

(2) 光エネルギー変換部門

教員：

末益崇（数理物質系・理工学域・教授）

大学院生：

安田智裕（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D3）

旗手蒼（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D1）

齋藤太助（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D1）

Md. Ariful Islam（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D1）

梶原君円（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D1）

中村新（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

深谷友香（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

林洸希（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

Nurfauzi Addillah（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・M2）

Ammara Firdous（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・M2）

林洸希（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

曾布川優樹（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

秋田宗志（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

石黒雄路（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

平井瑞紀（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

末益崇

<研究成果>

持続可能な社会の実現に向け、太陽光発電技術の重要性が増している。現在、結晶シリコン

(c-Si) 太陽電池は世界市場の 95%以上を占め、研究レベルでは変換効率が 27%を超えている。しかし、光吸収係数が小さくバンドギャップ E_g が比較的小さい ($E_g = 1.1 \text{ eV}$) ため、ウェハーベースのデバイス構造が不可欠であり、設置は平坦面に限定される。こうした状況下で、我々は半導体 BaSi_2 に注目してきた。 BaSi_2 は無毒かつ豊富な元素で構成され、約 1.3 eV という適切な E_g をもつ。また、 1.5 eV において $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ という高い光吸収係数を示し、少数キャリア寿命が $10 \mu\text{s}$ を超えるなど優れた特性を有している。真空蒸着法で形成された $\text{p-BaSi}_2/\text{n-Si}$ ヘテロ接合ダイオードは、AM1.5 照射下で現在までにエネルギー変換効率 10.62% を達成している。しかし、 BaSi_2 は高い光吸収係数を有するため、表面層に使用すると BaSi_2 の欠陥による顕著な寄生吸収が生じる。この問題を解決するため、 BaSi_2 吸収層を広い E_g をもつ電子輸送層 (ETL) と正孔輸送層 (HTL) で挟んだ PIN 型薄膜太陽電池構造を考えている。その場合、HTL の候補材料には、 BaSi_2 のイオン化ポテンシャル ($IP=4.5 \text{ eV}$) に近いワイドギャップ半導体が求められる。このような状況下で、HTL 候補材料として E_g が約 3.8 eV の BaS を選んだ。 BaS はアルカリ土類カルコゲナイド (IIa-VIb) 半導体であり、図 1 に示すように NaCl と同じ結晶構造 (空間群 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) を有し、格子定数は約 0.64 nm である。これまでの研究で、 BaS の IP は 4.9 eV と報告されている。しかし、薄膜形成の例が殆どなく、報告された物性値は、 BaCO_3 または BaSO_4 を還元して形成した BaS バルク結晶に基づくものであり、デバイスに不可欠な薄膜で評価された報告例はない。

我々は種々の薄膜成長法の中から、高周波 (RF) スパッタリングを選択した。RF スパッタリングで形成した BaSi_2 薄膜が最近 15 A/W という BaSi_2 膜で最大の分光感度を達成しており、 BaS 膜も RF スパッタ法で形成できれば、 BaSi_2 成膜後に BaS 薄膜を連続で形成することが可能となる。本年度は、スパッタ法による BaS 薄膜作製と特性評価を行った。

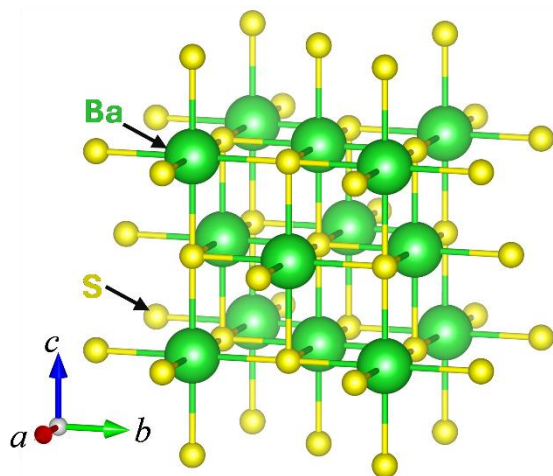


図 1. BaS の結晶構造

1 インチ BaS ターゲットを用いて、RF マグネトロンスパッタリング (ULVAC MB00-1040) 法で、抵抗率 $\rho < 0.01 \Omega \text{ cm}$ の Czochralski 法 n^+ -Si (111) 基板の上に堆積した。成膜時の基板温度 (T_s) は 300–600°C の範囲に設定した。また、Ar ガス圧力は 0.5 Pa に設定した。堆積後、試料の酸化防止のため、厚さ 3 nm のアモルファス Si (a-Si) キャップ層で被覆した。

図 2 に試料の薄膜 X 線回折パターンを示す。比較のため、計算された BaS および BaSi₂ の回折パターンも示す。基板温度が 475°C のとき、破線で示すように BaS の回折ピークが見られ、500°C のときに強度が強まった。525°C のときには、赤色 (▼) で示す位置に BaSi₂ の回折が現れた。さらに基板温度が上がり 600°C になると BaS のピークが消失した。これらの結果から、基板温度 500°C が最適と判断できる。

図 3 に、基板温度 500°C で堆積した BaS 膜の分光エリプソメータで評価した屈折率 (n) と消衰係数 (κ) を示す。消衰係数は、光吸収係数 (α) と波長 (λ) を介して、 $\alpha = 4\pi\kappa\lambda^{-1}$ の関係がある。図 4 に $(\alpha h\nu)^{1/2}$ と $h\nu$ の関係を示す。これより、光学吸収端は約 3.6 eV といえる。

