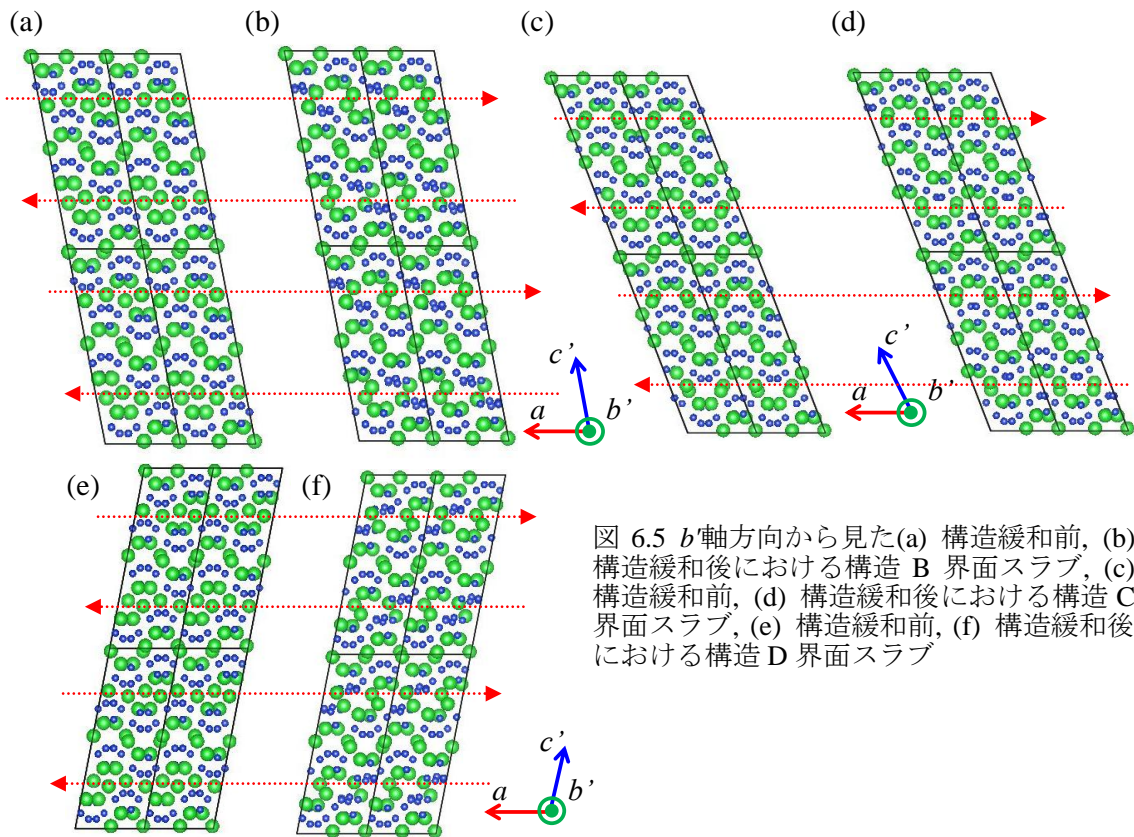


図 6.5 b 軸方向から見た(a) 構造緩和前, (b) 構造緩和後における構造 B 界面スラブ, (c) 構造緩和前, (d) 構造緩和後における構造 C 界面スラブ, (e) 構造緩和前, (f) 構造緩和後における構造 D 界面スラブ

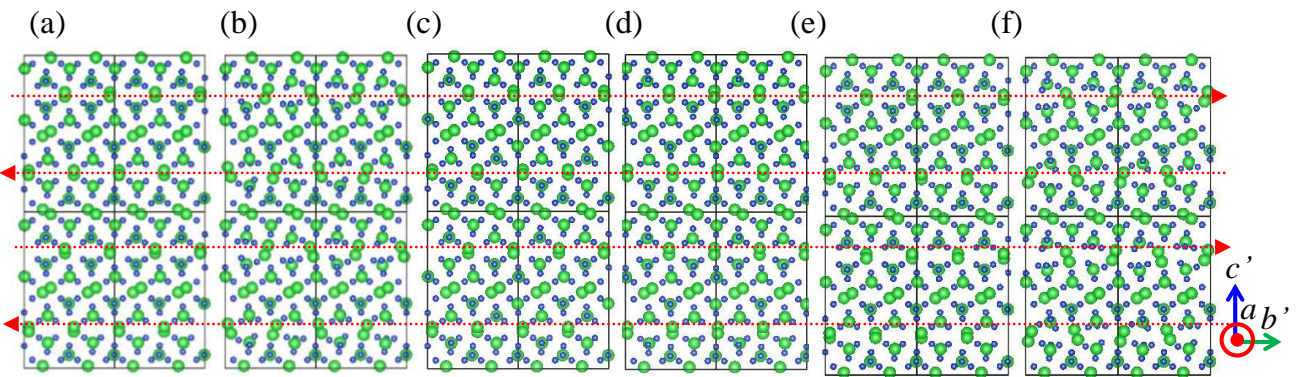


図 6.6 a 軸方向から見た(a) 構造緩和前, (b) 構造緩和後における構造 B 界面スラブ, (c) 構造緩和前, (d) 構造緩和後における構造 C 界面スラブ, (e) 構造緩和前, (f) 構造緩和後における構造 D 界面スラブ

続いて、 a - b' 、 b' - c' 面鏡面構造に着目する。粒界エネルギーとしては構造 E が最小となり、次いで構造 G が小さい値を示した。 b' - c' 面鏡面を考慮した場合には b 軸併進が安定化する条件となっており、 a - b' 面鏡面のみの場合と逆の結果である。図 6.7 に構造 E, G の構造緩和前後における界面モデルを示す。それぞれの鏡面条件において最も粒界エネルギーが小さくなった C, E の構造においてバルク部分と粒界部分における a 軸方向への周期構造が類似している。2 番目に安定な粒界エネルギーを示した構造 A, G においては粒界における周期構造がバルク内と異なる構造を示しているために粒界エネルギーが大きくなったと考えられる。

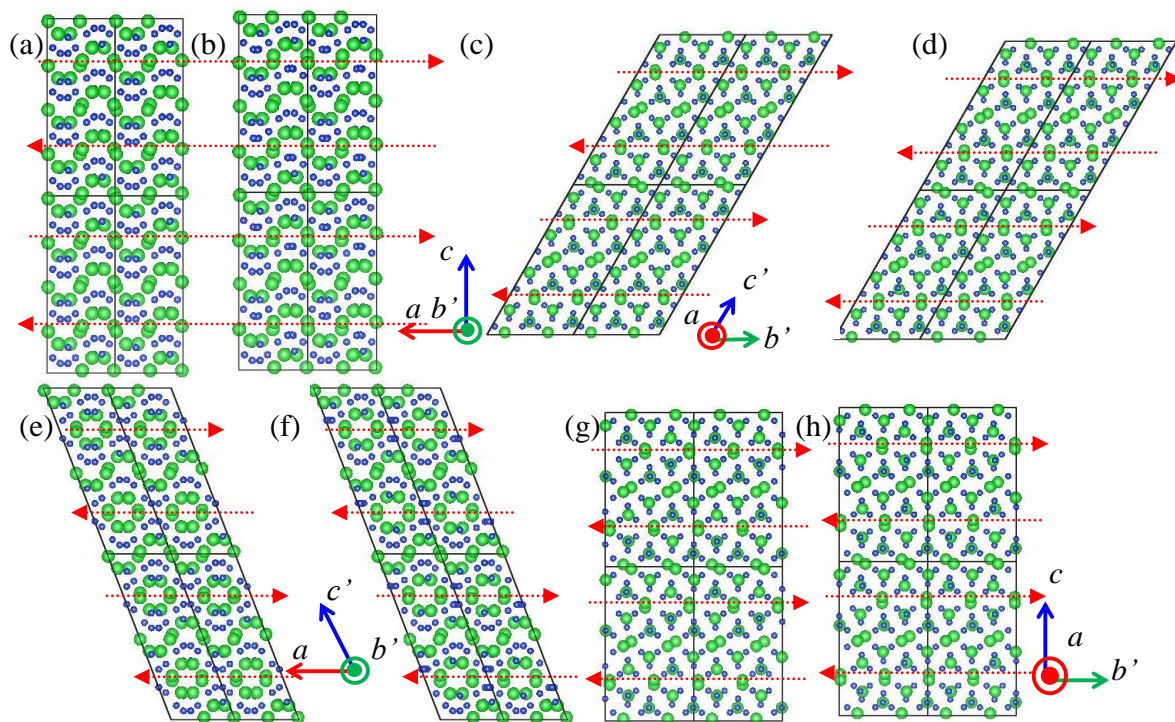


図 6.7 構造 E の b 軸方向から見た (a) 構造緩和前, (b) 構造緩和後における界面スラブ, a 軸方向から見た (c) 構造緩和前, (d) 構造緩和後における界面スラブ, 構造 G の b 軸方向から見た (e) 構造緩和前, (f) 構造緩和後における界面スラブ, a 軸方向から見た (g) 構造緩和前, (h) 構造緩和後における界面スラブ

図 6.8 に価電子密度の等値面分布を示す。粒界エネルギーが最小となった構造 C, E の条件では粒界面とバルク部分における価電子密度の顕著な変化はみられなかった。対して、構造 A, G では粒界面近傍の Si 原子間において価電子密度が僅かに増加する傾向が見られた。このため、最安定構造と考えられる構造 C, E は粒界とバルク内部における電子状態に差異はほとんどないと考えられる。図 6.9 は構造 E の粒界面近傍とバルク結晶部分における Ba, Si 原子の PDOS である。図 6.9 から、粒界面近傍とバルクにおいてバンドギャップの大きさに差異は見られなかった。また、DOS の形状にも顕著な違いは見られなかった。このことから、粒界面近傍とバルク部分において電子状態に顕著な違いが無いといえる。より安定な構造を探索するために、各界面-併進操作条件で最も粒界エネルギーが小さくなった構造 C, E の界面スラブに対して、全原子、格子緩和を行い粒界エネルギーを算出した。表 6.2 より系全体に自由度を与えることによって粒界エネルギーがより小さい値を示した。これより、Type A の粒界エネルギーは 206 mJ/m^2 と考えられる。

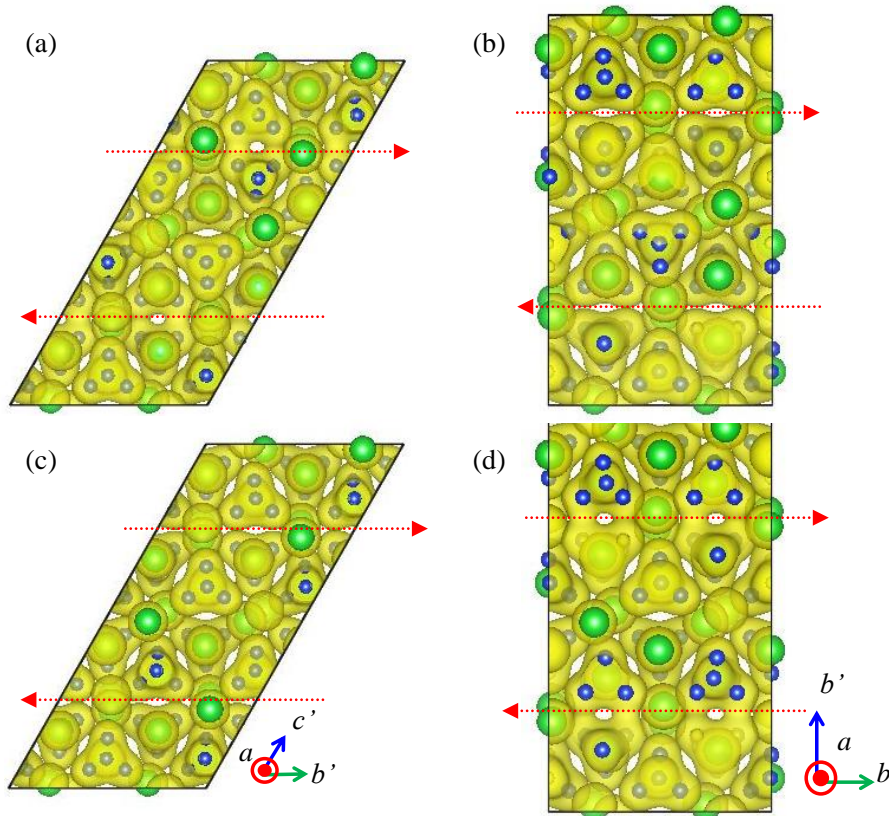


図 6.8 (a) 構造 A, (b) 構造 C, (c) 構造 E, (d) 構造 G の価電子密度等値面分布, iso surface -0.03 \AA^{-3}

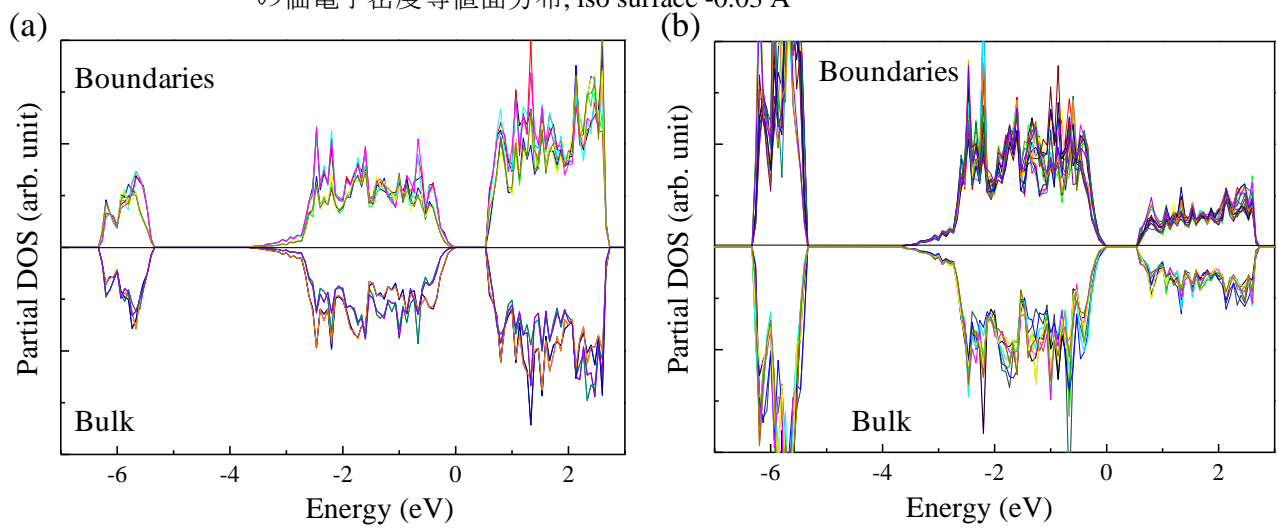


図 6.9 粒界面近傍とバルク結晶部分における(a) Ba, (b) Si のPDOS(構造E), 0 eV は価電子帯頂上を示す

表 6.2 粒界 Type A における粒界エネルギー(原子位置・格子緩和)

