

氏名	佐藤 拓磨
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第 9371 号
学位授与年月日	令和2年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	EPR studies on defects in semiconducting barium disilicide (EPR による半導体 BaSi ₂ 中の欠陥評価)
主査	筑波大学教授 博士(工学) 末益 崇
副査	筑波大学教授 博士(工学) 大野 裕三
副査	筑波大学准教授 博士(理学) 櫻井 岳暁
副査	筑波大学准教授 博士(工学) 梅田 享英
副査	物質・材料研究機構上席研究員 理学博士 今井 基晴
副査	筑波大学名誉教授 理学博士 磯谷 順一

論 文 の 要 旨

審査対象論文は、新規薄膜太陽電池材料として期待される BaSi₂ について、太陽電池特性を劣化させる欠陥準位の起源となる欠陥のマイクロ構造を、電子スピン共鳴法(EPR)で明らかにすることを目的とするものである。第 1 章では、太陽電池の現状と課題が述べられ、太陽電池用新材料としての BaSi₂ の位置づけがなされている。市場全体の 90% 近くは結晶 Si 系太陽電池が用いられているが、結晶 Si は、光吸収係数や禁制帯幅の制約から、低コスト化と高効率化を同時に達成することが難しく、エネルギーのコストパフォーマンスが良くないことが問題となっている。このような背景の中、太陽電池に適した禁制帯幅をもち、さらに、光吸収係数と少数キャリア拡散長の両方が大きく、資源が豊富に存在する Si と Ba を用いた BaSi₂ に着目したことが述べられている。BaSi₂ のマイクロな結合状態についても説明があり、Si 原子間は共有結合であり、Si と Ba 原子間はイオン結合であると述べられている。このため、Si 空孔が存在する場合、不対電子が存在することになり、EPR で検出できる可能性があるとして説明されている。

第 3 章では、EPR の原理が述べられている。EPR により、電子スピンと電子運動による電流との相互作用に起因した g テンソル、電子スピンと核スピンの相互作用に起因する超微細結合テンソルを決定できるため、第一原理計算と組み合わせることで、欠陥の構造を微視的な観点から解明できることが説明されている。

第 4 章では、BaSi₂ エピタキシャル膜の EPR 測定の実験結果が記載されている。MBE チャンバーを用いて、Fz-Si(111)基板上に膜厚 0.5 μ m の BaSi₂ エピタキシャル膜を成長し、試料サイズ(1 cm \times 2 mm \times

0.625mm)にカットして EPR 装置に設置し、Ar 雰囲気下で封入したと説明がある。試料温度を 15K とし、試料に 0.3mT 磁場を印加し、その角度を 0 度から試料面直方向と平行となる 90°まで 15°刻みで測定したところ、BaSi₂ 膜では Si 基板からの EPR スペクトル信号に加え、角度に依存した非等方的な EPR ラインが観測された。Si 基板からの EPR 信号は等方的であるため、観測で得られた EPR 信号は、BaSi₂ で初めて観測された EPR 信号であると説明されている。さらに、EPR 信号は、MBE 成長後原子状の水素を導入した試料において、無くなったことが図で示されている。BaSi₂ 膜に原子状水素を照射すると、空孔型欠陥が減少し、分光感度が格段に向上することが分かっているため、この結果から、BaSi₂ 膜中の不対電子が水素終端され、欠陥が電気的に不活性化したと考察されている。しかし、BaSi₂ 膜では、Si 基板からの信号が大きいため EPR 信号の解析をさらに進めることが難しく、そのため、Si 基板を伴わない BaSi₂ バルク結晶の評価に移ったとの説明があった。

第 5 章では、BaSi₂ バルク結晶の EPR 測定の実験結果が記載されている。化学量論組成から Si リッチ側および Ba リッチ側に僅かにズラした粉末試料を用いて 25K で測定したところ、両者で明らかに異なる g 値で EPR 信号が観測された。さらに、これらの試料のフォトルミネッセンススペクトルにおいても、Si リッチ側と Ba リッチ側で、異なるスペクトルが得られたことから、BaSi₂ 内の原子数比の違いが、BaSi₂ 内に異なる種類の欠陥を形成するといえるとの説明がある。g テンソルおよび超微細結合テンソルが印加磁場に対して異なる応答を示す点に注目し、EPR スペクトルの分離を試みたところ、Si リッチの試料では、 $g=2.404$ で支配的な EPR 信号に比べ、 $x=2.134$ および 2.054 に観察される 3 種類の欠陥があることが分かったと述べられている。同様に、Ba リッチの試料では、2 種類の欠陥が存在することが明らかになったと説明されている。BaSi₂ 膜の分光感度が Si リッチ側で向上するため、太陽電池応用には Si リッチの試料を用いる。このため、Si リッチの試料で観測された 3 つの欠陥について、より詳細に検討するため、マイクロ波パルスを用いた超微細結合係数の測定を行ったと述べられている。その結果、70–80MHz の強い超微細結合定数の観測に成功したと説明がある。

次に、欠陥のマイクロ構造を明らかにするため、第一原理計算を用いて超微細結合定数の計算を行ったが、これまでに想定していたユニットセル内の Si 四面体 1 つからなる単純な欠陥モデルでは、実験で得られた超微細結合定数を説明できなかった。そこで、スーパーセル法を用いて拡張したモデルで計算したところ、2 つの Si 四面体の間の格子間位置に、1 つの Si 原子が存在するモデル(Si₉)⁻³で、Si リッチ試料の実験結果を説明できたと述べられている。このモデルは、BaSi₂ と同様のジントル相を形成する他の結晶の欠陥モデルでも提案されているとの説明があった。その他にも、Ba リッチ試料では、負に帯電した Si 空孔(V_{Si})⁻¹が、実験結果とよく一致するとの説明がなされた。

以上より、EPR を用いて BaSi₂ 内の常磁性欠陥を評価したところ、5 つの欠陥が初めて見つかると、その内の 2 つについて、マイクロな構造を明らかにしたと結論付けられている。

審 査 の 要 旨

[批評]

新規太陽電池材料 BaSi₂ の欠陥の情報は極端に少なく、特に、EPR については報告例が無かった。

そのような状況で、EPRにて初めて常磁性欠陥の存在を明らかにし、実験と第一原理計算を比較することで、その内の2つについて、欠陥のマイクロ構造を明らかにしたことは高く評価できる。また、原子状水素を照射することで、EPR信号が消失した点は、電氣的に活性な欠陥の消失を意味し、分光感度特性の向上の実験結果とも合致して高く評価できる。

一方、試料のフォトルミネッセンスで観測される欠陥準位との対応については、今後の研究の進展が期待される。特に、0.8eV付近のブロードなフォトルミネッセンスは、電子とフォノンの強い相互作用から来ていると考えられ、これが、提唱したモデルと整合するの否か、確認が必要である。

〔最終試験結果〕

令和2年2月18日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

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