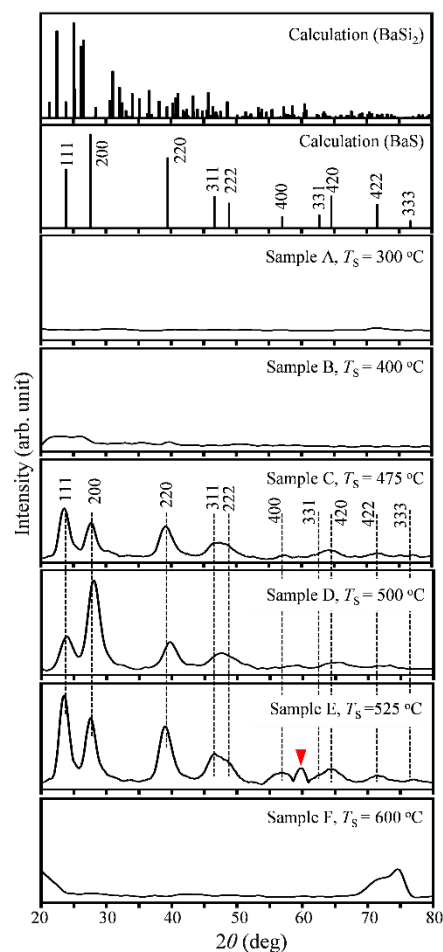


図 2. 堆積時の基板温度 T_s を変えて堆積した膜の薄膜 X 線回折パターン

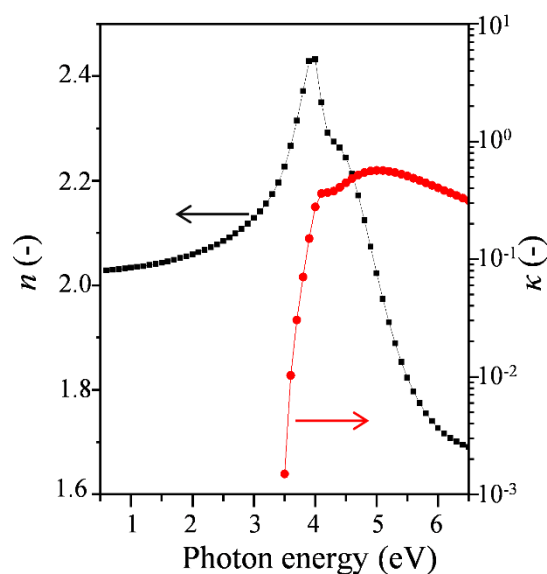


図 3. BaS の屈折率と消衰係数

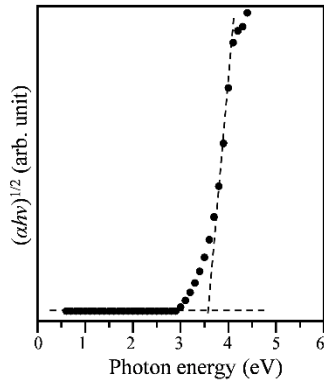


図 4. BaS の光吸収スペクトル

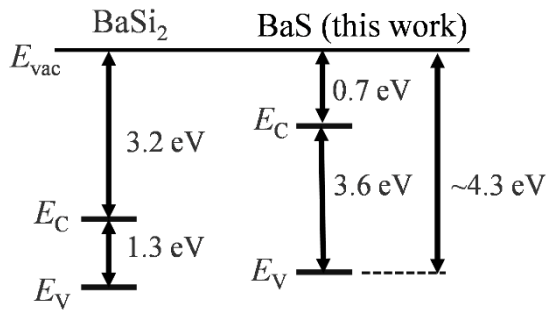


図 5. BaS の UPS スペクトル

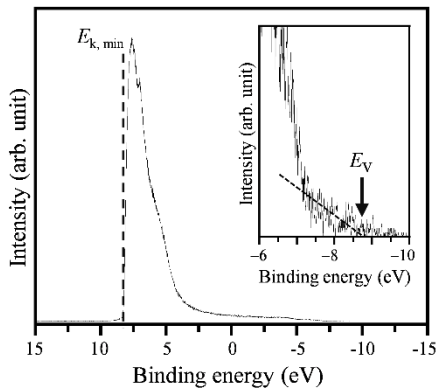


図 6. BaS と BaSi2 のバンドアライメント

図 5 に、He I 線(21.22 eV)を用いて測定した紫外線光電子(UPS)スペクトルを示す。 $E_{k,min}$ (= 8.2 eV)は、真空準位の障壁を超えて到達した最低エネルギーを示し、拡大図の E_v (= -8.7 eV)は、価電子帯頂上の電子が検出される様子を示している。エネルギー幅は 16.9 eV であり、これから $IP = 4.3$ eV と求まる。この値は、BaSi₂ の

IP (= 4.5 eV)より少し小さい値であった。以上の結果から、BaS 薄膜の形成に初めて成功した。図 6 に示す通り $E_g = 3.6$ eV、 $IP = 4.3$ eV であることから、BaSi₂ の HTL 材料として、適切な特性を有することが明らかになった。

<論文>

1. Y. Fukaya, K. Toko, and T. Suemasu, "Formation of low work function metal layers for BaSi₂ solar cell applications," *Materials Science in Semiconductor Processing* **209**, 110576 (2026).
2. S. Akita, T. Yasuda, K. Amemiya, and T. Suemasu, "Mn_{4-x}Pd_xN epitaxial thin films: Magnetic compensation at room temperature, Pd preferential site, and various magnetic properties," *Physical Review Materials* **9**, 094411 (2025).
3. T. Sato, Y. Cao, M. Imai, J.-M. Mouesca, T. Suemasu, S. Gambarelli, "Defects in BaSi₂ by EPR, PL and DFT," *Japanese Journal of Applied Physics* **64**, 120802 (2025).
4. Nurfauzi Abdillah, S. Aonuki, Y. Fukaya, K. Toko, and T. Suemasu, "First-principles insights into the incorporation of arsenic in BaSi₂ thin films grown by molecular beam epitaxy," *Applied Surface Science* **711**, 164119 (2025).
5. Y. Sobukawa, T. Yasuda, K. Amemiya, and T. Suemasu, "Magnetic compensation and preferential substitution site for Ag in Mn_{4-x}Ag_xN epitaxial thin films," *Physical Review Materials* **9**, 064408 (2025).
6. Y. Fukaya, S. Aonuki, K. Kajihara, K. Toko, and T. Suemasu, "Suppression of oxygen diffusion from MoO_x to BaSi₂ by hydrogenated amorphous Si layers," *Materials Science in Semiconductor Processing* **197**, 109732 (2025).
7. K. Kajihara, T. Ishiyama, Y. Koda, M. Mesuda, S. Honda, K. Toko, and T. Suemasu, "Ba₂AgSi₃ thin films: Growth, thermoelectric properties, and control of their conductivity type via impurity doping using first-principles calculations," *ACS Applied Energy Materials* **8**, 6713-6722 (2025).
8. T. Sato, Islam Md. Ariful, K. Hayashi, Y. Fukaya, R. Du, M. Hirai, Y. Koda, M. Mesuda, K. Toko, and T. Suemasu, "Fabrication of high-photoresponsivity BaSi₂ films by sputtering and photogenerated carrier separation in BaSi₂/n⁺-Si heterojunction diodes with n⁺-Si as electron transport layers," *Japanese Journal of Applied Physics* **64**, 12SP13 (2025).
9. K. Hayashi, S. Aonuki, H. Takenaka, Y. Koda, M. Mesuda, K. Toko, and T. Suemasu, "Photogenerated carrier separation by built-in potential in sputter-deposited MoO_x/BaSi₂ heterojunction diodes with MoO_x as hole transport layers," *Japanese Journal of Applied Physics* **64**, 11SP34 (2025).