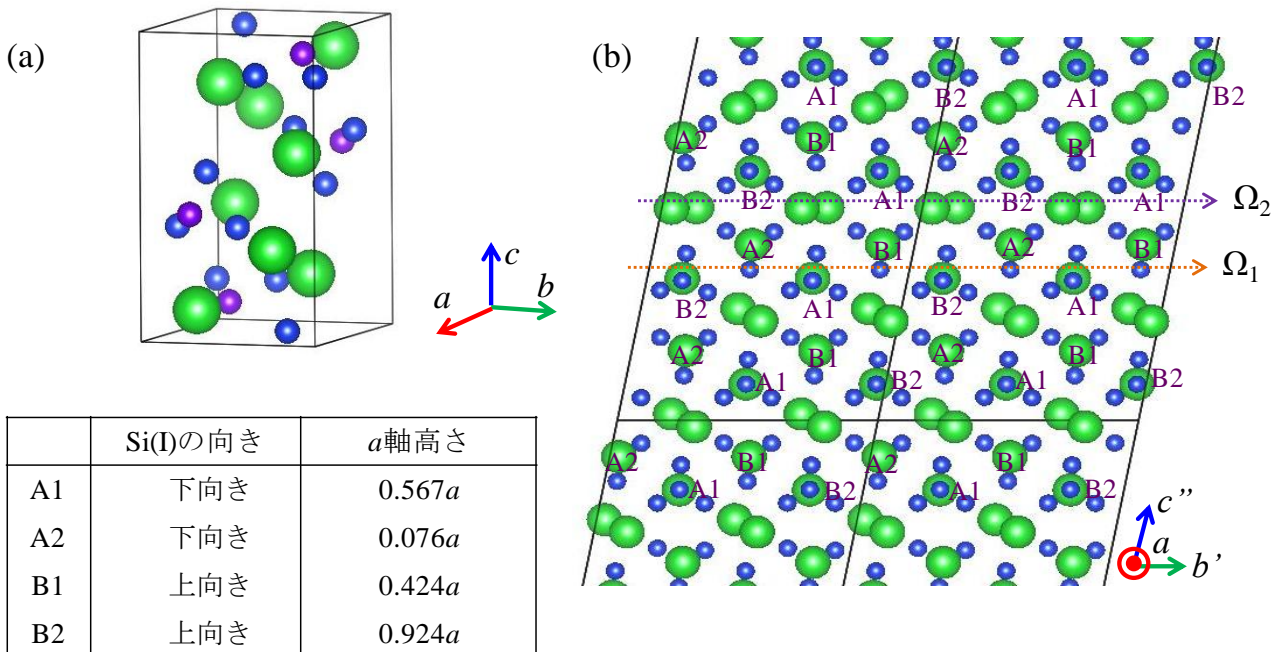
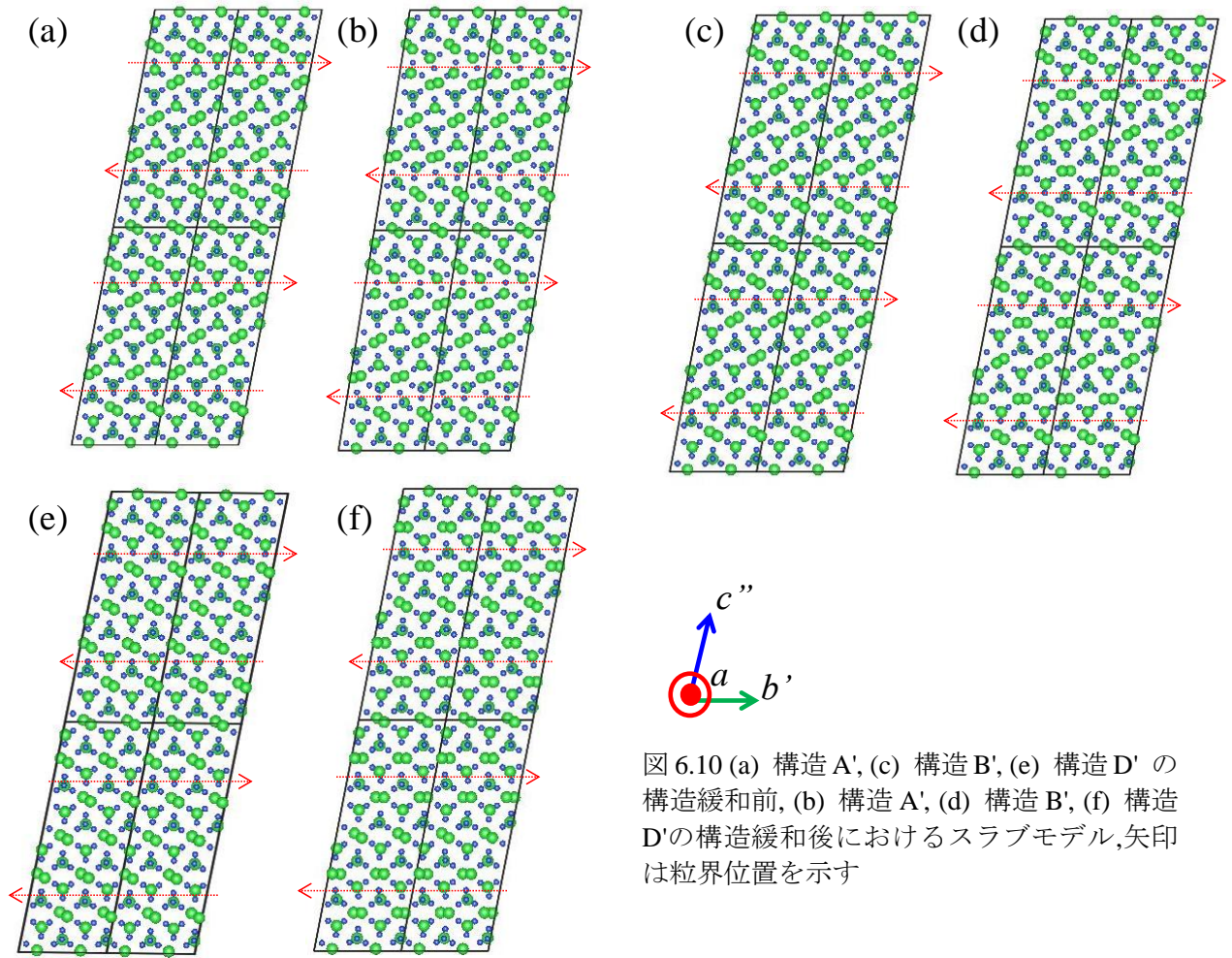
界面-併進操作	粒界エネルギー (mJ/m ²) (粒界近傍緩和)	粒界エネルギー (mJ/m ²) (全構造緩和)
構造 C: a - b' 面鏡面 $0.5a$	233	207
構造 E: a - b' , b' - c' 面鏡面 $0.5b'$	233	206

次に Type B の粒界について議論する。構成する界面には第 5 章でエネルギー的により安定であることが分かった type 2-b の構造を使用した。 a - b' 面鏡面对称な構造では Si 四面体同士が重なり合ってしまうために構造として初期状態が非常に不安定であると考えられる。そこで、面内方向の併進移動である b 軸方向への併進移動を行い安定な構造を検討した。4 通りの構造における粒界エネルギーを表 6.3 に示す。まず、 b 軸方向への併進移動を考えると、構造 B', C' の粒界エネルギーから併進方向に関係なく同程度のエネルギーを有する粒界が構成されることが分かった。さらに、鏡面对称関係を変化させると、 a - b' , b' - c' 面鏡面对称な構造が最も安定な鏡面構造であることが分かった。特に、構造 A' に比べて構造 B', D' における粒界エネルギーは小さく、界面に対して単純な鏡面对称性を形成するよりは、より複雑な対称性を有する方がエネルギー的に安定であることが分かった。Type A の粒界と比較すると、エネルギー的に見て Type B がより安定であり、この点から BaSi₂ の DB は Ba(II), Si 四面体により形成される Type B の粒界であると考えられる。図 6.10 に構造 A', B', D' の対称性が異なる各構造を示す。ここで、いずれの構造においても、界面位置から一方向に 1 原子層ずれた Ba(I) 原子位置に変化が起きている様子が確認できる。特に、構造 A' に比べて構造 B', D' の変化はより顕著であり、構造 D' においては界面から見て両側における Ba(I) 原子の移動が観察された。そこで、この原子位置の変化と界面位置近傍における構造の変化について検討した。

表 6.3 粒界 Type B における粒界エネルギー(原子位置・格子緩和)

界面-併進操作	粒界エネルギー (mJ/m ²)
構造 A' : a - b' 面鏡面 $0.25b'$	907
構造 B' : a - b' , b' - c' 面鏡面 $0.25b'$	95
構造 C' : a - b' , b' - c' 面鏡面 $-0.25b'$	96
構造 D' : a - b' , b' - c' , c' - a 面鏡面 $0.25b'$	188

ここでは、Si 四面体に着目し、エネルギー的に最安定な構造 B' の界面部分における結晶構造の変化について検討した。Si 四面体を、Si(I) の配置と a 軸正方向を上とした際の Si(I) が指す四面体の向きによって A1, A2, B1, B2 の 4 つに分類する。詳細構造を図 6.11(a) に示す。界面近傍とバルク部分における配置は図 6.11(b) のようになる。ここで、隣接する 2 つの Si 四面体を一つのペアとして考えると、粒界に対して垂直方向である組み合わせと斜めに位置する組み合わせの 2 通りが考えられる。以下、初期粒界位置を界面 Ω_1 、Ba 原子の位置変化が見られた原子層(移動があった際の緩和後粒界位置)を界面 Ω_2 とする。まず、斜めの組み合わせを考えると図 6.12(a) のように描ける。ここで、界面部分における原子群に着目するとバルク部分と類似した原子配列となっており、初期界面位置をバルクに近い構造ととらえることができる。この場合、粒界の位置は図 6.12(b) に示すように新しい位置に移動する。この移動した位置は、図 6.10(b) で原子位置の変化が見られた Ba(I) のいる原子層に相当する。



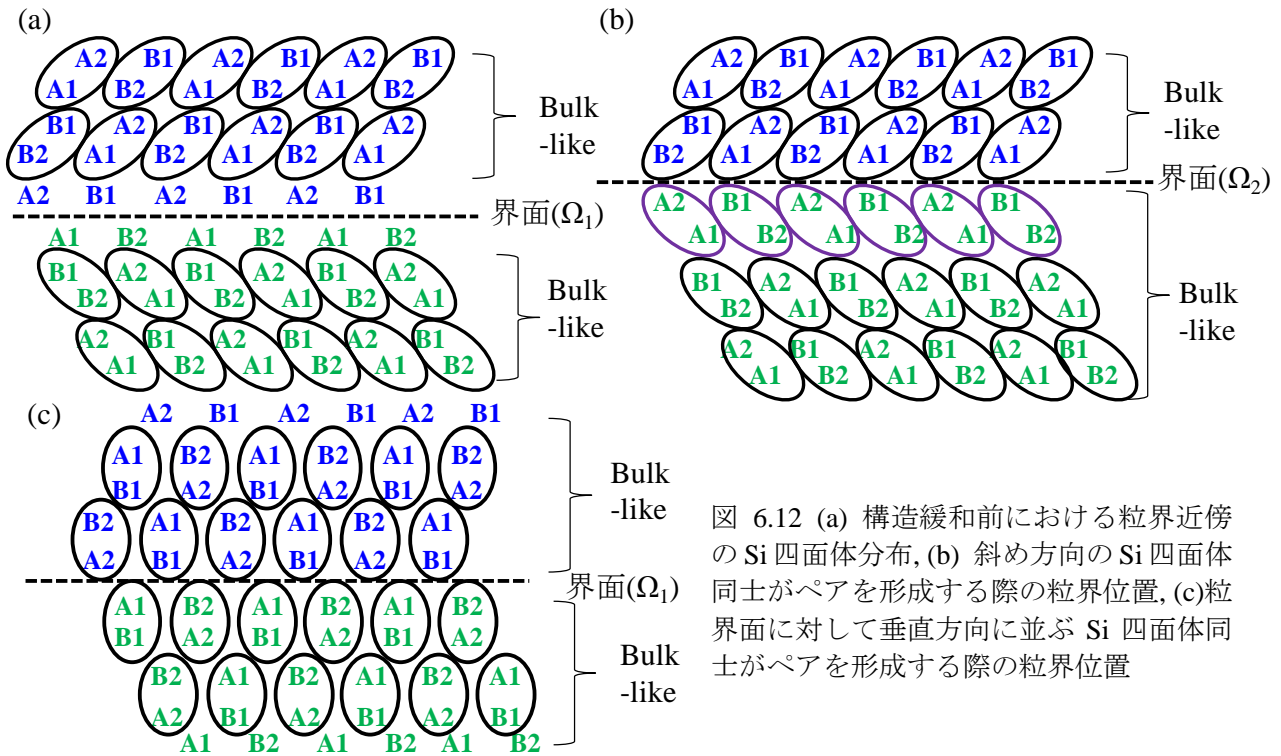


図 6.12 (a) 構造緩和前における粒界近傍の Si 四面体分布, (b) 斜め方向の Si 四面体同士がペアを形成する際の粒界位置, (c) 粒界面に対して垂直方向に並ぶ Si 四面体同士がペアを形成する際の粒界位置

次に、垂直方向の組み合わせについて検討する。この場合、図 6.12(c)のような組み合わせとなり粒界位置は初期位置から変化しない。以上のことから Type B の粒界においてはその位置が 2 通り考えられることが分かった。そこで、実際にどちらの位置が妥当であるかを検討するために、隣接 Si-Si 原子間距離の構造緩和前後における変化を検討した。図 6.13 は構造緩和前後における 4.005 Å 以下のボンド長の分布を表した画像である。図 6.13(a)より、構造緩和前のバルク部分においては、1 つの Si(I)と 2 つの Si(III)を通じて Si 四面体が A1-A2, B1-B2 ペアをとっている様子が分かる。図 6.13(b)の構造緩和後における分布からは、バルク部分においては緩和前と同様に、1 つの Si(I)と 2 つの Si(III)を通じて Si 四面体が A1-A2, B1-B2 ペアをとっていることが分かる。対して、界面 Ω_1 近傍の Si 四面体に着目すると、バルク部分と類似した斜めの方向のペアが形成されている様子が分かる。このような粒界面の第一近接関係がバルクに近い構造はダイヤモンドの双晶界面の構造に似ている¹⁰¹⁾。この部分では 1 つの Si(I)と Si(II), Si(III)の各 1 つを通じて Si 四面体が A1-A2, B1-B2 ペアとなっているため、図 6.12(b)のように粒界面の位置が移動したことが考えられる。このような粒界位置の移動は fcc 金属の双晶粒界や傾角粒界において起きることが報告されている^{102,103)}。続いて、構造緩和前後において、粒界面近傍がバルク部分と比較してどれだけ乱れているかを調べるために、Ba-Si 原子間距離に着目し、バルク部分と上記 2 つの粒界位置 Ω_1 , Ω_2 近傍におけるボンド長分布について検討した。

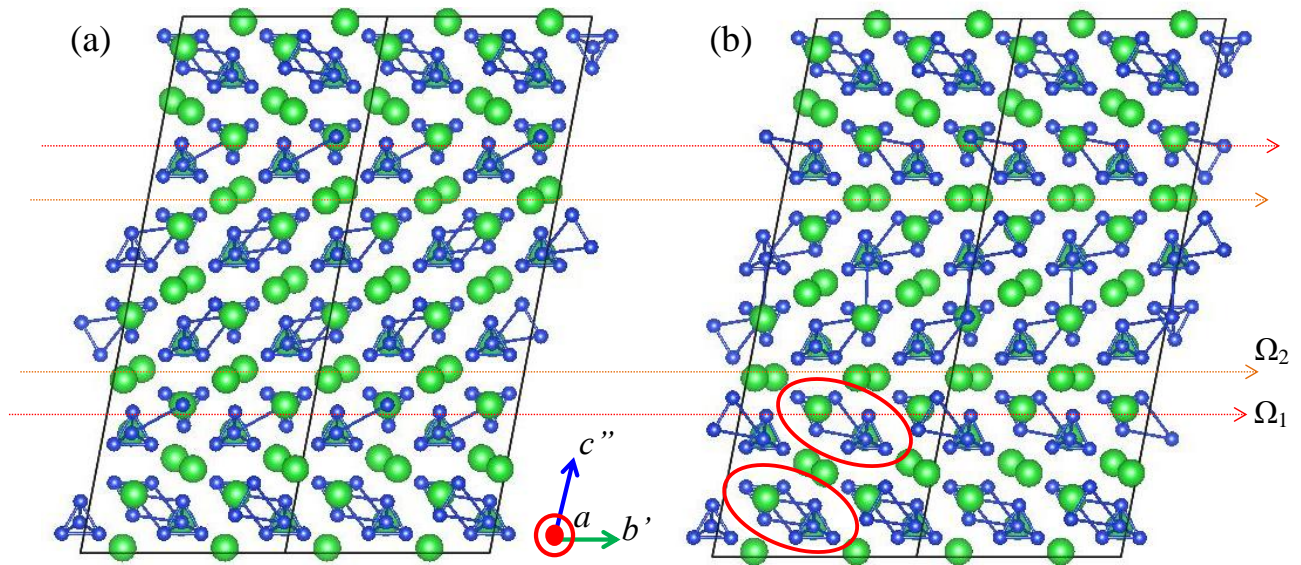
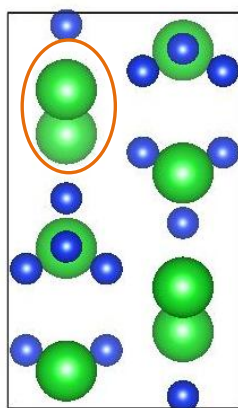


図 6.13 (a) 構造緩和前における Si-Si ボンド分布, (b) 構造緩和後における Si-Si ボンド分布, (構造 B'), 4.005 Å 以下の Si-Si ボンドを示す

