新規薄膜太陽電池材料 $BaSi_2$ 内の常磁性・輻射性欠陥

Identification of paramagnetic and radiative defects in $BaSi_2$ for solar cell applications

○佐藤 拓磨 [1,2,3], Jean-Marie Mouesca[3], Anne-Laure Barra[4], 今井 基晴 [5], 東 清一郎 [1], Serge Gambarelli[3], 末益 崇 [2]
([1] 広島大学・先進理工系科学研究科, [2] 筑波大学電子・物理工学専攻, [3]Université Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG, SyMMES, Grenoble, [4]LNCMI-CNRS,Greboble,France, [5]NIMS)
○Takuma Sato[1,2,3], Jean-Marie Mouesca[3], Anne-Laure Barra[4], Motoharu Imai[5], Seiichiro Higashi[1], Serge Gambarelli[3], Takashi Suemasu[2]
([1]Hiroshima Univ., [2]Univ. Tsukuba, [3]Université Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG, SyMMES, Grenoble, [4]LNCMI-CNRS,Greboble,France, [5]NIMS)
E-mail: takumas@hiroshima-u.ac.jp

【背景・目的】

我々は、地殻中に豊富な元素からなる、シリサイド間接遷移型半導体 $BaSi_2$（禁制帯幅 ~ 1.3 eV）の稀有な光学特性に注目し、$BaSi_2$ をトップセルに用いた Si ベースの多接合型太陽電池による、変換効率 30%超の次世代太陽電池デバイスの実現を目指している [1)]。$BaSi_2$ の潜在性を最大限に活用するためには、光生成キャリアの再結合中心となり得る格子欠陥の解明・制御が重要となる。これまでに、MBE 法により作製した $BaSi_2$ エピタキシャル膜内の常磁性欠陥低減の重要性を提示し [2)]、化学組成比が欠陥生成に与える影響に言及してきた [3)]。本研究では、電子スピン常磁性共鳴（EPR）およびフォトルミネッセンス（PL）スペクトルを第一原理計算と組み合わせることで、欠陥種および微視的構造を詳らかにし、格子欠陥が光学特性に及ぼす影響の定量的評価を試みた。

【実験】

アーク溶解法で、Si および Ba の仕込み組成が異なるバルク試料を用意した。粉末 X 線回折および ICP 発光分析により実質的な Si と Ba の原子数比(Si/Ba 比)を評価した後、複数のマイクロ波周波数 ν による CW-EPR 測定(ν = 9.6 - 334 GHz)およびパルス EPR（ν = 34 GHz）を用いた超微細結合（HF）テンソルの測定により、常磁性欠陥を分類した。また、PL 測定を併用し、常磁性・輻射性欠陥の相関関係を調査した。第一原理計算により取得した荷電状態の異なる諸欠陥モデルの EPR パラメータおよび局在準位を実験値と比較した。

【結果・考察】

Figure 1(a)に $BaSi_{1.99}$ および $BaSi_{2.40}$ の EPR スペクトル（黒：実験）を、異なる常磁性欠陥（D1-D5）のシミュレーション曲線とともに示す。化学量論比(x = 2)を基準に、余剰な Si を含む $BaSi_{2.40}$ では D1 および D2 が支配的であるのに対し、Si が不足している $BaSi_{1.99}$ では D3-D5 が支配的である。Figure 1(b)は PL スペクトル（黒：実験）と輻射性欠陥のシミュレーション曲線（P1-P3）である。$BaSi_{2.40}$ では 0.85 eV に極大値を持ち、強い電子格子結合に起因したブロードな PL スペクトル（P1）のみが確認できるのに対し、$BaSi_{1.99}$ では、P1 に加えて P2 および P3 が確認できる。このように、$BaSi_2$ 内の支配的な欠陥種の形成は Si/Ba 比に依存する。$BaSi_x$ (x < 2)で特徴的な D5 の g テンソルの主値の平均値（g_{av} = 1.981）は、負に帯電した Si 空孔（V_{Si}^-）の計算値（g_{av} = 1.987）とよく一致する（Fig. 2(a)）。一方で、$BaSi_x$ (x > 2)で支配的な D1（D2）は、パルス EPR より HF テンソル$|A|$ ~ 70 MHz を持つことがわかり、正に帯電した格子間 Si（Si_i^+）（計算値：g_{av} = 2.014, $|A|_{max}$ ~ 84 MHz）が起源であると考察できる(Fig. 2(b))。Si_i^+では、価電子帯上端約 0.3 eV（計算値）に局在準位を形成することが計算されたことから、観測した D1(D2)と P1 の正の相関をコンシスタントに説明できる。本講演では、格子欠陥同定の詳細および太陽電池特性への影響をキャリア再結合の観点から議論する。

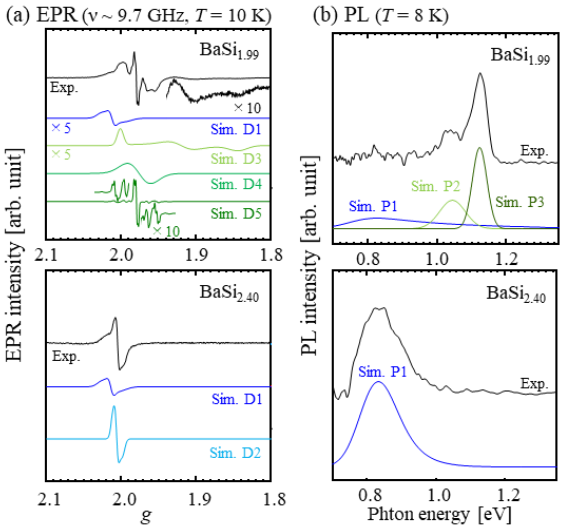

Fig. 1 (a) EPR and (b) PL spectra of $BaSi_{1.99}$ and $BaSi_{2.40}$.

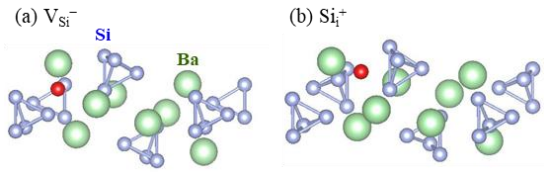

Fig. 2 Calculated defect models of (a) Si vacancy and (b) interstitial Si. Red sphere indicates each defect.

【参考文献】

1) T. Suemasu and N. Usami, J. Appl. Phys. D **50**, 203001 (2017).
2) T. Sato *et al*., Appl. Phys. Express **12**, 061005 (2019).
3) T. Sato *et al*., Appl. Phys. Express **12**, 111001 (2019).

© 2020年 応用物理学会