10. M. Hirai, Y. Fukaya, Y. Koda, M. Mesuda, K. Toko, and T. Suemasu, "Evaluation of fundamental properties and hole transport characteristics of 3,3'-Bi[1,4]benzoxazino[2,3,4-kl]phenoxazine (HN-D2) thin films for BaSi₂ solar cell applications," Japanese Journal of Applied Physics 64, 11SP19 (2025).
11. Y. Ishiguro, S. Aonuki, K. Hayashi, K. Toko, and T. Suemasu, "Investigation of hole transport layer materials by simulation for BaSi₂ heterojunction solar cells," Japanese Journal of Applied Physics 64, 11SP14 (2025).
12. Nurfaulzi Abdillah, K. Toko, and T. Suemasu, "First-principles study on the dissociation of As₂ on BaSi₂ (100) surface," Japanese Journal of Applied Physics 64, 10SP07 (2025).
7. Ammara Firdous, Koko Hayashi, Nurfaulzi Abdillah, K. Toko, T. Suemasu, "Investigation of BaS as a Hole Transport Layer for BaSi₂," APAC Silicide 2025, P-10, Sendai, Jul. 19 (2025). (Poster)
8. Y. Fukaya, N. Abdillah, K. Toko, and T. Suemasu, "Increase in Oxygen Composition x of MoO_x HTL in MoO_x/BaSi₂ Heterostructures by Introduction of a-Si:H Interface Layers for BaSi₂ Solar Cells," APAC Silicide 2025, P-07, Sendai, Jul. 19 (2025). (Poster)
9. K. Hayashi, Y. Ishiguro, Y. Koda, M. Mesuda, K. Toko, and T. Suemasu, "Examination of passivation layers fabricated by sputtering for BaSi₂ heterojunction solar cells," APAC Silicide 2025, P-08, Sendai, Jul. 19 (2025). (Poster)
10. T. Suemasu, "Research Progress on Ba-Si compound thin films for energy applications," 7th Asian School Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT 2025), Plenary 03, Vladivostok (online) July 12, (2025).

<特許>

1. 召田雅実、末益崇, "珪化バリウム系積層基板," 特許第 7689668 (2025 年 5 月 30 日)

<学会発表>

国際会議

1. S. Akita, T. Yasuda, Y. Sobukawa, K. Toko, T. Suemasu "Epitaxial growth of (001)-oriented ultrathin continuous Pt films on MgO(001) and SrTiO₃(001) substrates," SSDM2025, H-3-04, yokohama, Sep. 17 (2025). (Oral)
2. A. Hatate, K. Amemiya, and T. Suemasu, "Crystal Orientation Dependent Magnetic Structure of Mn₄N Films Proved by XMCD," The 23rd International Vacuum Congress (IVC-23), TuL-TF-4, Sydney, Sep. 16 (2025). (Oral)
3. T. Sato, K. Hayashi, Y. Fukaya, R. Du, K. Toko, and T. Suemasu, "Formation of high-photoresponsivity BaSi₂ films by sputtering and solar cell operation of BaSi₂/n⁺-Si heterojunction diodes under AM1.5 illumination," APAC Silicide 2025, Sun-a-O1, Sendai, Jul. 20 (2025). (Oral)
4. Y. Ishiguro, S. Aonuki, K. Hayashi, K. Toko, and T. Suemasu, "Investigation of HTL materials by simulation for BaSi₂ hetero-junction solar cells," APAC Silicide 2025, Sun-a-O2, Sendai, Jul. 20 (2025). (Oral)
5. K. Kajihara, T. Ishiyama, Y. Koda, M. Mesuda, S. Honda, K. Toko, T. Suemasu, "Thin Film Growth and Characterization of AgBa₂Si₃ and Dopant Exploration via First-Principles Calculation," APAC Silicide 2025, Sat-p-O3, Sendai, Jul. 19 (2025). (Oral)
6. Nurfaulzi Abdillah, Kaoru Toko, and Takashi Suemasu "First-Principles Evaluation on Epitaxial As-doped BaSi₂ Thin Films," APAC Silicide 2025, P-09, Sendai, Jul. 19 (2025). (Poster)
1. 秋田 宗志, 石山隆光, 都甲薫, 末益崇, "特微量抽出による磁化反転予測モデル構築", 多結晶材料情報学研究会, プラサヴェルデ沼津, Oct. 30 (2025).
2. 林洗希, 石黒雄路, 幸田陽一朗, 召田雅実, 都甲薫, 末益崇, "BaSi₂ 太陽電池への応用に向けたスパッタ法による MoO_x 膜の導入", 薄膜材料デバイス研究会第 22 回研究集会, 23p-P14, 京都, Oct. 23 (2025).
3. Y. Sobukawa, T. Yasuda, S. Akita, K. Amemiya, T. Suemasu, "Reconsideration of the magnetic compensation in Mn_{4-x}Ga_xN epitaxial films," 第 86 回応用物理学会秋季学術講演会, 8a-N304-9, オンライン, Sep. 8 (2025).
4. S. Akita, T. Yasuda, K. Amemiya, D. Ogawa, T. Suemasu "Deposition temperature dependence of magnetic properties of ferrimagnetic Mn₄N epitaxial thin films on Pt/Fe/SrTiO₃(001)," 第 86 回応用物理学会秋季学術講演会, 8a-N304-10, オンライン, Sep. 8 (2025).
5. 林洗希, 石黒雄路, 幸田陽一朗, 召田雅実, 都甲薫, 末益崇, "BaSi₂ ヘテロ接合型太陽電池に向けた HTL/BaSi₂ 間の界面調査" 第 86 回応用物理学会秋季学術講演会, 7a-N403-5, 名城大, Sep. 7 (2025).
6. 深谷 友香, Nurfaulzi Abdillah, 都甲 薫, 末益 崇 "BaSi₂ 太陽電池への応用に向けた界面層 a-Si:H の作製と評価" 第 86 回応用物理学会秋季学術講演会, 7a-403-1, 名城大, Sep. 7 (2025).
7. 平井瑞紀, 深谷友香, 安田剛, 幸田陽一朗, 召田雅実, 都甲薫, 末益崇 "BaSi₂ 太陽電池に向けた HN-D2 薄膜のホール輸送特性評価" 第 86 回応用物理