まず、完全結晶における Ba(I)と最隣接 Si 原子間距離を表 6.4 に載せる。構造緩和前後で最隣接 Si 原子に変化はなく、いずれも構造緩和後にボンド長が減少しており、構造が安定化したと考えられる。図 6.14 は表 6.4 のボンド長評価を行った Ba(I)を示している。次に構造 B'のバルク部分における Ba(I)-Si 原子間距離について検討する。図 6.15 のバルク部分の橙色で囲まれた Ba(I)原子と最隣接 Si 原子とのボンド長を表 6.5 に示す。構造緩和前後でのボンド長歪の絶対値は小さく、バルク部分においては完全結晶と同等な構造が維持されていることが分かった。

表 6.4 完全結晶における Ba(I)隣接 Si 原子間距離



サイト位置	緩和前(Å)	緩和後(Å)	ボンド長歪(%)
Si(I)	3.39654	3.30854	-2.59087
Si(II)	3.34064	3.3164	-0.72561
Si(III)	3.44582	3.33781	-3.13452
Si(III)	3.44582	3.33781	-3.13452
Si(III)	3.45868	3.35518	-2.99247
Si(III)	3.45868	3.35518	-2.99247
Si(II)	3.61161	3.46833	-3.96721
Si(I)	3.64534	3.52650	-3.26005
Si(I)	3.64534	3.52650	-3.26005

図 6.14 表 6.4 のボンド長評価に用いた Ba(I)

表 6.5 構造 B'バルク部分における Ba(I)隣接 Si 原子間距離

サイト位置	緩和前(Å)	緩和後(Å)	ボンド長歪(%)
Si(I)	3.30854	3.31154	0.090674
Si(II)	3.3164	3.31821	0.054577
Si(III)	3.35517	3.36391	0.260494
Si(III)	3.33781	3.33632	-0.04464
Si(III)	3.33781	3.33805	0.00719
Si(III)	3.35518	3.36164	0.192538
Si(II)	3.46833	3.45402	-0.41259
Si(I)	3.5265	3.52089	-0.15908
Si(I)	3.5265	3.51344	-0.37034

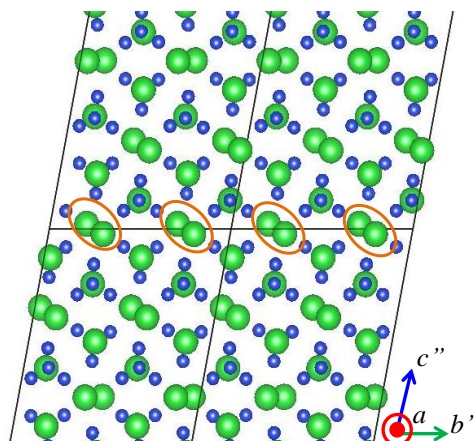


図 6.15 構造 B'のバルク部分における Ba(I)

次に、図 6.16(a)に示す界面 Ω_2 における Ba(I)-Si 原子間距離を検討する。構造緩和前における Ba(I) に対する最隣接 Si 原子数は橙色線で囲まれた原子(Ba(I)-a)と紫色線で囲まれた原子(Ba(I)-b)によって異なる結果が得られた。これは、図 6.16(b)に示す Ω_1 の Ba(I)を囲む Si 四面体のうち一つが界面を構成する別のバルク構造から形成されているためと考える。Ba(I)-b の場合には構造緩和前に 2.64 Å のボンド長である Si がおり、距離が近づいていることが分かる。表 6.6 より、構造緩和によるボンド長歪の絶対値はバルク部分での値と比較して大きく、特に Ba(I)-b においては 20%の大きな変化がみられた。

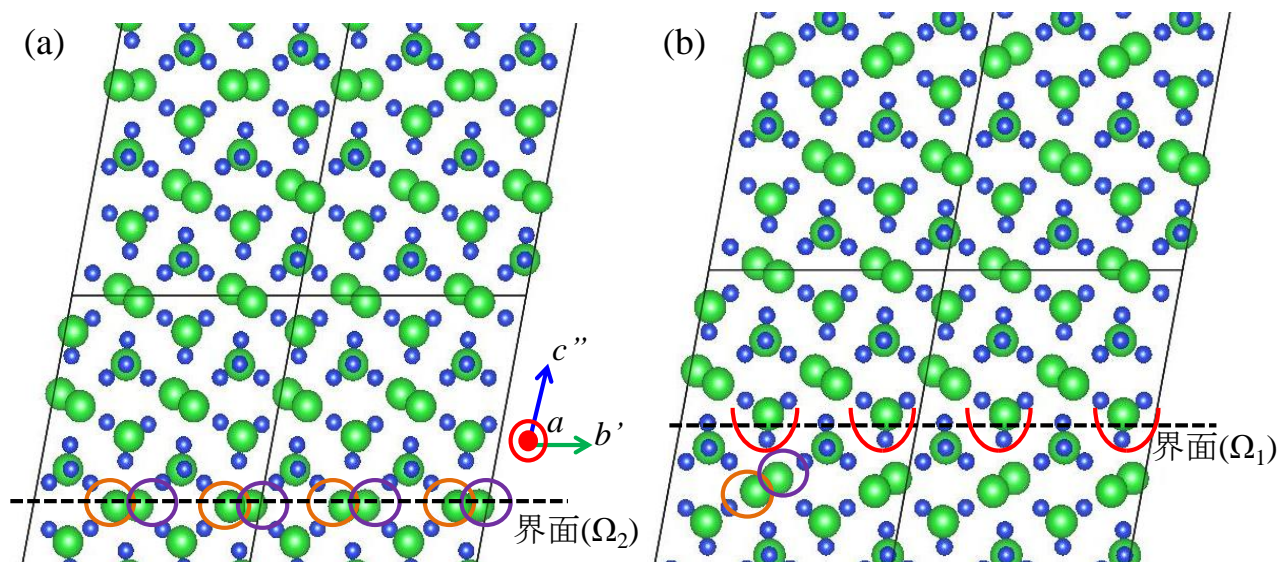


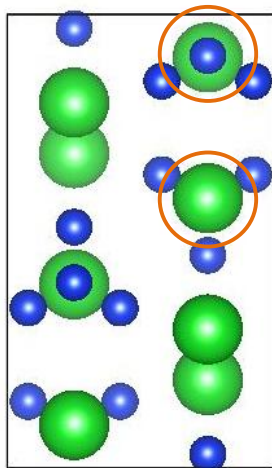
図 6.16 構造 B'の界面 Ω_2 近傍における Ba(I), (a) 構造緩和後, (b) 構造緩和前の状態を示している

表 6.6 構造 B'界面 Ω₂ 近傍における(a) Ba(I)-a, (b) Ba(I)-b 隣接 Si 原子間距離

(a)				(b)			
サイト位置	緩和前(Å)	緩和後(Å)	ボンド長歪(%)	サイト位置	緩和前(Å)	緩和後(Å)	ボンド長歪(%)
Si(I)	3.30853	3.38835	2.412552	Si(I)	3.30854	3.40755	2.992559
Si(II)	3.3164	3.34826	0.96068	Si(II)	3.3164	3.30313	-0.40013
Si(III)	3.35518	3.34999	-0.15469	Si(III)	2.63731	3.17377	20.34118
Si(III)	3.35517	3.51878	4.876355	Si(III)	3.35518	3.29997	-1.64552
Si(III)	3.33781	3.38869	1.524353	Si(III)	3.33781	3.17574	-4.85558
Si(II)	3.46833	3.39663	-2.06728	Si(III)	3.33781	3.4257	2.633164
Si(I)	3.5265	3.39454	-3.74195	Si(I)	3.5265	3.40424	-3.46689
Si(III)	3.5265	3.53111	0.130725	Si(II)	3.46833	3.42829	-1.15445

次に、完全結晶における Ba(II)と最隣接 Si 原子間距離を表 6.7 に載せる。こちらも、Ba(I)の場合と同様に、構造緩和後において全体的にボンド長が減少しており、構造が安定化したと考えられる。表 6.4 のボンド長評価を行った Ba(II)を図 6.17 に示す。先ほどと同様にして、図 6.18 バルク結晶部分における Ba(II)-Si 原子間距離について検討した。図 6.18 の橙色線で囲まれた原子(Ba(II)-a)と紫色線で囲まれた原子(Ba(II)-b)においてボンド長は異なっているが、表 6.8 に示すように、いずれも隣接 Si 原子は構造緩和前後で変わることがなく、バルク部分においてはこちらも完全結晶と同等な構造が維持されていることが分かった。

表 6.7 完全結晶における Ba(II)隣接 Si 原子間距離



サイト位置	緩和前(Å)	緩和後(Å)	ボンド長歪(%)
Si(III)	3.44546	3.36022	-2.47398
Si(III)	3.44546	3.36022	-2.47398
Si(III)	3.45268	3.41175	-1.18546
Si(III)	3.45268	3.41175	-1.18546
Si(II)	3.5019	3.38035	-3.47097
Si(II)	3.5019	3.38035	-3.47097
Si(II)	3.57594	3.43908	-3.82725
Si(III)	3.59519	3.45315	-3.95083
Si(III)	3.59519	3.45315	-3.95083

図 6.17 表 5.7 のボンド長評価に用いた Ba(II)

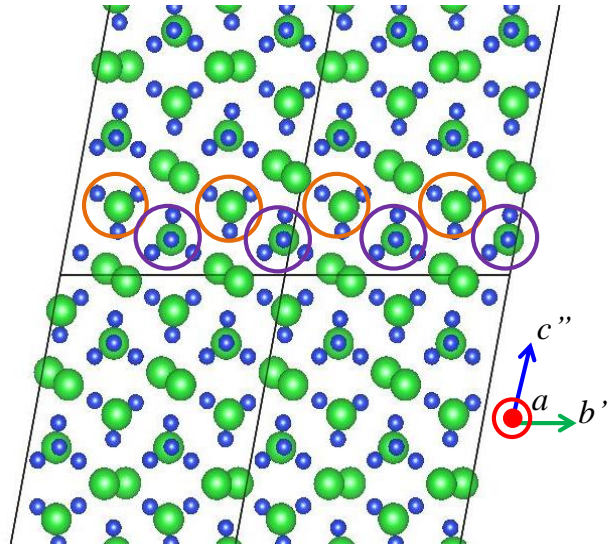


図 6.18 構造 B'のバルク部分における Ba(II)

表 6.8 構造 B'バルク部分における(a) Ba(II)-a, (b) Ba(II)-b 隣接 Si 原子間距離

(a)				(b)			
サイト位置	緩和前(Å)	緩和後(Å)	ボンド長歪(%)	サイト位置	緩和前(Å)	緩和後(Å)	ボンド長歪(%)
Si(II)	3.38035	3.35528	-0.74164	Si(II)	3.38035	3.37826	-0.06183
Si(II)	3.38035	3.39361	0.392267	Si(II)	3.38035	3.378	-0.06952
Si(III)	3.36022	3.37102	0.321408	Si(III)	3.36022	3.36454	0.128563
Si(III)	3.36022	3.36619	0.177667	Si(III)	3.36022	3.35376	-0.19225
Si(II)	3.43908	3.46237	0.677216	Si(II)	3.43908	3.45113	0.350384
Si(III)	3.45315	3.51082	1.670069	Si(III)	3.41175	3.41564	0.114018
Si(III)	3.45315	3.43829	-0.43033	Si(III)	3.41175	3.41082	-0.02726
Si(III)	3.41175	3.4098	-0.05716	Si(III)	3.45315	3.4534	0.00724
Si(III)	3.41175	3.41321	0.042793	Si(III)	3.45315	3.44639	-0.19576

次に、図 6.19 に示す界面 Ω_1 近傍における Ba(II)-Si 最隣接原子間距離を表 6.9 に纏めた。構造緩和におけるボンド長歪はバルク部分に比べて大きな値を示した。これは Ba(II)-a と Ba(II)-b 及び、 a 軸から見て Ba(II)と重なる位置にある Si 四面体は互いに鏡面对称な位置関係にあるために、バルク部分とは隣接する Ba, Si が異なっているためと考えられる。また、Ba(I)と Ba(II)に関して、ボンド長歪の絶対値を比較すると Ba(I)の方が変化が大きく、 Ω_2 界面近傍の方が Ω_1 界面近傍よりもボンド長の変化が大きいことが分かった。また、いずれの構造においても Si 四面体の顕著な構造変化は見られず、構造緩和に伴うボンド長歪は、主に Ba(I)原子の移動によって起きていると考えられる。

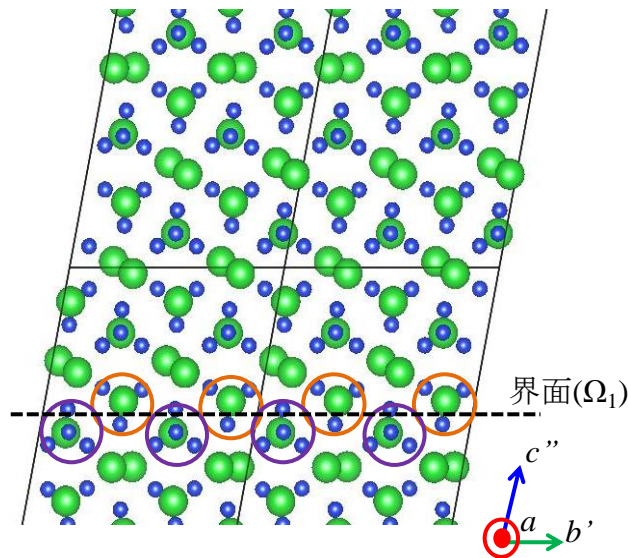


図 6.19 界面 Ω_1 近傍における Ba(II)

表 6.9 構造 B'界面 Ω_1 近傍における (a) Ba(II)-a, (b) Ba(II)-b 隣接 Si 原子間距離

(a)				(b)			
サイト位置	緩和前(Å)	緩和後(Å)	ボンド長歪(%)	サイト位置	緩和前(Å)	緩和後(Å)	ボンド長歪(%)
Si(II)	3.38035	3.39175	0.337243	Si(II)	3.38035	3.45968	2.346798
Si(III)	3.36022	3.33126	-0.86185	Si(II)	3.23701	3.43618	6.1529
Si(III)	3.36022	3.55904	5.916874	Si(III)	3.23253	3.37557	4.425017
Si(III)	3.30529	3.38467	2.401605	Si(III)	3.36022	3.40747	1.406158
Si(III)	3.38561	3.42051	1.030833	Si(III)	3.36022	3.34632	-0.41366
Si(II)	3.43908	3.47993	1.187818	Si(II)	3.43908	3.35933	-2.31893
Si(II)	3.46368	3.43838	-0.73044	Si(III)	3.45315	3.43813	-0.43497
Si(III)	3.45315	3.45817	0.145375	Si(III)	3.54219	3.36935	-4.87947
Si(III)	3.47439	3.46565	-0.25155	Si(III)	3.61725	3.41803	-5.5075

構造 B'の構造緩和前後における界面位置近傍での価電子密度の等値面分布を図 6.20 に示す。初期界面位置、及び移動後の界面位置における価電子密度分布に顕著な変化は見られなかった。そのため、界面近傍における電子分布はバルク部分同様に安定化していると考えられる。図 6.21 はバルク部分と Ω_1 , Ω_2 界面を含む原子層における Ba と Si の PDOS である。図 6.21 より粒界界面近傍とバルク結晶内部において状態密度に顕著な違いは見られなかった。このため、Ba-Si 原子間距離により示された界面近傍における Ba 原子位置の変化は、電子状態に大きな変化をもたらさないと考えられる。また、図 6.21 より、粒界界面近傍とバルクにおいてバンドギャップの大きさに差異

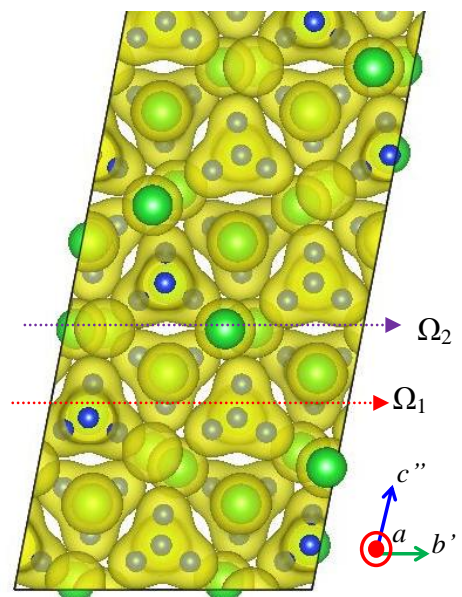


図 6.20 Type B 粒界界面近傍における価電子密度等値面分布, iso surface -0.03 \AA^{-3}

は見られなかった。さらに 3.1 節より、直線状の双晶粒界面では原子構造の乱れは無い。そのため、4.1 節の KFM 測定によって得られた粒界位置におけるバンドベンディングの起源は 3.1 節で取り上げた、界面で原子配列が乱れた粒界や、界面に存在する不純物による影響であると考えられる。

