

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	太陽光エネルギー変換応用を目的とした3元系亜鉛窒化物半導体の理論的研究
Title(English)	Theoretical Study of Ternary Zinc Nitride Semiconductors for Solar Energy Conversion
著者(和文)	菊地 諒介
Author(English)	Ryosuke Kikuchi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12094号, 授与年月日:2021年9月24日, 学位の種別:課程博士, 審査員:神谷 利夫,大場 史康,平松 秀典,熊谷 悠,山本 隆文
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12094号, Conferred date:2021/9/24, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名		菊地 諒介	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	神谷 利夫	教授	審査員	山本 隆文	准教授
	審査員	大場 史康	教授			
		平松 秀典	教授			
		熊谷 悠	准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、“Theoretical study of ternary zinc nitride semiconductors for solar energy conversion (太陽光エネルギー変換応用を目的とした3元系亜鉛窒化物半導体の理論的研究)”と題してChapter 1からChapter 6の全6章から構成され、英文で執筆されている。

**Chapter 1 “Introduction”**では、様々な太陽電池材料の変換効率や特徴を鳥瞰し、次世代の太陽電池材料に求められる defect-tolerant な特性とその起源、3元系亜鉛窒化物の現状について紹介している。

**Chapter 2 “Computational and experimental methods”**では、第一原理計算による結晶構造探索や基礎物性・点欠陥特性の予測方法と計算条件について記述している。また、 $\text{SrZn}_2\text{N}_2$ と $\text{YZn}_3\text{N}_3$ の合成条件・評価法について記述している。

**Chapter 3 “Electronic structure and defect chemistry of strontium zinc nitride  $\text{SrZn}_2\text{N}_2$ ”**では、第一原理計算による $\text{SrZn}_2\text{N}_2$ および $\text{BaZn}_2\text{N}_2$ の結晶構造探索について記している。 $\text{SrZn}_2\text{N}_2$ では anti- $\text{La}_2\text{O}_3$ 型構造、 $\text{BaZn}_2\text{N}_2$ では $\text{Y}_2\text{ReC}_2$ 型構造が最安定であることを予測している。また、 $\text{BaZn}_2\text{N}_2$ は競合相に対して不安定である一方、 $\text{SrZn}_2\text{N}_2$ は競合相に対して安定という結果を得ている。さらに、 $\text{SrZn}_2\text{N}_2$ は直接遷移型のバンド構造と1.6 eVのバンドギャップ、小さい有効質量、高い光吸収係数を有することを予測している。 $\text{SrZn}_2\text{N}_2$ では窒素空孔が比較的深いギャップ内準位を形成するが、結晶成長条件の制御やドーピングによりフェルミ準位を制御することで、窒素空孔の低濃度化が可能であることを提案している。また、 $\text{SrZn}_2$ 合金を $\text{NH}_3$ 雰囲気中で窒化することで $\text{SrZn}_2\text{N}_2$ 粉末を合成し、理論予測された anti- $\text{La}_2\text{O}_3$ 型構造とバンドギャップ値を確認している。このようにして、優れた電子物性、点欠陥特性を有する $\text{SrZn}_2\text{N}_2$ は、光電変換のための有力材料のひとつであることを示している。

**Chapter 4 “Comparative study of ternary nitrides on the contribution of the Zn-3d states:  $\text{CaZn}_2\text{N}_2$ ,  $\text{SrZn}_2\text{N}_2$ , and  $\text{CaMg}_2\text{N}_2$ ”**では、化学結合と点欠陥形成・準位の観点で $\text{CaZn}_2\text{N}_2$ 、 $\text{SrZn}_2\text{N}_2$ と、亜鉛を含まない $\text{CaMg}_2\text{N}_2$ の比較を行い、価電子帯における Zn-3d 軌道の影響について議論している。 $\text{CaZn}_2\text{N}_2$ と $\text{SrZn}_2\text{N}_2$ では、Zn-3d 軌道と N-2p 軌道の反結合的相互作用により、 $\text{CaMg}_2\text{N}_2$ と比較して価電子帯上端が上昇することを示している。その結果として、 $\text{CaZn}_2\text{N}_2$ と $\text{SrZn}_2\text{N}_2$ ではカチオン空孔に伴う局在準位が価電子帯内部や価電子帯上端付近に形成されることを予測している。さらに、 $\text{CaZn}_2\text{N}_2$ では $\text{SrZn}_2\text{N}_2$ と比較して、より強い Zn-3d 軌道と N-2p 軌道の反結合的相互作用により、亜鉛空孔による欠陥準位がより価電子帯上端に近くなることを示している。

**Chapter 5 “Electronic structure and defect chemistry of yttrium zinc nitride  $\text{YZn}_3\text{N}_3$ ”**では、 $\text{ScZn}_3\text{N}_3$ および $\text{YZn}_3\text{N}_3$ について第一原理計算による結晶構造探索を行い、 $\text{ScAl}_3\text{C}_3$ 型構造が最安定であることを予測している。また、 $\text{ScZn}_3\text{N}_3$ は競合相に対して不安定である一方、 $\text{YZn}_3\text{N}_3$ は競合相に対して安定であることを示すとともに、 $\text{YZn}_3\text{N}_3$ はバンドギャップが1.8 eVの直接遷移型のバンド構造、小さい有効質量、高い光吸収係数を有することを予測している。また、Zn-3d 軌道と N-2p 軌道の反結合的相互作用が価電子帯上端に寄与するため、バンドギャップ中央付近に欠陥準位を形成しにくく、点欠陥が光励起キャリア寿命に重大な影響を与えないことを予測している。さらに、反応性共スパッタリング法により $\text{YZn}_3\text{N}_3$ 薄膜を作製し、理論予測された結晶構造とバンドギャップ値を確認している。以上の結果に基づいて、 $\text{YZn}_3\text{N}_3$ が2接合型太陽電池のトップセル材料として有望であることを示している。

**Chapter 6 “Conclusion”**では、本研究における結果を総括している。

以上を要するに、本論文では太陽光エネルギー変換応用を踏まえて第一原理計算により新規3元系亜鉛窒化物の探索を行い、その電子構造・化学結合状態並びに点欠陥特性を系統的に理解するとともに、更なる材料設計・探索の指針構築に関する重要な知見を得ている。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。