学会秋季学術講演会, 7a-N403-3, オンライン, Sep. 7 (2025).

8. 石黒雄路, 青貫翔, 林洸希, 都甲薫, 末益崇 “BaSi₂ ヘテロ接合型太陽電池に向けたシミュレーションによる HTL 材料の探索” 第 86 回応用物理学会秋季学術講演会, 7a-N403-2, オンライン, Sep. 7 (2025).
9. Md Ariful Islam, Yuka Fukaya, koki Hayashi, Mizuki Hirai, Yoichiro Koda, Masami Mesuda, Kaoru Toko, Takashi Suemasu, “Search for Efficient Hole Transport Layer for Sputter-Deposited BaSi₂ Solar Cells,” 第 86 回応用物理学会秋季学術講演会, 8p-N206-11, Sep. 8 (2025).
10. Ammara Firdous, Koki Hayashi, Nurfauzi Abdillah, Yoichiro Koda, Masami Mesuda, Kaoru Toko, Takashi Suemasu, “Investigation of BaS hole transport layer for BaSi₂ thin film solar cells,” 第 86 回応用物理学会秋季学術講演会, 7a-N403-4, Sep. 7 (2025).
11. 梶原君円, 石山隆光, 都甲薫, 幸田陽一朗, 召田雅実, 本多周太, 末益崇 “新規熱電材料 Ba₂AgSi₃ の薄膜作製と第一原理計算を用いたドーパントの探索 “2025 年度半導体エレクトロニクス部門委員会 第 1 回研究会, 6, 信州大学, Aug. 2 (2025).
12. 深谷 友香, Nurfauzi Abdillah 都甲 薫 末益 崇, “BaSi₂ 太陽電池に向けた HTL/BaSi₂ 構造の作製と界面の評価” 第 22 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム (第 5 回日本太陽光発電学会学術講演会), PD-4, 東京理科大学, Jul. 3 (2025).
13. 林 洸希, 石黒 雄路, 幸田 陽一朗, 召田 雅実, 都甲 薫, 末益 崇 “BaSi₂ 太陽電池に向けたパッシベーション層の検討” 第 22 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム (第 5 回日本太陽光発電学会学術講演会), PD-12, 東京理科大学, Jul. 3 (2025).
14. 石黒 雄路, 青貫 翔, 林 洸希, 都甲 薫, 末益 崇 “BaSi₂ ヘテロ接合型太陽電池に向けたシミュレーションによる HTL 材料の検討” 第 22 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム (第 5 回日本太陽光発電学会学術講演会), PD-8, 東京理科大学, Jul. 3 (2025).
15. 平井瑞紀, 深谷友香, 安田剛, 幸田陽一朗, 召田雅実, 都甲薫, 末益崇 “有機 HTL 材料 HN-D2 の BaSi₂ への応用に向けた基礎物性調査” 第 22 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム (第 5 回日本太陽光発電学会学術講演会), PD-10, 東京理科大学, Jul. 3 (2025).

光エネルギー変換部門

教員：

櫻井岳暁（数理物質系・教授）

Muhammad Monirul Islam（数理物質系・准教授）

研究員：

Yadav Anuja Arun（JSPS 外国人特別研究員）

Cao Siliang（数理物質系研究員）

Jia Yun（数理物質系研究員）

大学院生：

Gardin Muhammad Andika Saputra（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・M2）

Nicha Hirankarn（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・M1）

朝倉翔也（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

櫻井岳暁

<研究成果>

当研究室では光触媒薄膜や薄膜太陽電池などの光エネルギー変換デバイスの電気光学特性の評価、欠陥準位の解析を行い、デバイス特性改善を目標に研究を進めている。2025 年度は以下の主要な研究成果を得た。

【 1 】ペロブスカイト/CIGS タンデム太陽電池のエネルギー損失解析

ペロブスカイト/CIGS タンデム型太陽電池（図 1）のトップセル（ペロブスカイト：バンドギャップ $E_g = 1.68 \text{ eV}$ ）、ボトムセル（ Cu(In,Ga)Se_2 （CIGS） $E_g = 1.1 \text{ eV}$ ）に加え、その中間にある再結合層におけるエネルギー損失を理解し、エネルギー変換効率 30%を超えるデバイス作製プロセスにフィードバックすることを目標とし、タンデム型太陽電池の電気・光学特性評価によるエネルギー損失解析に取り組んだ。