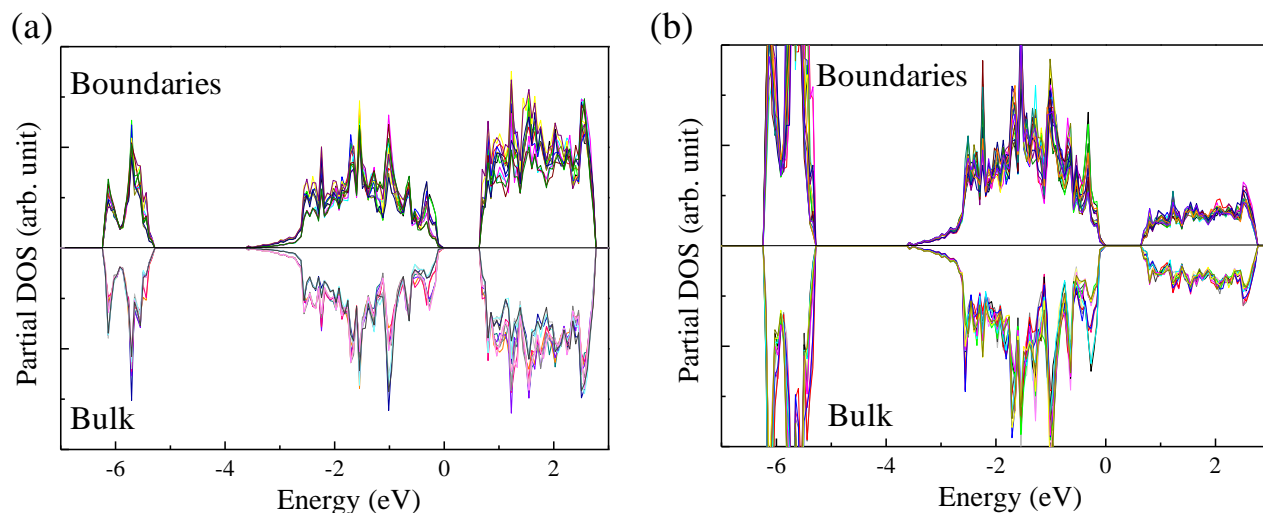


図 6.21 粒界面近傍とバルク結晶部分における(a) Ba, (b) Si の PDOS(構造 B'), 0 eV は価電子帯頂上を示す

これまでの第一原理計算から算出された粒界エネルギーから、Type A の 206 mJ/m² と Type B の 95 mJ/m² を比較すると Type B がより安定な界面構造であることが分かる。両者の粒界エネルギーの違いがどこから起きているのかについて、界面近傍における Si 四面体の配置を基に検討した。図 6.22 は Type A 粒界の構造緩和前後における 4.005 Å 以下のボンド長分布である。図 6.22 より、構造緩和前後においてバルク結晶部分、界面近傍において Si 四面体の A1-A2, B1-B2 ペアが維持されている様子が見られた。この傾向は Type B の粒界と同様である。

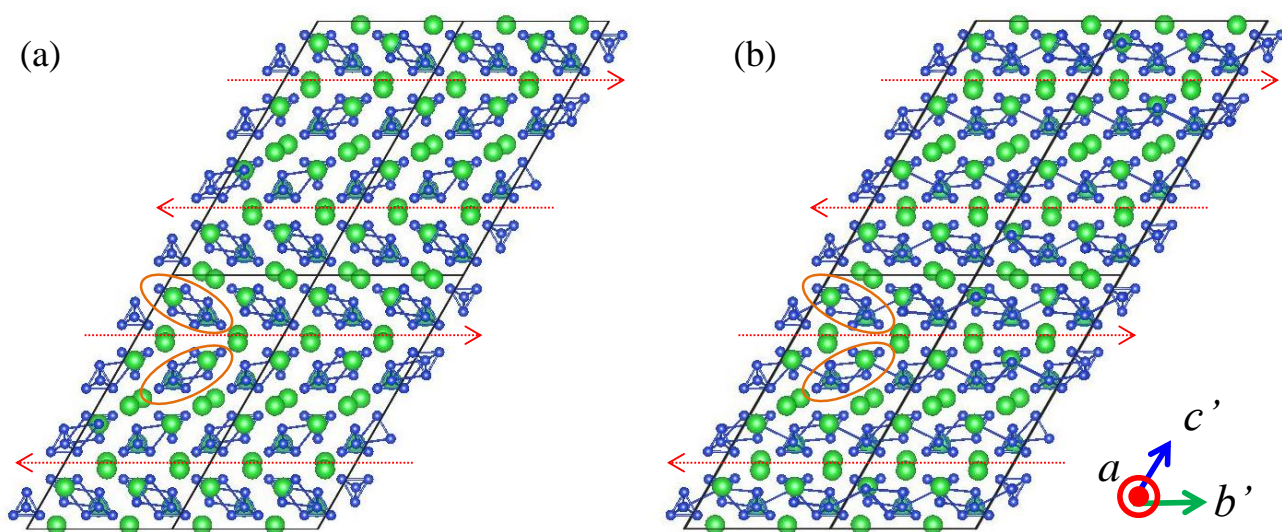


図 6.22 (a) 構造緩和前 (b) 構造緩和後 における Si-Si ボンド長分布(Type A), 4.005 Å 以下の Si-Si ボンドを示す

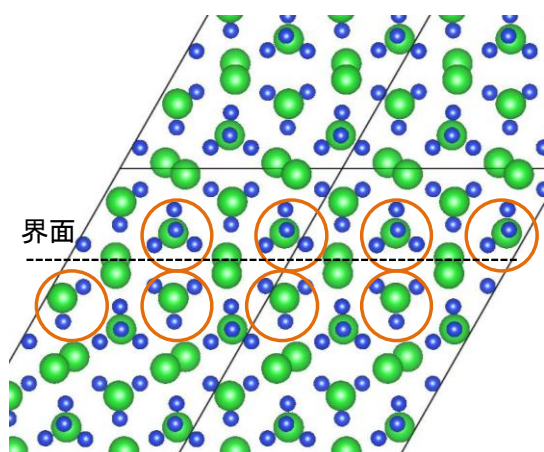


図 6.25 Type A 粒界近傍の Ba(II)

表 6.11 Type A 粒界近傍における Ba(II)隣接 Si 原子間距離

サイト位置	緩和前(Å)	緩和後(Å)	ボンド長歪(%)
Si(II)	3.38035	3.40388	0.696082
Si(II)	3.43908	3.59833	4.630599
Si(III)	3.36022	3.70945	10.39307
Si(III)	3.36022	3.4405	2.389129
Si(III)	3.41175	3.4178	0.177328
Si(III)	3.41175	3.44632	1.013263
Si(III)	3.45315	3.43767	-0.44829
Si(III)	3.63013	3.41567	-5.90778

いずれの場合にも構造緩和による Ba(I)-Si ボンド長歪は同程度であることから、界面近傍における Ba(I)原子位置の変位は粒界エネルギーの変化に大きく寄与してはいないことが推察される。このため、BaSi₂の結晶構造は Si 四面体と Ba(II)が *a* 軸に沿って並び、その間を Ba(I)が繋いでいると考えることができる。そのため、Ba(I)は特定の方向性を持つボンドを持たないと考えている。また、Type A の粒界エネルギーが Type B に比べて大きくなった原因は、界面垂直方向における Si 四面体ペアの組み合わせの他に、Ba(II)と Si のボンド長変化の幅が大きく、その分粒界エネルギーが大きくなったと考えている。最終的な粒界を構成する界面は、Type A、Type B 共に Ba(I)が担っていることは両者共通であった。Ba(I)原子のみが界面位置に存在している構造は第3章で観察された双晶粒界の界面構造と一貫性が取れており、本計算による結果が実際の構造に良く対応していることを示したといえる。

6.3 まとめ

本章では、VASP を用いた第一原理計算によって BaSi₂ の粒界エネルギーの計算を行った。計算は第5章の計算より、type 1(Ba(I)のみで表面が形成される), type 2-b(Ba(II), Si 四面体で表面が形成される)で構成される双晶界面に対して行った。本章より、下記のこと明らかとなった。本章では、type 1 で構成される粒界を Type A, type 2-b で構成される粒界を Type B と定義した。

- Type A の構造において、粒界面を境界とする2つの粒の原子座標が $a-b'$, $b'-c'$ 面鏡面かつ、 b' 軸方向に $1/2$ 周期ずれた界面構造において粒界エネルギーは最小の 206 mJ/m^2 となった。この構造において、粒界面とバルク部分における価電子密度の顕著な変化はなく、粒界面近傍とバルクにおいてバンドギャップの大きさに差異は見られなかった。また、粒界面近傍とバルク部分において各原子の PDOS の形状にも顕著な違いは見られなかった。このことから、粒界面近傍とバルク部分において電子状態に顕著な違いが無いといえる。
- Type B の構造において、粒界面を境界とする2つの粒の原子座標が $a-b'$, $b'-c'$ 面鏡面かつ、 b' 軸方向に $1/4$ 周期ずれた界面構造において粒界エネルギーは最小の 95 mJ/m^2 となった。Type B の粒界位置は構造緩和によって Ba(II), Si 四面体で構成される初期界面位置から1原子層ずれた Ba(I)のみが存在する界面に移動することが分かった。また、これらの構造緩和前後における粒界面近傍とバルク結晶内部において価電子密度分布、PDOS、バンドギャップの大きさに顕著な違いは見られなかった。このため、Ba-Si 原子間距離により示された界面近傍における Ba 原子位置の変化は、電子状態に大きな変化をもたらさないと考えられる。
- 上記結果より、Type A, Type B 共に構造緩和後の安定した状態では粒界は Ba(I)のみが存在する界面であることが分かる。界面垂直方向への Si 四面体の並びに注目すると、Type A では、界面を挟む2つの Si 四面体の並びがバルク結晶部分と異なっている。Type B 粒界においては、界面を挟む、界面垂直方向に並ぶ Si 四面体はバルク結晶部分と Si 四面体の並びが類似した構造となっている。界面を通じてバルク結晶部分に近い構造を持つ分、Type B の方が粒界エネルギーが小さくなったと考えられる。
- 構造緩和前後における、粒界近傍 Ba(I)-Si のボンド長歪は、Type A で $-5.6 \sim +17 \%$ 、Type B で $-4.8 \sim +20 \%$ であり、構造緩和による Ba(I)-Si ボンド長変化の幅はどちらの粒界構造においても同等であることが分かった。一方、粒界近傍 Ba(II)-Si のボンド長歪は、Type A で $-5.9 \sim +10 \%$ 、Type B で $-5.5 \sim +6.1 \%$ と、Type A の方が大きいことが分かった。いずれの場合にも構造緩和による

Ba(I)-Si ボンド長歪は同程度であることから、界面近傍における Ba(I)原子の変位は粒界エネルギーの変化に大きく寄与してはいないことが考えられる。このため、 $BaSi_2$ の結晶構造は Si 四面体と Ba(II)が a 軸に沿って並び、その間を Ba(I)が繋いでいると考えられる。

- 安定な界面構造が Ba(I)のみが界面に存在している構造であることは、TEM による観察と一貫性が取れており、本実験で得られた界面モデルが実験結果に対して妥当であることを示している。

第7章 結論

本論文では BaSi₂ エピタキシャル膜の粒界に着目し研究を行った。本論文で得られた結論を下記に纏める。

第3章 BaSi₂ エピタキシャル膜のドメイン粒界観察

- Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜に多く含まれている直線状の DB は(011)あるいは(0-11)に平行な結晶面で構成されていることが分かった。また、これらの粒界は 120° の回転角を有する双晶構造となっており、120° は2つのエピタキシャルドメインの回転角に対応している。そのため、これらの双晶粒界は2種類のエピタキシャルドメインで構成されていることが考えられる。また、この双晶でない場合の粒界は、2つのドメインの界面で無数の欠陥が生じていることが分かった。
- Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜の DB は膜裏面から表面にかけて真っ直ぐに走っていることが分かった。その粒界面は双晶構造となっているものだけでなく、正確な粒界面位置を見つけることが難しい構造も含まれている。また、いずれの構造においても、粒界中の一部にはっきりとした欠陥は観察されなかった。
- Si(001)上 BaSi₂ エピタキシャル膜において、DB は直線状、湾曲状の構造に関係なく多くの欠陥を含んでいることが観察された。これは、Si(001)上 BaSi₂ のエピタキシャルドメインが 90° の面内回転関係であるために、2つのドメインで粒界を構成した際に綺麗に整合することができないことに由来していると考えられる。
- Si(111), Si(001)上 BaSi₂ の DB を比較すると、欠陥を含まない粒界と欠陥を多く含む粒界が多数となっている点に対照的になっている。そのため、これらの粒界構造の違いが第4章で評価された粒界特性の起源となっていることが考えられる。

第4章 BaSi₂ エピタキシャル膜の結晶粒界評価

- Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜における結晶粒界では、KFM 法より、平均して約 30 meV の障壁高さを有する下に凸のバンドベンディングが起きていることが分かった。*n* 型半導体の undoped BaSi₂ に対して、このようなバンド構造では少数キャリアである正孔を粒界から排除するため、正孔を捕獲し難い特性であると考えられる。一方、Si(001)上 BaSi₂ エピタキシャル膜

における結晶粒界では、KFM 法より、平均して約 30 meV と約 60 meV の障壁高さを有する 2 種類の粒界が存在していることが分かった。いずれの粒界においても、粒界において上に凸のバンドベンディングが起きていることが分かった。 n 型半導体の undoped BaSi₂ に対して、このようなバンド構造では粒界に正孔が溜まることにより、少数キャリアである正孔が粒界に捕獲されることが予想される。Si(111)上と Si(001)上 BaSi₂ の少数キャリア拡散長はそれぞれ 9.4 μm 、1.5 μm であり、両者で顕著な差があることが分かっている。この拡散長の大きさの違いは、KFM 測定で明らかとなった粒界特性の違いによる影響が含まれていると考えられる。

- EBIC 測定から、Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜の結晶粒界で顕著な再結合が起きていないことが表面方向からの観察で明らかとなった。また、EBSD 測定からは基板から膜表面に向けて 2 種類の、エピタキシャルドメインで構成される DB が走っていることが分かった。これら粒界に対して垂直方向(膜面内方向)に対してラインスキャンを行ったところ、DB での少数キャリア再結合は顕著には起こらないことが分かった。これらの結果は、KFM 測定によって示された、粒界で少数キャリアの正孔が再結合し難い特性と合致する。そのため、Si(111)上 BaSi₂ エピタキシャル膜の結晶粒界では少数キャリアの再結合が起き難いといえる。

第5章 BaSi₂ の表面エネルギー

- type 1 の表面エネルギーは 648 mJ/m^2 であることが分かった。対して type 2 では表面の Si 四面体の一部を切り取るかによって 2 つの構造に分類できる。Si を切り取る場合の type 2-a では 3.87 J/m^2 、Si 四面体を維持する場合の type 2-b では 837 mJ/m^2 と、エネルギー値に大きな差が出た。これは、type 2-b の Si 四面体を維持する方が表面近傍に存在する原子が安定化し、Si 四面体の一部が欠けている type 2-a では表面再構成の影響が最表面から数原子層内側に入った結晶構造の安定性にも影響を及ぼしているためと考えられる。
- type 1, type 2-b の表面エネルギーに顕著な違いが見られなかった理由としては、いずれも表面近傍の原子が安定化しており type 2-a のような再構成が起きていないためであると考えている。

第6章 Si(111)上 BaSi₂ ドメイン粒界の第一原理計算

- Type A の構造において、粒界面を境界とする 2 つの粒の原子座標が a - b' 、 b' - c' 面鏡面かつ、 b' 軸方向に 1/2 周期ずれた界面構造において粒界エネルギーは最小の 206 mJ/m^2 となった。この構造において、粒界面とバルク部分における価電子密度の顕著な変化はなく、粒界面近傍とバルクにおいてバンドギャップの大きさに差異は見られなかった。また、粒界面近傍とバルク

部分において各原子の PDOS の形状にも顕著な違いは見られなかった。このことから、粒界近傍とバルク部分において電子状態に顕著な違いが無く、粒界が不活性であるといえる。