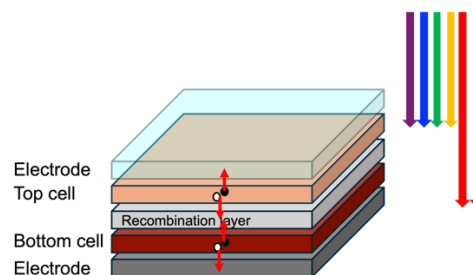


図 1. タンデム構造太陽電池の概念図（本研究の試料はトップセルがペロブスカイト、ボトムセルが CIGS からなり、東京都市大と産総研より提供を受けた）

太陽光をデバイスに照射すると電子ならびに正孔が生成し、擬フェルミ準位が暗状態でのエネルギー位置から移動（分裂）する。太陽光の照射により生成するキャリア数は、反転分布（誘導放出）を起こす条件よりもはるかに小さいことから、キャリアは分裂した擬フェルミ準位を基準として、熱平衡状態時の分布を保つことになる。よって、太陽光と同一光子数の励起光を用いた蛍光（photoluminescence: PL）スペクトル分布は、熱輻射式（プランク分布）を変形した以下の式で表される。

$$\phi_{PL}(E) = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - \Delta\mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (1)$$

この $\Delta\mu$ をフェルミ準位分裂（Quasi Fermi Level Splitting: QFLS）と呼ぶ。入射光は試料の奥深くまで到達し、このため PL スペクトルはバルクでのキャリア再結合に敏感である。QFLS はバルクの非輻射再結合により影響を受け（非輻射再結合が増すと、QFLS が減少）、理想的には開放起電圧と一致する。ただし、実際のデバイスはバルク再結合のみならず界面再結合が関与するため、ずれが生じる。また、ペロブスカイト薄膜や CIS 薄膜には、構成元素の化学量論的組成からのずれや結晶の不完全性に起因する裾準位があり、再結合に影響を及ぼす。本研究では（1）式を変形し、裾準位の重み付け $G(\Delta E)$ をした以下の式（Katahara-Hillhouse（K-H）モデル（J.K.Katahara, et al., J. Appl. Phys. 116, 173504 (2014)）を変形）

$$\phi_{PL}(E) = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - \Delta\mu}{k_B T}\right) - 1} \times \left\{ 1 - \exp\left[-G(\Delta E)\alpha_0 d \left(1 - \frac{2}{\exp\left(\frac{E - \Delta\mu}{2k_B T}\right) + 1}\right)\right] \right\} \quad (2)$$

$$G(\Delta E) = \frac{1}{2E_u \Gamma(1 + 1/\theta)}$$

$$\int_{-\infty}^{\Delta E} \exp\left(-\left|\frac{\Delta E}{E_u}\right|^\theta\right) \times \sqrt{\Delta E - \Delta E * d\Delta E} \quad (3)$$

により、蛍光スペクトルをフィッティングし、QFLS より開放起電圧損失を評価した。ここで E_u はバンド揺らぎを表すアーバックエネルギー、 θ は裾準位の広がり物理式で表した指数関数 (θ は 1 から 2 の範囲) を示す。また、 α_0 は吸収係数、 d は厚みである。

図 2 に CIGS 層の PL スペクトルと QFLS のフィッティングパラメータを示す。従来の QFLS 評価では裾準位の存在を考慮しておらず、抽出した温度 T が測定温度 300 K よりはるかに高くなった。これに対し、サブバンドギャップ間吸収、すなわち裾準位を考慮することで、温度 T が 300 K に漸近することが示された。よって、裾準位を考慮した QFLS 評価により、開放起電圧損失の一貫した評価が可能であることが示された。

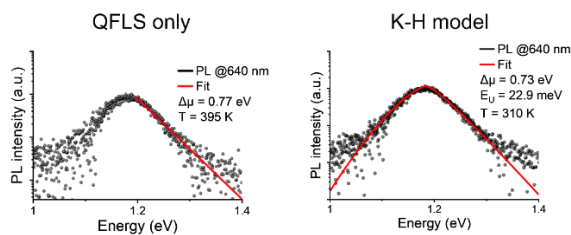


図 2. CIGS 層の PL スペクトルを用いた QFLS 解析結果 (左: (1)式、右: (2)(3)式を用いて QFLS を抽出)

図 3 に波長 640 nm の励起光源で取得した、ペロブスカイト CIGS タンデム型太陽電池 ((a) 変換効率 22.7% の試料、(b) 劣化試料) の PL スペクトル、ならびに QFLS 解析結果を示す。CIS タンデム型太陽電池の分光感度特性を参照すると、600-750 nm の波長範囲の入射光はトップセルとボトムセル、どちらの光電流生成にも寄与する。これより波長 640 nm の励起光源で取

得した PL スペクトルは、トップセル、ボトムセル両層の QFLS 評価が可能となる。

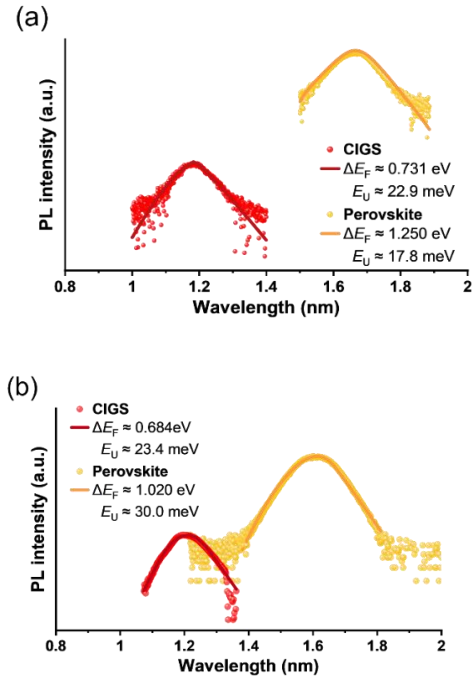


図 3. CIS タンデム型太陽電池の PL スペクトルならびに QFLS 解析結果 ((a) 変換効率 22.7% の試料、(b) 劣化試料)

試料(a)の CIGS/ペロブスカイトタンデム太陽電池は、バンドギャップ約 1.1 eV の CIGS ボトムセルと 1.68 eV のペロブスカイトトップセルから構成され、開放起電圧 V_{oc} 1.91 V、変換効率 22.7% を示す。この試料について(2),(3)式を用いて QFLS を抽出した結果、ペロブスカイトトップセルの QFLS が約 1.25 eV、 E_u が 17.8 meV、CIGS ボトムセルの QFLS が 0.731 eV、 E_u が 22.9 meV となった。二つの層の QFLS の合算値 1.98 eV とデバイスの開放起電圧 $qV_{oc} = 1.91$ eV はほぼ一致し、各光吸収層の光学特性がデバイス特性に直結していることがわかる。QFLS と qV_{oc} の 70 meV のずれは裾準位の影響やセル界面での接続損失(エネルギー準位接続やキャリア再結合)に起因すると予想しているが、引き続き検証中である。組成無秩序や欠陥の影響を示唆する E_u は、ペロブスカイト層より CIS 層の方が大きく、過去の報告と同じ傾向であることも明らかになった。よって、タンデム構造太陽電池の QFLS 測定は、各セルのエネルギー