- Type B の構造において、粒界面を境界とする 2 つの粒の原子座標が a - b' , b' - c' 面鏡面かつ、 b' 軸方向に $1/4$ 周期ずれた界面構造において粒界エネルギーは最小の 95 mJ/m^2 となった。Type B の粒界位置は構造緩和によって Ba(II), Si 四面体で構成される初期界面位置から 1 原子層ずれた Ba(I) のみが存在する界面に移動することが分かった。また、これらの構造緩和前後における粒界界面近傍とバルク結晶内部において価電子密度分布、PDOS、バンドギャップの大きさに顕著な違いは見られなかった。このため、Ba-Si 原子間距離により示された界面近傍における Ba 原子位置の変化は、電子状態に大きな変化をもたらさないと考えられる。
- 上記結果より、Type A, Type B 共に構造緩和後の安定した状態では粒界は Ba(I) のみが存在する界面であることが分かる。界面垂直方向への Si 四面体の並びに注目すると、Type A では、界面を挟む 2 つの Si 四面体の並びがバルク結晶部分と異なっている。Type B 粒界においては、界面を挟む、界面垂直方向に並ぶ Si 四面体はバルク結晶部分と Si 四面体の並びが類似した構造となっている。界面を通じてバルク結晶部分に近い構造を持つ分、Type B の方が粒界エネルギーが小さくなったと考えられる。
- 構造緩和前後における、粒界近傍 Ba(I)-Si のボンド長歪は、Type A で $-5.6 \sim +17 \%$ 、Type B で $-4.8 \sim +20 \%$ であり、構造緩和による Ba(I)-Si ボンド長変化の幅はどちらの粒界構造においても同等であることが分かった。一方、粒界近傍 Ba(II)-Si のボンド長歪は、Type A で $-5.9 \sim +10 \%$ 、Type B で $-5.5 \sim +6.1 \%$ と、Type A の方が大きいことが分かった。いずれの場合にも構造緩和による Ba(I)-Si ボンド長歪は同程度であることから、界面近傍における Ba(I) 原子の変位は粒界エネルギーの変化に大きく寄与してはいないことが考えられる。このため、BaSi₂ の結晶構造は Si 四面体と Ba(II) が a 軸に沿って並び、その間を Ba(I) が繋いでいると考えられる。
- 安定な界面構造が Ba(I) のみが界面に存在している構造は、TEM による観察像と対応しており、また、粒界が不活性であることは、第 4 章の結果と一貫性が取れている。そのため、本実験で得られた界面モデルが実験結果に対して妥当であるといえる。

以上を踏まえ、BaSi₂ は薄膜太陽電池の新材料として、大きなポテンシャルを持つ材料であるといえる。

付録 A

*第一原理計算による斜方晶 BaSi_2 完全結晶系の構築

2.2 節で触れたように BaSi_2 は室温において斜方晶構造を有しており、図 A-1 に示すようにユニットセルの中には Ba 原子 8 個と Si 原子が 16 個含まれている。各原子はさらに Ba(I), Ba(II), Si(I), Si(II), Si(III) サイトに区分される。第 5, 6 章で表面系、界面系の計算を行うに当たり、密度汎関数理論に則り BaSi_2 の第一原理計算を行うために、完全結晶における k 点メッシュ密度、基底ベクトルのカットオフエネルギー、構造緩和後の原子座標を得る必要がある。図 A-2 は k 点メッシュ密度を変化させた際の系全体のエネルギーの変化を示している。4×4×4 はメッシュ密度としては十分ではないことが分かる。そのほかの k 点メッシュはいずれも -122 eV となっており k 点メッシュとしては十分であると考えられる。斜方晶 BaSi_2 の格子定数は 3 つとも異なっているため、それぞれの長さに合わせて k 点を選択する必要がある。これより、完全結晶系においては k 点として 6×8×4 を選択した。ユニットセルサイズを大きくした表面・界面スラブにおいては、Monkhorst-Pack の方法に則り、 k 点メッシュ密度を変更して計算を行った(第 5, 6 章参照)¹⁰⁴⁾。次に、この k 点メッシュを固定し、カットオフエネルギーを変化させて計算を行った。図 A-3 より系のエネルギーが -122 eV 前後で飽和しており、その閾値として 360 eV を本研究の計算におけるカットオフエネルギーとして使用した。最後に、上記条件において BaSi_2 のユニットセルの構造緩和を行った。構造緩和前後における基本併進ベクトルと原子の相対座標を表 A-1, A-2 に示す。以上の結果を踏まえ、第 5, 6 章では上記の計算条件、構造緩和後の原子座標を基に計算・評価を行った。

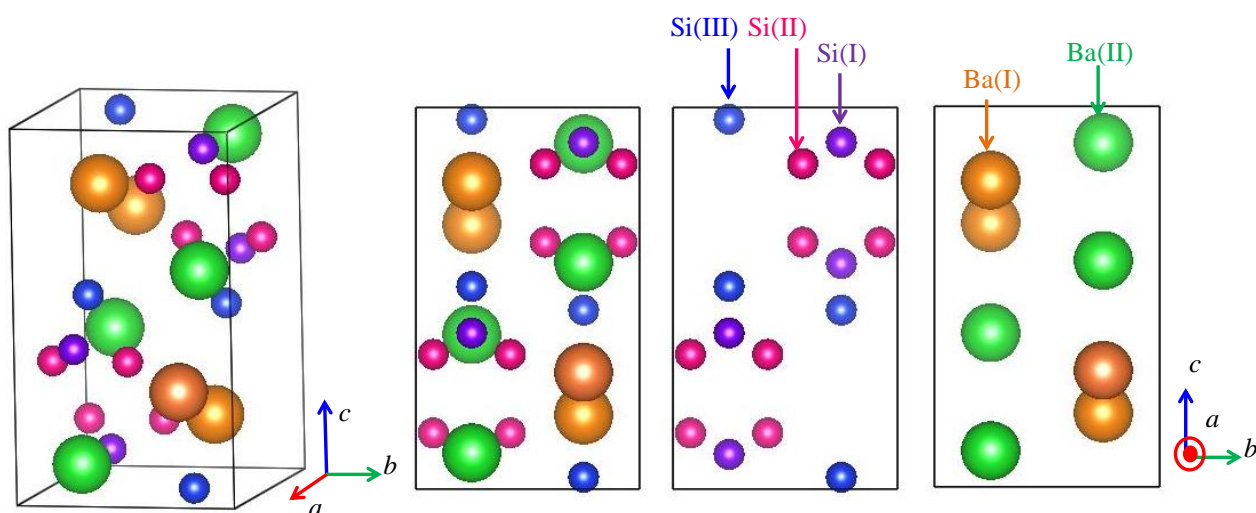


図 A-1 斜方晶 BaSi_2 結晶中における Ba, Si サイト

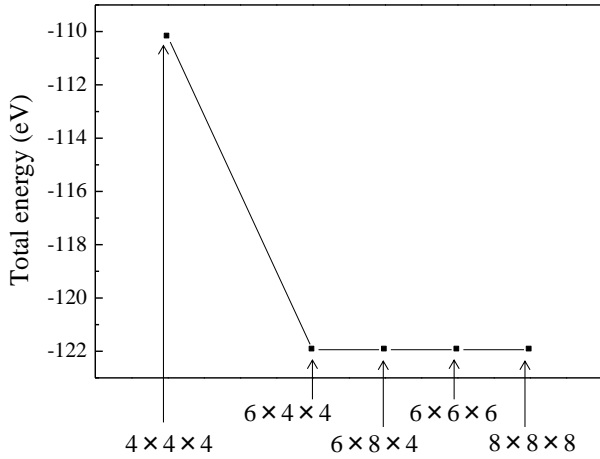


図 A-2 k 点メッシュと斜方晶 BaSi_2 ユニットセルのエネルギー

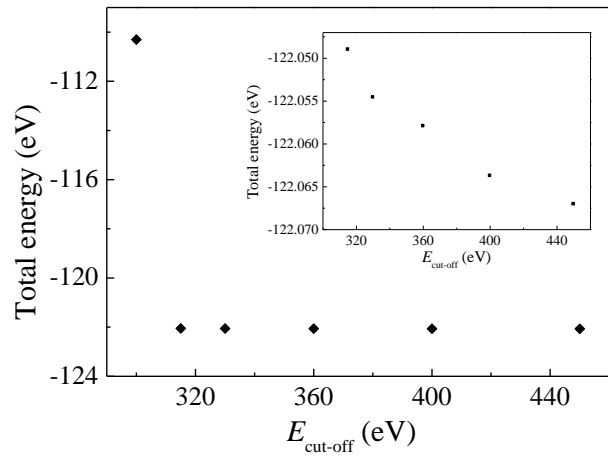


図 A-3 カットオフエネルギーと斜方晶 BaSi_2 ユニットセルのエネルギー

表 A-1 構造緩和前における BaSi_2 原子座標

a (Å)	8.92	0	0
b (Å)	0	6.80	0
c (Å)	0	0	11.58

表 A-2 構造緩和後における BaSi_2 原子座標

a (Å)	8.77	0	0
b (Å)	0	6.60	0
c (Å)	0	0	11.28

	x	y	z
Ba	0.014	0.25	0.694
	0.839	0.25	0.095
	0.986	0.75	0.306
	0.161	0.75	0.905
	0.514	0.25	0.806
	0.486	0.75	0.194
	0.339	0.25	0.405
	0.661	0.75	0.595
Si	0.424	0.25	0.091
	0.205	0.25	0.969
	0.196	0.078	0.147
	0.576	0.75	0.909
	0.795	0.75	0.031
	0.804	0.922	0.853
	0.924	0.25	0.409
	0.076	0.75	0.591
	0.705	0.25	0.531
	0.295	0.75	0.469
	0.696	0.422	0.353
	0.804	0.578	0.853
	0.304	0.922	0.647
	0.304	0.578	0.647
	0.196	0.422	0.147
	0.696	0.078	0.353

	x	y	z
Ba	0.016592	0.25	0.690113
	0.839779	0.25	0.093611
	0.983408	0.75	0.309887
	0.160221	0.75	0.906389
	0.516592	0.25	0.809887
	0.483408	0.75	0.190113
	0.339779	0.25	0.406389
	0.660221	0.75	0.593611
Si	0.417585	0.25	0.092984
	0.195027	0.25	0.964571
	0.191289	0.069799	0.147443
	0.582415	0.75	0.907016
	0.804973	0.75	0.035429
	0.808711	0.930201	0.852557
	0.917585	0.25	0.407016
	0.082415	0.75	0.592984
	0.695027	0.25	0.535429
	0.304973	0.75	0.464571
	0.691289	0.430201	0.352557
	0.808711	0.569799	0.852557
	0.308711	0.930201	0.647443
	0.308711	0.569799	0.647443
	0.191289	0.430201	0.147443
	0.691289	0.069799	0.352557

付録 B

*界面スーパーセルの原子座標・基本併進ベクトル

Slab I, Slab II はそれぞれ図 6.1, 6.2 に対応している。原子座標は相対座標を示した。

表 B-1 構造緩和前における Type A 粒界(第 6 章, 構造 E)原子座標(Ba 32, Si 64)と基本併進ベクトル

a (Å)	8.77139	0	0
b (Å)	0	13.06853	0
c (Å)	0	13.06853	22.79488

Ba (Slab I)				Ba (Slab II)			
	x	y	z		x	y	z
	0.016592	0.185072	-0.23503		-0.01659	0.220378	0.485028
	0.839779	-0.40823	-0.0859		-0.83978	-0.07467	0.335903
	0.483408	-0.31493	-0.23503		-0.48341	-0.27962	0.485028
	0.339779	-0.09713	-0.1641		-0.33978	0.080037	0.414097
	0.016592	0.190434	0.014972		-0.98341	0.284984	0.264972
	0.839779	-0.40287	0.164097		-0.16022	0.580037	0.414097
	0.983408	-0.19043	-0.01497		-0.51659	0.784984	0.264972
	0.160221	0.402869	-0.1641		-0.66022	0.425325	0.335903
	0.516592	0.309566	-0.01497		-0.01659	-0.28498	-0.26497
	0.483408	-0.30957	0.014972		-0.83978	-0.58004	-0.4141
	0.339779	-0.09177	0.085903		-0.48341	-0.78498	-0.26497
	0.660221	0.091769	-0.0859		-0.33978	-0.42533	-0.3359
	0.983408	-0.18507	0.235028		-0.98341	-0.22038	-0.48503
	0.160221	0.408231	0.085903		-0.16022	0.074675	-0.3359
	0.516592	0.314928	0.235028		-0.51659	0.279622	-0.48503
	0.660221	0.097131	0.164097		-0.66022	-0.08004	-0.4141

Si (Slab I)				Si (Slab II)			
	x	y	z		x	y	z
	0.417585	-0.40885	-0.08575		-0.41758	-0.07499	0.335746
	0.191289	-0.35372	-0.05431		-0.19129	0.043019	0.30431
	0.804973	-0.46878	-0.19636		-0.80497	-0.35613	0.446357
	0.917585	-0.09651	-0.16425		-0.91758	0.080347	0.414254
	0.695027	0.031218	-0.19636		-0.69503	0.143865	0.446357
	0.691289	-0.15164	-0.19569		-0.69129	-0.03766	0.44569
	0.191289	-0.35565	-0.14441		-0.19129	-0.13911	0.394411
	0.691289	-0.14971	-0.10559		-0.69129	0.144477	0.355589
	0.417585	-0.40349	0.164254		-0.19503	0.861497	0.303643
	0.195027	0.46342	-0.05364		-0.58242	0.580347	0.414254
	0.191289	-0.34836	0.19569		-0.80871	0.462343	0.44569
	0.582415	0.403493	-0.16425		-0.08242	0.425015	0.335746
	0.804973	-0.46342	0.053643		-0.30497	0.361497	0.303643
	0.808711	0.348361	-0.19569		-0.80871	0.644477	0.355589
	0.917585	-0.09115	0.085746		-0.30871	0.360885	0.394411
	0.082415	0.091145	-0.08575		-0.30871	0.543019	0.30431
	0.695027	0.03658	0.053643		-0.41758	-0.58035	-0.41425
	0.304973	-0.03658	-0.05364		-0.19129	-0.46234	-0.44569
	0.691289	-0.14628	0.05431		-0.80497	-0.8615	-0.30364
	0.808711	0.350293	-0.10559		-0.91758	-0.42501	-0.33575
	0.308711	0.144345	-0.14441		-0.69503	-0.3615	-0.30364
	0.308711	0.146278	-0.05431		-0.69129	-0.54302	-0.30431
	0.191289	-0.35029	0.105589		-0.19129	-0.64448	-0.35559
	0.691289	-0.14435	0.144411		-0.69129	-0.36089	-0.39441
	0.195027	0.468782	0.196357		-0.19503	0.356135	-0.44636
	0.582415	0.408855	0.085746		-0.58242	0.074985	-0.33575
	0.808711	0.353722	0.05431		-0.80871	-0.04302	-0.30431
	0.082415	0.096507	0.164254		-0.08242	-0.08035	-0.41425
	0.304973	-0.03122	0.196357		-0.30497	-0.14387	-0.44636
	0.808711	0.355655	0.144411		-0.80871	0.139115	-0.39441
	0.308711	0.149707	0.105589		-0.30871	-0.14448	-0.35559
	0.308711	0.151639	0.19569		-0.30871	0.037657	-0.44569

表 B-2 構造緩和後における Type A 粒界(第 6 章,構造 E)原子座標(Ba 32, Si 64)と基本併進ベクトル

a (Å)	8.78097	0	0
b (Å)	0	13.20000	0
c (Å)	0	13.20000	22.70709

Ba (Slab I)				Ba (Slab II)					
		x	y	z			x	y	z
		0.005669	0.20918	0.771146			0.986885	0.217455	0.487462
		0.840457	0.585699	0.913531			0.160937	0.926073	0.334027
		0.494331	0.70918	0.771146			0.513115	0.717455	0.487462
		0.339063	0.905873	0.834027			0.659543	0.087239	0.413531
		0.013115	0.19238	0.012538			0.005669	0.248527	0.271146
		0.839063	0.594127	0.165973			0.840457	0.587239	0.413531
		0.986885	0.80762	0.987462			0.494331	0.748527	0.271146
		0.160937	0.405873	0.834027			0.339063	0.426073	0.334027
		0.513115	0.30762	0.987462			0.994331	0.751473	0.728854
		0.486885	0.69238	0.012538			0.159543	0.412761	0.586469
		0.340457	0.914301	0.086469			0.505669	0.251473	0.728854
		0.659543	0.085699	0.913531			0.660937	0.573927	0.665973
		0.994331	0.79082	0.228854			0.013115	0.782545	0.512538
		0.159543	0.414301	0.086469			0.839063	0.073927	0.665973
		0.505669	0.29082	0.228854			0.486885	0.282545	0.512538
		0.660937	0.094127	0.165973			0.340457	0.912761	0.586469