ギー損失をより詳細に分析するのに役立つ。

一方、性能が劣化した試料(b)では、ペロブスカイトトップセルの QFLS が約 1.02 eV、 E_u が 30.0 meV、CIGS ボトムセルでは QFLS が 0.684 eV、 E_u は 23.4 meV を示した。これを試料(a)の結果と比較すると、特にペロブスカイト層の QFLS や E_u の値が大幅に劣化していることがわかる。タンデム構造太陽電池の長期信頼性の確保にはペロブスカイト層の劣化抑制が重要になると結論づけた。

【 2 】 Mg_2Sn 薄膜への銀ドーピングによる熱電特性制御

当研究室では、汎用材料ながら高い出力因子を示す $\text{Mg}_2(\text{Sn},\text{Ge})$ 薄膜を対象とし、熱電特性と欠陥の相関について研究を進めてきた。1) 点欠陥を高感度に検出し、空孔型欠陥種を同定することの可能な陽電子消滅法、2) 透過電子顕微鏡、共焦点顕微分光法や X 線リートベルト解析を活用した異相検出、また、3) 電気特性評価法により検出した欠陥導入にかかわる理論を駆使することにより、熱伝導度と欠陥の相関を系統的に評価してきた。本年度は、製膜時の銀 Ag を Mg を置換する p 型ドーパントとして導入し、この混入量を変化させた際、熱電特性がどのように変わるか調査を行った。Mg 系熱電材料では Ag のドーピングが有効な傾向があることが知られるため (図 5)、これを $\text{Mg}_2(\text{Sn},\text{Ge})$ 薄膜に適用すべく研究を実施した。

サファイヤ単結晶基板上に分子線エピタキシー法により Mg_2Sn 単結晶薄膜を形成し、同時に Ag 分子線を照射することにより Ag ドープ膜を形成した。X 線回折を測定したところ、薄膜のエピタキシャル構造に起因する強い $\text{Mg}_2\text{Sn}(111)$ ピークが確認された。ただし、Ag のドーピング濃度が高い場合 ($x \geq 0.025$)、過剰な濃度に起因し、ロックンカーブにおけるピークの広がり (図 4) ならびに MgAg の二次相も観測された。一方、Ag ドープ薄膜では、 Mg_2Sn エピタキシャル薄膜の p 型キャリア伝導が向上し、熱電特性が向上した。特に $\text{Mg}_{1.99}\text{Ag}_{0.01}\text{Sn}$ は 354 K において $1.21 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ という薄膜としては極めて高い出力因

子達成した。ただし、この値は Li や Ga のドーピング試料よりも低い値である (図 5)。

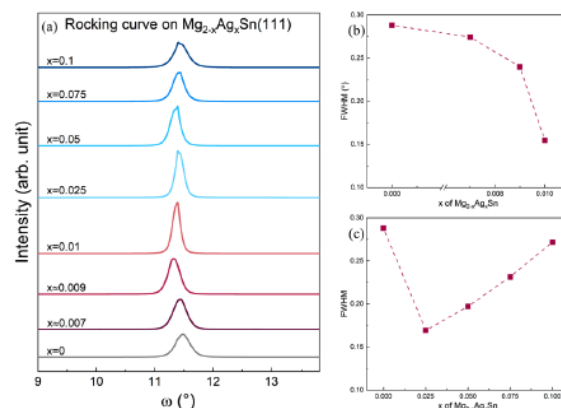


図 4. Mg_2Sn (111)ピークに関する(a)ロックンカーブ計測 (ω - 2θ 計測) (b) (c) ピーク半値幅 (FWHM)

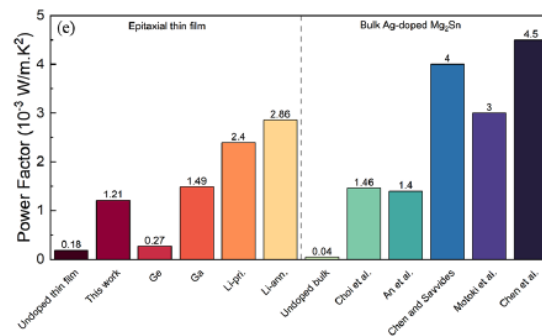


図 5. 出力因子 (This work が 1%Ag ドープ試料)

過去の Ag ドープ Mg_2Sn バルク試料では、出力因子が最大 $4.5 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ と高い値を示している。本研究で用いた試料は、高い Ag ドーピング濃度で MgAg 二次相の析出や、結晶性の低下が見られ、これと熱電特性の低下が一致している。すなわち良質な結晶薄膜形成法の開発により、さらに高い熱電性能を示す可能性がある」と結論づけた。

<論文>

- Yun Jia, Yui Sasaki, Aboulaye Traoré, Ryo Morita, Hironori Okumura, Takeaki Sakurai "Influence of Oxygen Partial Pressure on Sputtered NiO_x Film Characteristics and Deep Interface Trap Density in $\text{NiO}_x/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Heterojunction Diodes" *ACS Applied Materials & Interfaces*, **18**, 17973-17981 (2026).