Si (Slab I)				Si (Slab II)					
		x	y	z			x	y	z
		0.413617	0.590339	0.916558			0.556815	0.91033	0.33922
		0.185268	0.646803	0.945795			0.758279	0.049978	0.300253
		0.786584	0.525925	0.802251			0.194369	0.64112	0.447329
		0.943185	0.911229	0.83922			0.086383	0.076545	0.416558
		0.713416	0.025925	0.802251			0.305631	0.14112	0.447329
		0.741721	0.849516	0.800253			0.314732	0.961606	0.445795
		0.190294	0.644795	0.855801			0.793962	0.871203	0.392006
		0.706038	0.844785	0.892006			0.309706	0.143603	0.355801
		0.443185	0.588771	0.16078			0.786584	0.869573	0.302251
		0.194369	0.464222	0.947329			0.413617	0.576545	0.416558
		0.241721	0.650484	0.199747			0.185268	0.461606	0.445795
		0.556815	0.411229	0.83922			0.943185	0.41033	0.33922
		0.805631	0.535778	0.052671			0.713416	0.369573	0.302251
		0.758279	0.349516	0.800253			0.190294	0.643603	0.355801
		0.913617	0.909661	0.083442			0.706038	0.371203	0.392006
		0.086383	0.090339	0.916558			0.741721	0.549978	0.300253
		0.694369	0.035778	0.052671			0.586383	0.423455	0.583442
		0.305631	0.964222	0.947329			0.814732	0.538394	0.554205
		0.685268	0.853197	0.054205			0.213416	0.130427	0.697749
		0.793962	0.344785	0.892006			0.056815	0.58967	0.66078
		0.309706	0.144795	0.855801			0.286584	0.630427	0.697749
		0.314732	0.146803	0.945795			0.258279	0.450022	0.699747
		0.206038	0.655215	0.107994			0.809706	0.356397	0.644199
		0.690294	0.855205	0.144199			0.293962	0.628797	0.607994
		0.213416	0.474075	0.197749			0.805631	0.35888	0.552671
		0.586383	0.409661	0.083442			0.443185	0.08967	0.66078
		0.814732	0.353197	0.054205			0.241721	0.950022	0.699747
		0.056815	0.088771	0.16078			0.913617	0.923455	0.583442
		0.286584	0.974075	0.197749			0.694369	0.85888	0.552671
		0.809706	0.355205	0.144199			0.206038	0.128797	0.607994
		0.293962	0.155215	0.107994			0.690294	0.856397	0.644199
		0.258279	0.150484	0.199747			0.685268	0.038394	0.554205

表 B-3 構造緩和前における Type B 粒界(第 6 章,構造 B')原子座標(Ba 48, Si 96)と基本併進ベクトル

a (Å)	8.77139	0	0
b (Å)	0	13.06853	0
c (Å)	0	6.53426	34.19233

Ba (Slab I)				Ba (Slab II)			
x	y	z		x	y	z	
0.016592	0.028387	-0.15669		-0.01659	0.210396	0.490019	
0.839779	-0.4655	-0.05727		-0.83978	-0.18407	0.390602	
0.983408	-0.37244	-0.17665		-0.48341	-0.2896	0.490019	
0.516592	0.127556	-0.17665		-0.33978	0.022768	0.442731	
0.483408	-0.47161	-0.15669		-0.01659	0.549091	0.323352	
0.339779	-0.20653	-0.1094		-0.98341	0.128299	0.343315	
0.660221	-0.13753	-0.22394		-0.16022	0.522768	0.442731	
0.016592	0.200415	0.009981		-0.51659	0.628299	0.343315	
0.839779	-0.29347	0.109398		-0.48341	0.049091	0.323352	
0.983408	-0.20042	-0.00998		-0.33978	0.361463	0.276065	
0.160221	0.293471	-0.1094		-0.66022	0.315927	0.390602	
0.516592	0.299585	-0.00998		-0.16022	0.861463	0.276065	
0.483408	-0.29958	0.009981		-0.01659	-0.1283	-0.34331	
0.339779	-0.0345	0.057269		-0.83978	-0.52277	-0.44273	
0.660221	0.0345	-0.05727		-0.98341	-0.54909	-0.32335	
0.016592	0.372444	0.176648		-0.51659	-0.04909	-0.32335	
0.983408	-0.02839	0.156685		-0.48341	-0.6283	-0.34331	
0.160221	0.4655	0.057269		-0.33978	-0.31593	-0.3906	
0.516592	0.471613	0.156685		-0.66022	-0.36146	-0.27606	
0.483408	-0.12756	0.176648		-0.98341	-0.2104	-0.49002	
0.339779	0.137528	0.223935		-0.16022	0.184073	-0.3906	
0.660221	0.206529	0.109398		-0.51659	0.289604	-0.49002	
0.160221	0.637528	0.223935		-0.66022	-0.02277	-0.44273	
0.839779	-0.63753	-0.22394		-0.83978	-0.86146	-0.27606	

Si (Slab I)						
x	y	z	x	y	z	
0.417585	-0.46602	-0.05716	0.808711	0.2799	-0.07039	
0.195027	0.25563	-0.20243	0.308711	0.048071	-0.09627	
0.191289	-0.38993	-0.03621	0.308711	0.110071	-0.03621	
0.804973	-0.59969	-0.1309	0.191289	-0.2799	0.070393	
0.917585	-0.20601	-0.1095	0.691289	-0.04807	0.096274	
0.082415	-0.13805	-0.22383	0.195027	0.599687	0.130905	
0.695027	-0.09969	-0.1309	0.582415	0.466019	0.057164	
0.304973	-0.24437	-0.20243	0.804973	-0.25563	0.202428	
0.691289	-0.2821	-0.13046	0.808711	0.389929	0.036207	
0.308711	-0.12396	-0.26294	0.917585	0.138047	0.223831	
0.308711	-0.06196	-0.20287	0.082415	0.20601	0.109503	
0.191289	-0.45193	-0.09627	0.695027	0.24437	0.202428	
0.691289	-0.2201	-0.07039	0.304973	0.099687	0.130905	
0.417585	-0.29399	0.109503	0.691289	0.061958	0.202874	
0.195027	0.427658	-0.03576	0.808711	0.451929	0.096274	
0.191289	-0.2179	0.13046	0.308711	0.2201	0.070393	
0.582415	0.29399	-0.1095	0.308711	0.282099	0.13046	
0.804973	-0.42766	0.035762	0.691289	0.123957	0.262941	
0.808711	0.217901	-0.13046	0.582415	0.638047	0.223831	
0.917585	-0.03398	0.057164	0.808711	0.561958	0.202874	
0.082415	0.033981	-0.05716	0.808711	0.623957	0.262941	
0.695027	0.072342	0.035762	0.417585	-0.63805	-0.22383	
0.304973	-0.07234	-0.03576	0.191289	-0.56196	-0.20287	
0.691289	-0.11007	0.036207	0.191289	-0.62396	-0.26294	

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	Si (Slab II)	-0.41758	-0.18449	0.390497		-0.41758	-0.52318
-0.19129		-0.08744	0.36954		-0.19503	0.053202	-0.29757
-0.80497		-0.3919	0.464238		-0.19129	-0.42614	-0.46379
-0.91758		0.023183	0.442836		-0.80497	-0.73059	-0.3691
-0.69503		0.108103	0.464238		-0.91758	-0.31551	-0.3905
-0.69129		-0.07386	0.463793		-0.08242	-0.36188	-0.27617
-0.19129		-0.20951	0.429607		-0.69503	-0.23059	-0.3691
-0.69129		0.048203	0.403726		-0.30497	-0.4468	-0.29757
-0.19503		0.730592	0.369095		-0.69129	-0.41256	-0.36954
-0.58242		0.523183	0.442836		-0.30871	-0.3869	-0.23706
-0.80497		-0.0532	0.297572		-0.30871	-0.26483	-0.29713
-0.80871		0.426136	0.463793		-0.19129	-0.5482	-0.40373
-0.91758		0.361878	0.276169		-0.69129	-0.29049	-0.42961
-0.08242		0.315512	0.390497		-0.19503	0.391897	-0.46424
-0.69503		0.446798	0.297572		-0.58242	0.184488	-0.3905
-0.30497		0.230592	0.369095		-0.80871	0.087441	-0.36954
-0.69129		0.264831	0.297126		-0.08242	-0.02318	-0.44284
-0.80871		0.548203	0.403726		-0.30497	-0.1081	-0.46424
-0.30871		0.290492	0.429607		-0.80871	0.209508	-0.42961
-0.30871		0.412559	0.36954		-0.30871	-0.0482	-0.40373
-0.69129	0.386898	0.237059		-0.30871	0.073864	-0.46379	
-0.58242	0.861878	0.276169		-0.41758	-0.86188	-0.27617	
-0.80871	0.764831	0.297126		-0.19129	-0.76483	-0.29713	
-0.80871	0.886898	0.237059		-0.19129	-0.8869	-0.23706	

表 B-4 構造緩和後における Type B 粒界(第 6 章,構造 B)原子座標(Ba 48, Si 96)と基本併進ベクトル

<i>a</i> (Å)	8.76144	0	0
<i>b</i> (Å)	0	13.04839	0.03036
<i>c</i> (Å)	0	6.60536	34.42830

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	Ba (Slab I)	0.017018	0.03027		0.8442	Ba (Slab I)	0.980259
0.837968		0.534921	0.943084	0.162137	0.81772		0.390097
0.980428		0.625893	0.824753	0.519741	0.713338		0.490383
0.519572		0.125893	0.824753	0.658695	0.022309		0.443417
0.482982		0.53027	0.8442	0.998426	0.537831		0.332623
0.336317		0.794151	0.890712	0.001501	0.132916		0.33371
0.656205		0.864977	0.777104	0.841305	0.522309		0.443417
0.018046		0.200115	0.010095	0.498499	0.632916		0.33371
0.836317		0.705849	0.109288	0.501574	0.037831		0.332623
0.981954		0.799885	0.989905	0.662051	0.37639		0.275929
0.163683		0.294151	0.890712	0.337863	0.31772		0.390097
0.518046		0.299885	0.989905	0.837949	0.87639		0.275929
0.481954		0.700115	0.010095	0.998499	0.867084		0.66629
0.337968		0.965079	0.056916	0.158695	0.477691		0.556583
0.662032		0.034921	0.943084	0.001574	0.462169		0.667377
0.019572		0.374107	0.175247	0.498426	0.962169		0.667377
0.982982		0.96973	0.1558	0.501501	0.367084		0.66629
0.162032		0.465079	0.056916	0.662137	0.68228		0.609903
0.517018		0.46973	0.1558	0.337949	0.62361		0.724071
0.480428		0.874107	0.175247	0.019741	0.786662		0.509617
0.343795	0.135023	0.222896	0.837863	0.18228	0.609903		
0.663683	0.205849	0.109288	0.480259	0.286662	0.509617		
0.156205	0.635023	0.222896	0.341305	0.977691	0.556583		
0.843795	0.364977	0.777104	0.162051	0.12361	0.724071		

Si (Slab I)	x	y	z	x	y	z
	0.416786	0.535016	0.943182	0.811797	0.280437	0.929906
	0.203263	0.256341	0.799204	0.309646	0.047608	0.904323
	0.189421	0.610121	0.963862	0.310579	0.110121	0.963862
	0.804884	0.401484	0.869845	0.188203	0.719563	0.070094
	0.916367	0.794213	0.891456	0.690354	0.952392	0.095677
	0.070319	0.863154	0.780735	0.195116	0.598516	0.130155
	0.695116	0.901484	0.869845	0.583214	0.464984	0.056818
	0.296737	0.756341	0.799204	0.796737	0.743659	0.200796
	0.690211	0.719243	0.870052	0.810579	0.389879	0.036138
	0.280895	0.869697	0.737965	0.929681	0.136846	0.219265
	0.305382	0.940256	0.79596	0.083633	0.205787	0.108544
	0.190354	0.547608	0.904323	0.703263	0.243659	0.200796
	0.688203	0.780437	0.929906	0.304884	0.098516	0.130155
	0.416367	0.705787	0.108544	0.694618	0.059744	0.20404
	0.194816	0.427331	0.964581	0.809646	0.452392	0.095677
	0.190211	0.780757	0.129948	0.311797	0.219563	0.070094
	0.583633	0.294213	0.891456	0.309789	0.280757	0.129948
	0.805184	0.572669	0.035419	0.719105	0.130303	0.262035
	0.809789	0.219243	0.870052	0.570319	0.636846	0.219265
0.916786	0.964984	0.056818	0.805382	0.559744	0.20404	
0.083214	0.035016	0.943182	0.780895	0.630303	0.262035	
0.694816	0.072669	0.035419	0.429681	0.363154	0.780735	
0.305184	0.927331	0.964581	0.194618	0.440256	0.79596	
0.689421	0.889879	0.036138	0.219105	0.369697	0.737965	

Si (Slab II)	x	y	z	x	y	z
	0.586289	0.80559	0.39131	0.572079	0.478597	0.554296
	0.808448	0.910984	0.370451	0.807525	0.051018	0.704156
	0.202614	0.608198	0.465111	0.805675	0.572453	0.537688
	0.072079	0.021403	0.445704	0.188565	0.27069	0.631122
	0.297386	0.108198	0.465111	0.086289	0.69441	0.60869
	0.305675	0.927547	0.462312	0.913677	0.63616	0.725199
	0.813201	0.787531	0.429656	0.311435	0.77069	0.631122
	0.286949	0.056459	0.403985	0.692475	0.551018	0.704156
	0.811435	0.72931	0.368878	0.308448	0.589016	0.629549
	0.427921	0.521403	0.445704	0.686702	0.613042	0.763545
	0.192475	0.948982	0.295844	0.687631	0.734164	0.702869
	0.194325	0.427547	0.462312	0.786949	0.443541	0.596015
	0.086323	0.36384	0.274801	0.313201	0.712469	0.570344
	0.913711	0.30559	0.39131	0.797386	0.391802	0.534889
	0.307525	0.448982	0.295844	0.413711	0.19441	0.60869
	0.688565	0.22931	0.368878	0.191552	0.089016	0.629549
	0.312369	0.265836	0.297131	0.927921	0.978597	0.554296
	0.213051	0.556459	0.403985	0.702614	0.891802	0.534889
	0.686799	0.287531	0.429656	0.186799	0.212469	0.570344
	0.691552	0.410984	0.370451	0.713051	0.943541	0.596015
	0.313298	0.386958	0.236455	0.694325	0.072453	0.537688
	0.413677	0.86384	0.274801	0.586323	0.13616	0.725199
	0.187631	0.765836	0.297131	0.812369	0.234164	0.702869
0.186702	0.886958	0.236455	0.813298	0.113042	0.763545	

付録 C

*界面スラブ構成時の鏡面对称性

第6章では様々な界面構成を有する双晶粒界を形成するために、鏡面对称な座標系を用いた。第6章で用いた対称性は図 C-1 の3種類を組み合わせることで界面スラブの形成を行った。図 C-1 の黄色面を境界として原子座標が鏡面对称となる。第6章で取り扱う双晶界面は、図 C-1(a)の対称性により形成した。また、図 C-1(a)の界面で区切られる上下いずれかの結晶に含まれる原子座標に対して、図 C-1(b), (c)の鏡面对称操作を行うことによって異なる界面モデルの形成を行った。