2. Y Jia, FF Florena, A Traoré, R Morita, H Okumura, T Sakurai "Influence of acceptor-type trap states on 2DEG density in β -(Al_{0.15}Ga_{0.85})₂O₃/Ga₂O₃ HFET" *Materials Science in Semiconductor Processing*, **203**, 110260 (2026)
 3. KM Senados, T Aizawa, I Ohkubo, M Murata, T Baba, A Ohi, A Uedono, T Sakurai, T Mori "Defect passivation by annealing enables stable transport in Li-doped Mg₂Sn epitaxial films for microfabricated thermoelectric devices" *Journal of Materials Chemistry A*, **14**, 10764-10775 (2026)
 4. CKG Kwok, G Inohana, Y Sato, MM Islam, T Sakurai "Bandgap Engineering of Amorphous ZnO–SnO_x Alloys and Their Favorable Band Offsets with Wide-Gap Cu(In,Ga)Se₂" *ACS Applied Electronic Materials*, **7**, 11090-11098 (2025)
 5. KM Senados, T Aizawa, I Ohkubo, T Baba, A Uedono, T Sakurai, T Mori "Defects modification in thermoelectric Mg₂Sn (Ge) epitaxial thin films through modulation of Mg flux rate in MBE" *Journal of Physics: Energy* **7**, 035001 (2025)
 6. AA Yadav, YM Hunge, S Majumder, MM Islam, T Sakurai "Solar-Powered Supercapacitors: A Review and Outlook on Next-Generation Sustainable Energy Storage Solutions" *Energy & Fuels* **39**, 12323-12366 (2025)
 7. MA Karim, Y He, WI Chowdhury, ME Kayesh, TH Chowdhury, S Ahmmed, T sakurai, A Islam "Surface Stoichiometric Tuning for High-Efficiency and Light Illumination Stability in Sn–Pb Perovskite Solar Cells by PbBr₂ Wet Surface Treatment" *Solar RRL* **9**, 2500225 (2025)
 8. S Gofurov, D Ide, LG Oktariza, MM Islam, S Ikeda, T Sakurai "Enhanced photoelectrochemical performance of Zr-doped BiVO₄ photoanode deposited by co-sputtering" *Thin Solid Films* **819**, 140665 (2025)
 9. S Cao, Y He, MA Karim, S Ahmmed, ME Kayesh, Y Jia, T Sakurai, A Islam "Suppressing Light-Induced Phase Segregation via Dual Interface Modification for High-Performance and Stable Inverted CsPbIBr₂ Perovskite Solar Cells" *ACS Applied Materials & Interfaces* **17**, 34794-34807 (2025)
 10. CKG Kwok, N Masuko, S Ishizuka, R Scheer, MM Islam, T Sakurai "Recombination Effects of Urbach Tails as Trap States in Cu(In, Ga)Se₂ Solar Cells Probed by Temperature-Dependent Junction-Transient Spectroscopies" *Solar RRL* **9**, 2400925 (2025)
- ＜学会発表＞
- 国際会議
- 櫻井岳暁、Kwok Cheuk Kai Gary Impact of defects on energy loss in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, 2025 Korean Physics Society Fall Meeting, 2026.10.21-22、韓国(光州) oral (invited)
- 国内会議
1. Siliang Cao, Genchi Inohana, Ryousuke Ishikawa, Muhammad Monirul Islam, Takeaki Sakurai "Spectroscopic Analysis of Voltage Losses in CIGS and CIGS/Perovskite Tandem Solar Cells" 第73回応用物理学会春季学術講演会、東京、2026.3.15-18 poster (16a-PA5-8)
 2. Yuta Watanabe, Shio Guruge, Takeaki Sakurai, Muhammad Monirul Islam "Synthesis and Characterization of 2D-MoS₂ by Chemical Vapor Deposition (CVD) method" 第73回応用物理学会春季学術講演会、東京、2026.3.15-18 oral (18a-M_178-3)
 3. Yun Jia, Hironori Okumura, Yui Sasaki, Kota Nakano, Takeaki Sakurai "Study of temperature-dependent leakage current mechanisms in β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ Schottky barrier diodes" 第73回応用物理学会春季学術講演会、東京、2026.3.15-18 poster (18a-PA3-5)
 4. Siliang Cao, Md. Abdul Karim, Md. Emrul Kayesh, Takeaki Sakurai, Ashraful Islam "Grain Surface Passivation for Efficient and Stable Inorganic Ultrawide-Bandgap Perovskite Solar Cells" 第86回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、2025.9.7-10 oral (10p-S201-10)
 5. 佐々木 結衣、奥村 宏典、Traore Aboulaye, Jia Yun、中野 晃汰、櫻井 岳暁 「 β -Ga₂O₃ MPS ダイオード

に向けた NiO 膜の酸素分圧制御」第 86 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、2025.9.7-10 oral (7a-N322-7)

6. 朝倉 翔也、佐藤 勇汰、リンガ オクタリザ、櫻井 岳暁、吉野 賢二、吉山 功一、東 智弘「BiVO₄ 光電極上の NiFeOx 助触媒によるオンセットポテンシャルの制御」第 86 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、2025.9.7-10 poster (8p-P05-5)
7. Yun Jia, Hironori Okumura, Aboulaye Traore, Yui Sasaki, Kota Nakano, Takeaki Sakurai "Deep-level traps in β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ Schottky barrier diodes studied by deep level transient spectroscopy" 第 86 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、2025.9.7-10 poster (8p-P10-25)

光エネルギー変換部門

教員：

都甲薫（数理物質系・物理学域・教授）

大学院生：

野沢公暉（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）

前田真太郎（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）

居倉功汰（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D1）

江藤葉（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

清野碩（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

中島丈範（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

都甲薫

<研究成果>

Ge は近赤外域に感度を有する IV 族半導体として、薄膜太陽電池や赤外光検出器などの光デバイス応用が期待されている[1,2]。我々はこれまで、ガラスなどの汎用基板上に形成した多結晶 Ge 薄膜の高品質合成に取り組んできた[3-5]。しかし、膜中に存在する欠陥や粒界がキャリア輸送を阻害し、光電流は依然として小さい。そこで本研究では、Sn を添加した GeSn 薄膜において、さらなる低欠陥化および大粒径化を図り、光デバイス用基盤材料としての可能性を検討した。

W (50 nm)/SiO₂ 基板（分光感度特性評価用）および SiO₂ 基板（電気的特性評価用）に、非晶質 (a-) Si 下地層（~1 nm）と a-GeSn（膜厚：50 nm、Sn 組成 x ：0-2%）を分子線堆積した。ただし、a-GeSn 層は 125 °C で堆積している[3,4]。次に、N₂ 雰囲気中にて熱処理（400 °C）して固相成長（SPC）を誘起した。さらに、この GeSn 層をテンプレートとしたエピタキシャル成長により、GeSn 層（膜厚：450 nm、 x ：0-2%）を形成した。Ar 雰囲気中でポストアニール（500 °C）を行った後、分光感度特性評価のため、表面に ITO 電極（60 nm）を形成した。