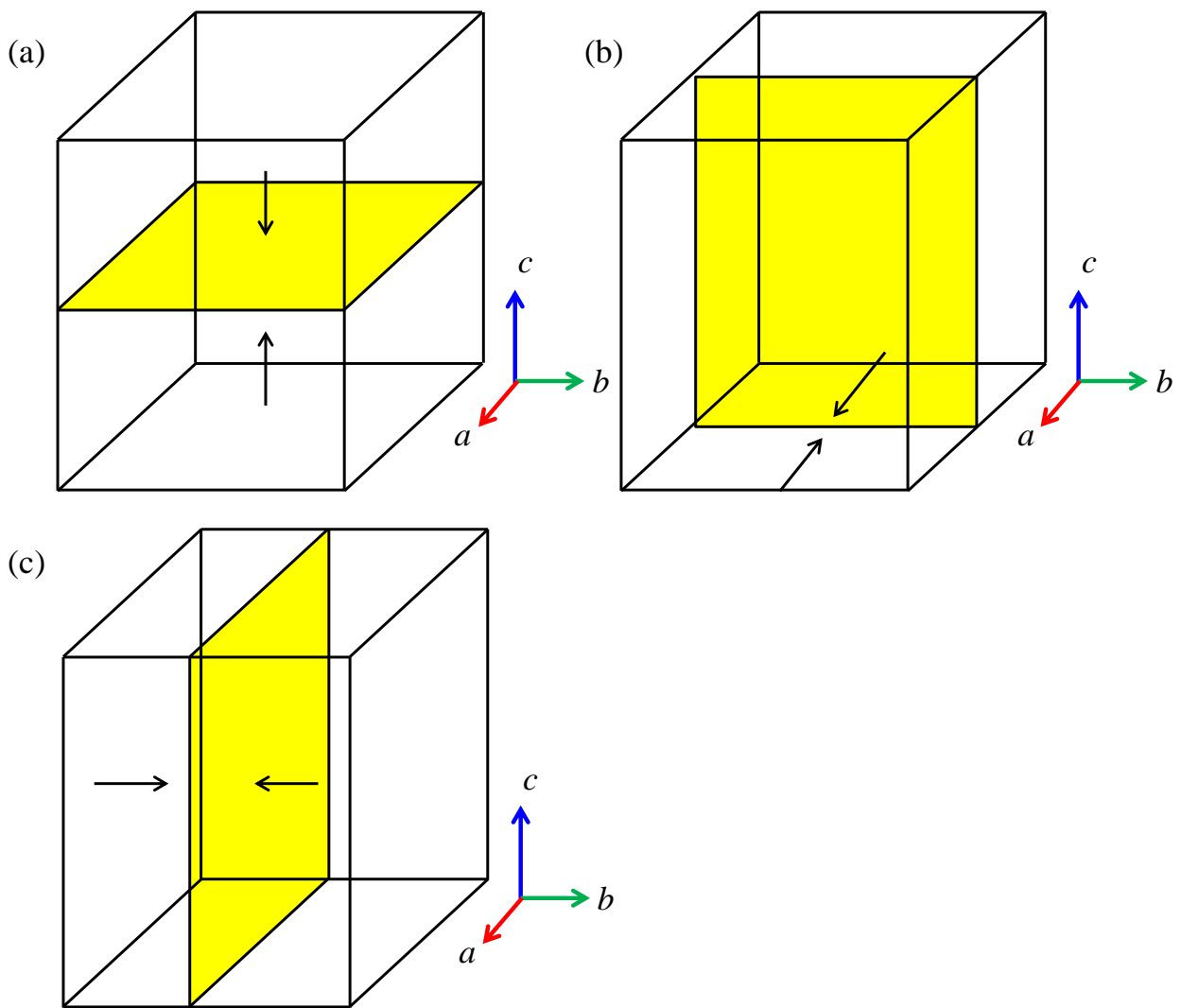


図 C-1 (a) a - b 面鏡面, (b) b - c 面鏡面, (c) c - a 面鏡面モデル

参考文献

1. T. Daud, K. M. Koliwad, and F. G. Allen, *Applied Physics Letters* **33** (1978) 1009.
2. T. Kieliba, S. Riepe, and W. Warta, *Journal of Applied Physics* **100** (2006) 063706.
3. B. M. Kayes, H. A. Atwater, and N. S. Lewis, *Journal of Applied Physics* **97** (2005) 114302.
4. K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, T. Yamaguchi, Y. Ichihashi, T. Mishima, N. Matsubara, T. Yamanishi, T. Takahama, M. Taguchi, E. Maruyama, and S. Okamoto, *IEEE Journal of Photovoltaics* **4** (2014) 1433.
5. O. Schultz, S. W. Glunz, and G. P. Willeke, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **12** (2004) 553.
6. I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **16** (2008) 235.
7. First solar press release, August 5, 2014.
8. D. G. Brandon, *Acta Metallurgica* **14** (1966) 1479.
9. Z.-J. Wang, S. Tsurekawa, K. Ikeda, T. Sekiguchi, and T. Watanabe, *Interface Science* **7** (1999) 197.
10. K. Kutsukake, N. Usami, K. Fujiwara, Y. Nose, T. Sugawara, T. Shishido, and K. Nakajima, *Materials Transactions* **48**, No. 2 (2007) 143.
11. J. Chen, T. Sekiguchi, R. Xie, P. Ahmet, T. Chikyo, D. Yang, S. Ito, and F. Yin, *Scripta Materialia* **52** (2005) 1211.
12. J. Chen, B. Chen, T. Sekiguchi, M. Fukuzawa, and M. Yamada, *Applied Physics Letters* **93** (2008) 112105.
13. M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Ebata, and M. Kinoshita, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **21** (1988) 3205.
14. M. Kohyama and R. Yamamoto, *Physical Review B* **50** (1994) 8502.
15. J.-L. Maurice and C. Colliex, *Applied Physics Letters* **55** (1989) 241.
16. T. Buonassisi, A. A. Istratov, M. D. Pickett, M. A. Marcus, T. F. Ciszek, and E. R. Weber, *Applied Physics Letters* **89** (2006) 042102.
17. R. Rizk, and G. Nouet, *Interface Science* **4** (1997) 303.
18. J. Chen, T. Sekiguchi, D. Yang, F. Yin, K. Kido, and S. Tsurekawa, *Journal of Applied Physics* **96** (2004) 5490.
19. I. Gordon, L. Carnel, D. Van Gestel, G. Beaucarne, and J. Poortmans, *Thin Solid Films* **516** (2008) 6984.
20. G. Blatter, and F. Greuter, *Physical Review B* **33** (1986) 3952.
21. J. Dugas, J. P. Crest, C. M. Singal, and J. Oualid, *Solid-State Electronics* **26**, No. 11 (1983) 1069.
22. S. Tsurekawa, K. Kido, and T. Watanabe, *Materials Science and Engineering A* **462** (2007) 61.
23. S. Tsurekawa, K. Kido, and T. Watanabe, *Philosophical Magazine Letters* **85**, No. 1 (2005) 41.
24. S. Tsurekawa, H. Takahashi, Y. Nishibe, and T. Watanabe, *Philosophical Magazine* **93**, Nos. 10–12 (2013) 1413.
25. M. Takihara, T. Minemoto, Y. Wakisaka, and T. Takahashi, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2011) DOI: 10.1002/pip.1235.
26. K. W. Mitchell, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, *Journal of Applied Physics* **48** (1977) 4365.
27. J. Britt and C. Ferekides, *Applied Physics Letters* **62** (1993) 2851.
28. I. Visoly-Fisher, S. R. Cohen, and D. Cahen, *Applied Physics Letters* **82** (2003) 556.
29. J. D. Poplawsky, N. R. Paudel, C. Li, C. M. Parish, D. Leonard, Y. Yan, and S. J. Pennycook, *Advanced Energy Materials* **4** (2014) 1400454.

30. O. Zywitzki, T. Modes, H. Morgner, C. Metzner, B. Siepchen, B. Späth, C. Drost, V. Krishnakumar, and S. Frauenstein, *Journal of Applied Physics* **114** (2013) 163518.
31. C. Li, J. Poplawsky, Y. Wu, A. R. Lupini, A. Mouti, D. N. Leonard, N. Paudel, K. Jones, W. Yin, M. Al-Jassim, Y. Yan, and S. J. Pennycook, *Ultramicroscopy* **134** (2013) 113.
32. C. Li, Y. Wu, J. Poplawsky, T. J. Pennycook, N. Paudel, W. Yin, S. J. Haigh, M. P. Oxley, A. R. Lupini, M. Al-Jassim, S. J. Pennycook, and Y. Yan, *Physical Review Letters* **112** (2014) 156103.
33. Y. Yan, M. M. Al-Jassim, and K. M. Jones, *Journal of Applied Physics* **96** (2004) 320.
34. Y. Yan, W.-J. Yin, Y. Wu, T. Shi, N. R. Paudel, C. Li, J. Poplawsky, Z. Wang, J. Moseley, H. Guthrey, H. Moutinho, S. J. Pennycook, and M. M. Al-Jassim, *Journal of Applied Physics* **117** (2015) 112807.
35. C. Feng, W.-J. Yin, J. Nie, X. Zu, M. N. Huda, S.-H. Wei, M. M. Al-Jassim, and Y. Yan, *Solid State Communications* **152** (2012) 1744.
36. A. Bosio, N. Romeo, A. Podestà, S. Mazzamuto, and V. Canevari, *Crystal Research and Technology* **40**, No. 10–11, (2005) 1048.
37. M. Kawamura, T. Yamada, N. Suyama, A. Yamada, and M. Konagai, *Japanese Journal of Applied Physics* **49** (2010) 062301.
38. T. Minemoto, Y. Wakisaka, and H. Takakura, *Japanese Journal of Applied Physics* **50** (2011) 031203.
39. S. Oonishi, M. Kawamura, N. Takano, D. Hashimoto, A. Yamada, and M. Konagai, *Thin Solid Films* **519** (2011) 7347.
40. Z. Zhang, X. Tang, O. Kiowski, M. Hetterich, U. Lemmer, M. Powalla, and H. Hölscher, *Applied Physics Letters* **100** (2012) 203903.
41. U. Rau, K. Taretto, and S. Siebentritt, *Applied Physics A* **96** (2009) 221.
42. M. J. Hetzer, Y. M. Strzhemechny, M. Gao, M. A. Contreras, A. Zunger, and L. J. Brillson, *Applied Physics Letters* **86** (2005) 162105.
43. C. Lei, C. M. Li, A. Rockett, and I. M. Robertson, *Journal of Applied Physics* **101** (2007) 024909.
44. S. Siebentritt, M. Igalson, C. Persson, and S. Lany, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **18** (2010) 390.
45. M. Gloeckler, J. R. Sites, and W. K. Metzger, *Journal of Applied Physics* **98** (2005) 113704.
46. C.-S. Jiang, R. Noufi, K. Ramanathan, J. A. AbuShama, H. R. Moutinho, and M. M. Al-Jassim, *Applied Physics Letters* **85** (2004) 2625.
47. D. Abou-Ras, B. Schaffer, M. Schaffer, S. S. Schmidt, R. Caballero, and T. Unold, *Physical Review Letters* **108** (2012) 075502.
48. D. Azulay, O. Millo, I. Balberg, H.-W. Schock, I. Visoly-Fisher, and D. Cahen, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **91** (2007) 85.
49. J. Kim, S. Kim, C.-S. Jiang, K. Ramanathan, and M. M. Al-Jassim, *Applied Physics Letters* **104** (2014) 063902.
50. S. Sadewasser, D. Abou-Ras, D. Azulay, R. Baier, I. Balberg, D. Cahen, S. Cohen, K. Gartsman, K. Ganesan, J. Kavalakkatt, W. Li, O. Millo, Th. Rissom, Y. Rosenwaks, H.-W. Schock, A. Schwarzman, and T. Unold, *Thin Solid Films* **519** (2011) 7341.
51. Y. Imai and A. Watanabe, *Intermetallics*, **10** (2002) 333.
52. Y. Imai, A. Watanabe, and M. Mukaida, *Journal of Alloys and Compounds* **358** (2003) 257.
53. S. Kishino, T. Imai, T. Iida, Y. Nakaishi, M. Shinada, Y. Takanashi, and N. Hamada, *Journal of Alloys and Compounds* **428** (2007) 22.
54. D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, and V. E. Borisenko, *physica status solidi (b)* **244**, No. 7 (2007) 2611.
55. M. Baba, K. Ito, W. Du, T. Sanai, K. Okamoto, K. Toko, S. Ueda, Y. Imai, A. Kimura, and T. Suemasu, *Journal of Applied Physics* **114** (2013) 123702.
56. K. Morita, Y. Inomata, and T. Suemasu, *Thin Solid Films* **508** (2006) 363.
57. K. Toh, T. Saito, and T. Suemasu, *Japanese Journal of Applied Physics* **50** (2011) 068001.

58. T. Suemasu, *Japanese Journal of Applied Physics* **54** (2015) 07JA01.
59. R. A. McKee, F. J. Walker, J. R. Conner, E. D. Specht, and D. E. Zelmon, *Applied Physics Letters* **59** (1991) 782.
60. R. A. McKee and F. J. Walker, J. R. Conner, and R. Raj, *Applied Physics Letters* **63** (1993) 2818.
61. Y. Inomata, T. Nakamura, T. Suemasu, and F. Hasegawa, *Japanese Journal of Applied Physics* **43**, No. 7A (2004) 4155.
62. Y. Inomata, T. Nakamura, T. Suemasu, and F. Hasegawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**, No. 4A (2004) L478.
63. K. Toh, K. O. Hara, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Toko, and T. Suemasu, *Journal of Crystal Growth* **345** (2012) 16.
64. K. Toh, K. O. Hara, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Toko, and T. Suemasu, *Japanese Journal of Applied Physics* **51** (2012) 095501.
65. R. Takabe, K. Nakamura, M. Baba, W. Du, M. A. Khan, K. Toko, M. Sasase, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014) 04ER04.
66. W. Du, M. Baba, K. Toko, K. O. Hara, K. Watanabe, T. Sekiguchi, N. Usami, and T. Suemasu, *Journal of Applied Physics* **115** (2014) 223701.
67. M. Kobayashi, Y. Matsumoto, Y. Ichikawa, D. Tsukada, and T. Suemasu, *Applied Physics Express* **1** (2008) 051403.
68. M. Kobayashi, K. Morita, and T. Suemasu, *Thin Solid Films* **515** (2007) 8242.
69. M. A. Khan, K. O. Hara, W. Du, M. Baba, K. Nakamura, M. Suzuno, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, *Applied Physics Letters* **102** (2013) 112107.
70. M. A. Khan, K. Nakamura, W. Du, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, *Applied Physics Letters* **104** (2014) 252104.
71. K. Nakamura, M. Baba, M. A. Khan, W. Du, M. Sasase, K. O. Hara, N. Usami, K. Toko, and T. Suemasu, *Journal of Applied Physics* **113** (2013) 053511.
72. K. Morita, M. Kobayashi, and T. Suemasu, *Thin Solid Films* **515** (2007) 8216.
73. Y. Matsumoto, D. Tsukada, R. Sasaki, M. Takeishi, and T. Suemasu, *Applied Physics Express* **2** (2009) 021101.
74. Y. Matsumoto, D. Tsukada, R. Sasaki, M. Takeishi, T. Saito, T. Suemasu, N. Usami, and M. Sasase, *Japanese Journal of Applied Physics* **49** (2010) 04DP05.
75. T. Saito, Y. Matsumoto, M. Suzuno, M. Takeishi, R. Sasaki, T. Suemasu, and N. Usami, *Applied Physics Express* **3** (2010) 021301.
76. W. Du, M. Suzuno, M. A. Khan, K. Toh, M. Baba, K. Nakamura, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, *Applied Physics Letters* **100** (2012) 152114.
77. W. Du, R. Takabe, M. Baba, H. Takeuchi, K. O. Hara, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, *Applied Physics Letters* **106** (2015) 122104.
78. T. Suemasu, M. Sasase, Y. Ichikawa, M. Kobayashi, and D. Tsukada, *Journal of Crystal Growth* **310** (2008) 1250.
79. D. Tsukahara, M. Baba, K. Watanabe, T. Kimura, K. O. Hara, W. Du, N. Usami, K. Toko, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, *Japanese Journal of Applied Physics* **54** (2015) 030306.
80. D. Tsukada, Y. Matsumoto, R. Sasaki, M. Takeishi, T. Saito, N. Usami, and T. Suemasu, *Journal of Crystal Growth* **311** (2009) 3581.
81. D. Tsukada, Y. Matsumoto, R. Sasaki, M. Takeishi, T. Saito, N. Usami, and T. Suemasu, *Applied Physics Express* **2** (2009) 051601.
82. T. Yoneyama, A. Okada, M. Suzuno, T. Shibusami, K. Matsumaru, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Toko, and T. Suemasu, *Thin Solid Films* **534** (2013) 116.
83. M. Baba, K. Toh, K. Toko, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Jiptner, T. Sekiguchi, K. O. Hara, N. Usami, and

- T. Suemasu, *Journal of Crystal Growth* **348** (2012) 75.
84. M. Baba, K. Watanabe, K. O. Hara, K. Toko, T. Sekiguchi, N. Usami, and T. Suemasu, *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014) 078004.
85. K. O. Hara, N. Usami, K. Nakamura, R. Takabe, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, *Applied Physics Express* **6** (2013) 112302.
86. S. Koike, M. Baba, R. Takabe, N. Zhang, W. Du, K. Toko, and T. Suemasu, *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014) 058007.
87. H. Takeuchi, W. Du, M. Baba, R. Takabe, K. Toko, and T. Suemasu, *Japanese Journal of Applied Physics* **54** (2015) 07JE01.
88. M. Baba, K. Nakamura, W. Du, M. A. Khan, S. Koike, K. Toko, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, *Japanese Journal of Applied Physics* **51** (2012) 098003.
89. R. Takabe, K. O. Hara, M. Baba, W. Du, N. Shimada, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, *Journal of Applied Physics* **115** (2014) 193510.
90. M. Baba, K. Toh, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, *Journal of Crystal Growth* **378** (2013) 193.
91. G. Kresse and D. Joubert, *Physical Review B* **59** (1999) 1758.
92. P. E. Blöchl, *Physical Review B* **50** (1994) 17953.
93. J. P. Perdew and Y. Wang, *Physical Review B* **45** (1992) 13244.
94. K. Momma and F. Izumi, *Journal of Applied Crystallography* **41** (2008) 653.
95. K. Momma and F. Izumi, *Journal of Applied Crystallography* **44** (2011) 1272.
96. D. Tsukahara, M. Baba, S. Honda, Y. Imai, K. O. Hara, N. Usami, K. Toko, J. H. Werner, and T. Suemasu, *Journal of Applied Physics* **116** (2014) 123709.
97. M. Baba, S. Tsurekawa, K. Watanabe, W. Du, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, *Applied Physics Letters* **103** (2013) 142113.
98. D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya, and D. C. Jacobson, *Physical Review Letters* **70** (1993) 1643.
99. L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. Kollár, *Surface Science* **411** (1998) 186.
100. N. Chandra and P. Dang, *Journal of Materials Science* **34** (1999) 655.
101. J. R. Morris, C. L. Fu, and K. M. Ho, *Physical Review B* **54** (1996) 132.
102. H. Van Swygenhoven and P. M. Derlet, *Physical Review B* **64** (2001) 224105.
103. C. Molteni, N. Marzari, M. C. Payne, and V. Heine, *Physical Review Letters* **79** (1997) 869.
104. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Physical Review B* **13** (1976) 5188.

研究業績一覽

I. 受賞歴

1. 筑波大学 物理工学系 学修優秀賞, 2011/03/25
2. 筑波大学大学院 数理物質科学研究科長賞, 2013/03/25
3. 39th IEEE Photovoltaic Specialist Conference Best Poster Award, 2013/06/18
4. ICSS Silicide 2014 Young Scientist Award, 2014/07/21
5. 42nd IEEE Photovoltaic Specialist Conference Best Poster Award, 2015/06/17
6. 第 39 回応用物理学会講演奨励賞, 2015/09/15 15p-2R-12

II. 学術論文

1. **M. Baba**, K. Toh, K. Toko, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Jiptner, T. Sekiguchi, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, *Journal of Crystal Growth* **348** (2012) 75. "Investigation of grain boundaries in BaSi₂ epitaxial films on Si(111) substrates using transmission electron microscopy and electron-beam-induced current technique"
2. **M. Baba**, K. Nakamura, W. Du, M. A. Khan, S. Koike, K. Toko, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, *Japanese Journal of Applied Physics* **51** (2012) 098003. "Molecular Beam Epitaxy of BaSi₂ Films with Grain Size over 4 μm on Si(111)"
3. **M. Baba**, K. Toh, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, *Journal of Crystal Growth* **378** (2013) 193. "Formation of large-grain-sized BaSi₂ epitaxial layers grown on Si(111) by molecular beam epitaxy"
4. **M. Baba**, S. Tsurekawa, K. Watanabe, W. Du, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, *Applied Physics Letters* **103** (2013) 142113. "Evaluation of potential variations around grain boundaries in BaSi₂ epitaxial films by Kelvin probe force microscopy"
5. **M. Baba**, K. Ito, W. Du, T. Sanai, K. Okamoto, K. Toko, S. Ueda, Y. Imai, A. Kimura, and T. Suemasu, *Journal of Applied Physics* **114** (2013) 123702. "Hard x-ray photoelectron spectroscopy study on valence band structure of semiconducting BaSi₂"
6. **M. Baba**, K. O. Hara, K. Toko, N. Saito, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, *physica status solidi C* **10**, No. 12, (2013) 1756. "Epitaxial growth of BaSi₂ films with large grains using vicinal Si(111) substrates"
7. **M. Baba**, K. Watanabe, K. O. Hara, K. Toko, T. Sekiguchi, N. Usami, and T. Suemasu, *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014) 078004. "Evaluation of minority carrier diffusion length of undoped n-BaSi₂ epitaxial thin films on Si(001) substrates by electron-beam-induced-current technique"
8. **M. Baba**, K. O. Hara, D. Tsukahara, K. Toko, N. Usami, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, *Journal of Applied Physics* **116** (2014) 235301. "Potential variation around grain boundaries in BaSi₂ films grown on multicrystalline silicon evaluated using Kelvin probe force microscopy"
9. K. Nakamura, **M. Baba**, M. A. Khan, W. Du, M. Sasase, K. O. Hara, N. Usami, K. Toko, and T. Suemasu, *Journal of Applied Physics* **113** (2013) 053511. "Lattice and grain-boundary diffusions of boron atoms in BaSi₂ epitaxial films on Si(111)"
10. S. Koike, **M. Baba**, R. Takabe, N. Zhang, W. Du, K. Toko, and T. Suemasu, *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014) 058007. "Photoresponse properties of undoped BaSi₂ epitaxial layers on n⁺-BaSi₂/p⁺-Si(001) by molecular beam epitaxy"

-
-
11. D. Tsukahara, **M. Baba**, S. Honda, Y. Imai, K. O. Hara, N. Usami, K. Toko, J. H. Werner, and T. Suemasu, *Journal of Applied Physics* **116** (2014) 123709. "Potential variations around grain boundaries in impurity-doped BaSi₂ epitaxial films evaluated by Kelvin probe force microscopy"
 12. D. Tsukahara, **M. Baba**, K. Watanabe, T. Kimura, K. O. Hara, W. Du, N. Usami, K. Toko, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, *Japanese Journal of Applied Physics* **54** (2015) 030306. "Cross-sectional potential profile across a BaSi₂ pn junction by Kelvin probe force microscopy"

III. 国際会議

1. ^(oral)**M. Baba**, K. Toh, K. Toko, K. Jiptner, T. Sekiguchi, N. Saito, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, 54th Electronic Materials Conference, Y1, Pennsylvania, USA, 2012/06/21, "Evaluation of minority-carrier diffusion length in *n*-type BaSi₂ epitaxial films on Si(111) by electron-beam-induced current technique"
2. **M. Baba**, K. Toh, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, ThP-31, Nara, Japan, 2012/09/27, "Formation of large-grain-sized BaSi₂ epitaxial layers on Si(111) grown by molecular beam epitaxy"
3. **M. Baba**, S. Tsurekawa, K. Nakamura, W. Du, S. Koike, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, I16, Tampa, USA, 2013/06/18, "Characterization of grain boundary properties in BaSi₂ epitaxial films on Si(111) and Si(001) by Kelvin probe force microscopy"
4. **M. Baba**, K. O. Hara, N. Saito, N. Yoshizawa, N. Usami, K. Toko and T. Suemasu, APAC Silicide 2013, 29-P1, Tsukuba, Japan, 2013/07/28, "Epitaxial growth of BaSi₂ films with large grains using vicinal Si(111) substrates"
5. ^(oral)**M. Baba**, S. Tsurekawa, K. Nakamura, W. Du, S. koike, K. Toko, and T. Suemasu, 2nd ASCO-NANOMAT, IV.26.02o, Vladivostok, Russia, 2013/08/26, "Evaluation of BaSi₂ epitaxial films grain boundary character by Kelvin probe force microscopy"
6. ^(oral)**M. Baba**, S. Tsurekawa, W. Du, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Symposium 5, 16p-M2-4, Kyoto, Japan, 2013/09/16, "otential barrier height at grain boundaries in BaSi₂ epitaxial thin films studied by Kelvin probe force microscopy"
7. ^(oral)**M. Baba**, S. Tsurekawa, K. O. Hara, N. Usami, K. Toko, and T. Suemasu, 23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference, A3-3-o-9, Taiwan, 2013/10/30, "Investigation about grain boundary character in semiconducting BaSi₂ by Kelvin probe force microscopy"
8. **M. Baba**, K. O. Hara, K. Watanabe, W. Du, D. Tsukahara, K. Toko, K. Jiptner, T. Sekiguchi, N. Usami, and T. Suemasu, 40th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, A7-87, Denver, USA, 2014/06/10, "Grain boundaries characterization of semiconducting BaSi₂ thin films on a polycrystalline Si substrate"
9. **M. Baba**, K. O. Hara, D. Tsukahara, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, ICSS Silicide 2014, 19-P20, Tokyo, 2014/07/19, "Crystal growth of undoped and impurity doped BaSi₂ films on poly-crystalline Si"
10. **M. Baba**, K. Watanabe, T. Sekiguchi, N. Saito, N. Yoshizawa, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, 5th Asia-Africa Sustainable Energy Forum, 12p-PO-7, Tsukuba, Japan, 2015/05/12, "Grain boundary analysis of semiconducting BaSi₂ for solar cell applications"
11. **M. Baba**, K. Watanabe, K. O. Hara, T. Sekiguchi, W. Du, R. Takabe, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, 42nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, A11-591, New Orleans, USA, 2015/06/17, "Cross-sectional electric field distributions in BaSi₂ homo and BaSi₂/Si hetero *pn* junctions"

IV. 国内学会

1. 馬場正和, Weijie Du, Khan M. ajmal, 藤克昭, 岡田淳史, 中村航太郎, 末益崇, Karolin Jiptner, 関口隆史, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2a-W-2, 山形, 2011/09/02, "EBIC 法による BaSi₂ 薄膜の少数キャリア拡散長評価"
2. 馬場正和, Karolin Jiptner, 藤克昭, 都甲薫, 関口隆史, 末益崇, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 16a-E1-2, 東京, 2012/03/16, "環境半導体 BaSi₂ の結晶性・電気特性評価"
3. 馬場正和, 中村航太郎, Du Weijie, Khan Muhammad Ajmal, 小池信太郎, 都甲薫, 齋藤徳之, 吉澤徳子, 宇佐美徳隆, 末益崇, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 12a-F2-2, 松山, 2012/09/12, "MBE 法による Si(111)上への大粒径 BaSi₂ エピタキシャル薄膜の作製"
4. 馬場正和, 中村航太郎, Weijie Du, Khan M.ajimal, 都甲薫, 連川貞弘, 原康介, 宇佐美徳隆, 末益崇, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 29p-G7-5, 神奈川, 2013/03/29, "BaSi₂ エピタキシャル薄膜の粒界性格の評価"
5. 馬場正和, 塚原大地, Weijie Du, 都甲薫, 渡辺健太郎, 原康介, 宇佐美徳隆, 末益崇, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 20a-D3-4, 神奈川, 2014/03/20, "KFM 法による B 添加 p 型 BaSi₂ エピタキシャル薄膜表面のポテンシャル分布"
6. 馬場正和, 香山正憲, 都甲薫, 末益崇, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 14a-A25-3, 神奈川, 2015/03/14, "BaSi₂ domain boundary の最安定構造及び界面特性についての考察"
7. 馬場正和, 香山正憲, 都甲薫, 末益崇, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 15p-2R-12, 名古屋, 2015/09/15, "第一原理計算による BaSi₂(011)/(011) 双晶粒界・界面構造についての考察"

謝辞

本研究を完遂するに当たり、たいへん多くの方によるご支援、ご協力を承りましたことを、ここに厚く御礼申し上げます。

末益崇教授におかれましては、学類4年次の研究室配属時から卒業までの計6年間御世話になりました。研究についてのご指導は勿論のこと、論文の執筆、出張手続きや海外での過ごし方まで、幅広く、今後研究者として仕事をする上で必要なノウハウをご教授いただきました。

香山正憲様におかれましては、博士論文の軸となる第一原理計算について非常に多くの事柄をご教授いただきました。些細な質問に対しても真摯にお答えいただき、実験のみを行ってきた私が、理論計算を一から始めてここまで結果を残すことが出来たのは、香山先生のお力添えあつてのことと思います。

関口隆史教授におかれましては、EBIC測定を行うために度々研究室を訪ねさせていただきました。末益教授以外で、実験の場でお会いした初めての先生であり、非常に緊張していた私に気さくに話しかけて下さったことは良く覚えております。後に、多くの先生方と共同研究を行ってきましたが、この時の経験が全てに活かされていると思います。

連川貞弘教授におかれましては、KFM測定において評価の仕方からノウハウまで懇切丁寧にご教授いただきました。このKFM測定がBaSi₂の粒界特性を評価した最初の実験であり、本測定によって実験の幅が飛躍的に向上したと思います。

渡辺健太郎助教授におかれましては、EBIC測定において御世話になりました。鋭いご意見は私にとって常に勉強となり、KFM測定と合わせることで粒界の特性をより明確に評価することが出来たと思います。また、研究だけでなく、若手研究者による交流会に誘っていただいたり、私生活についてのお話をしたりと、非常に充実した日々を過ごさせていただきました。

原康祐助教授におかれましては、EBSD測定において大変お世話になりました。実験結果に対する考察の深さには感銘を受けました。また、口頭発表での堂々とした立ち振る舞いは拝聴しながらも自身の発表に活かせるよう勉強させて戴いておりました。

齋藤徳之様、吉澤徳子様におかれましては、修士課程1年時から多くのTEM観察にご協力いただきました。本論文の焦点となっている結晶粒界についての最初の知見は、このTEM観察であると共に、私の実験のあらゆる場面で有用な知見を齎していただき、深く感謝しております。

Karolin Jiptner様におかれましては、私が学類4年次の初めての実験からご協力していただき、右も左も分からぬ点で多大にご迷惑をおかけしたと思います。そのような私の実験に付き合っただけなのに感謝しております。また、Karolin様との英語によるやりとりが国際会議での受賞や、ア

アメリカへの短期留学中に研究を行う際に大きく活かされたと思います。

宇佐美德隆教授におかれましては、ジャーナル誌への論文投稿の際には、多くのご意見を承りました。英語による表現や不十分な説明など、自身では気付けない所に対するご意見は、滅多に受けることのできない貴重な経験であったと思います。

山田啓作様におかれましては、企業における研究者の視点から手厳しいご意見を数多くいただきました。この厳しいご指導があったからこそ、私の研究は右往左往することなく、一貫性を持つことが出来たと思います。

堀池靖浩様、荒井和雄様、太田憲雄様におかれましては、私の行ってきた研究に対して様々な視点からご意見をいただきまして、より広く、深く考察・研究をすることができたと思います。

都甲薫助教授におかれましては、優秀な研究者とはどのようなものか、を長年間近で拝見させていただきました。今後とも、私が目指すべき目標としてその背中を追いかけ続けていきたいと思いません。

川上英輝様におかれましては、学類4年次に学外で実験を行うことになり、どうすれば良いか分からなかった私に色々なことを教えていただきました。また、報告書の書き方など、研究者として必要な素養についても多くの点でご指導いただきました。

中村航太郎君におかれましては、同じ研究グループの同期として、常に競い合う関係にあったことが私の研究生活において大きな刺激になっていたと思います。ひたむきに実験を進めていくその姿を見るたびに、常に自身を奮い立たせていたことを良く覚えております。

米山貴裕君、舟瀬芳人君、矢口貴士君においては、研究グループは別であったけれども、研究室の同期として常に意識し合える良い関係であったと思います。

塚原大地君におかれましては、同研究室に、共に結晶粒界をテーマに研究を行う仲間がいることを心強く思っておりました。私の指導を超えて花開いていくその才能には感銘を受けました。

BaSi₂ グループ各位におかれましては、各々が優秀であるためにあまり私が役立てることが無かったかと思えます。ただ、グループに多くの仲間がいることはそれだけで励みであり、今日まで無事に研究を続けて来れたのはグループの皆様がいたからこそだと思います。

研究室の皆さまにおかれましては、研究ではあまり関わりを持つことはありませんでしたが、日常生活で楽しい時間を過ごさせていただきました。

最後に、私自身の博士後期課程への進学を快く受け入れて下さった家族へ、心より感謝を述べさせていただきます。

2016年2月 馬場正和