電子後方散乱回折法（EBSD）による結晶粒マップから、SPC 層とエピタキシャル成長層は

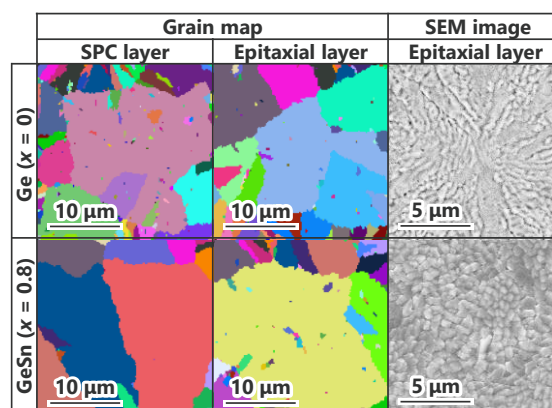


Fig. 1 Crystal grain maps and SEM images of Ge and GeSn (Sn composition $x = 0.8$) films.

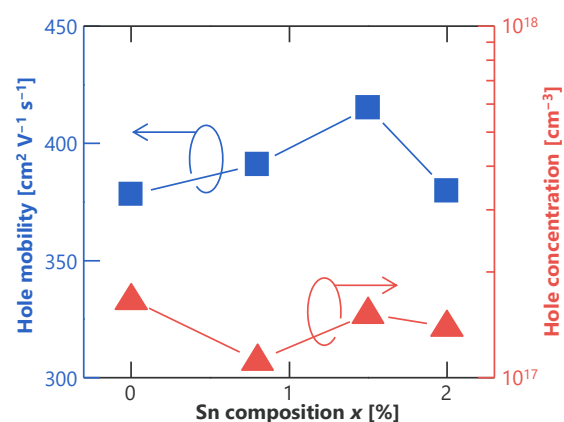


Fig. 2 Sn composition dependence of hole mobility and hole concentration in GeSn films.

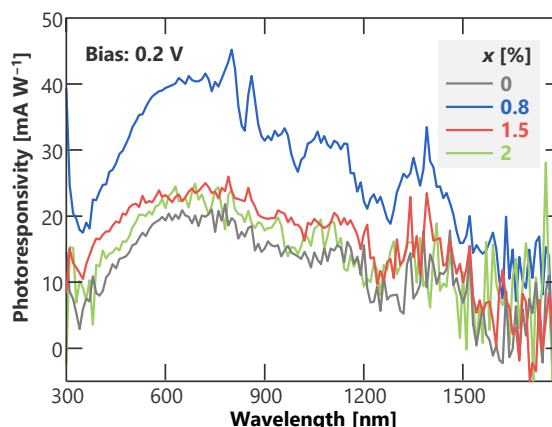


Fig. 3 Sn composition dependence of photoresponse characteristics in GeSn films.

同程度の結晶粒径であり、結晶粒径を引き継ぐように GeSn 層が成長したと考えられる。また、Ge と比較して GeSn 膜において、大粒径化する傾向も見られており、先行研究の報告とも整合する[5,6]。走査電子顕微鏡（SEM）にて表面を観察すると、GeSn 膜表面の凹凸が顕著化しており、Sn 添加によって成長様態が変化した

ことが示唆される。電気的特性を評価した結果を Fig. 2 に示す。すべての試料で膜中のアクセプタ欠陥に起因して p 型伝導を示した[7]。正孔移動度は、Sn 添加によって向上した一方、正孔密度は大きな変化は見られなかった。各組成の GeSn 膜の分光感度スペクトルを Fig. 3 に示す。いずれも 1800 nm 付近から立ち上がりが見られ、近赤外において感度が確認できる。その中でも、 $x=0.8$ において最も高い分光感度が見られた。これは、Sn 添加による結晶粒径の拡大や電気的特性の改善、欠陥補償効果によるものと考えられる[5,6]。GeSn 薄膜の光デバイス応用は活発に研究されてきたが、本研究はガラス上において分光感度が取得された初の成果である。

- [1] R. R. King *et al.*, Appl. Phys. Lett. **90**, 183516 (2007).
- [2] H. Liu *et al.*, Light Sci. Appl. **14**, 9 (2025).
- [3] K. Toko *et al.*, Sci. Rep. **7**, 16981 (2017).
- [4] T. Imajo *et al.*, ACS Appl. Electron. Mater. **4**, 269 (2022).
- [5] S. Maeda *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **14** 54848 (2022).
- [6] S. Maeda *et al.*, Cryst. Growth Des. **23**, 5535 (2023).
- [7] T. Imajo *et al.*, Sci. Rep. **8**, 14941 (2022).

<論文>

- 1. K. Nozawa, T. Ishiyama, Y. Kiyono, K. Yabuki, T. Suemasu, and K. Toko “High-rate capability of III-V anodes enabled by machine-learning-guided compositional design” *Journal of Energy Storage* 154, 121199 (2026).
- 2. Y. Eto, K. Nozawa, T. Suemasu, and K. Toko “Interface engineering with Au nanoparticles for stable and high-capacity Si thin-film anodes” *APL Energy* 4, 016101 (6 pages) (2026).
- 3. A. Morimoto, L. Huang, K. Igura, T. Ishiyama, D. Wang, K. Toko, and K. Yamamoto “Demonstration of CMOS inverter on poly-crystalline Ge on glass” *Materials Science in Semiconductor Processing* 207, 110493 (5 pages) (2026).

- 4. Y. Eto, K. Nozawa, T. Suemasu, and K. Toko “Mitigation of mechanical degradation in silicon thin-film anodes via delithiation cut-off voltage control” *Materials Advances* 7, 192 – 197 (2026).
- 5. Y. Eto, K. Nozawa, R. Ito, T. Suemasu, and K. Toko “Effects of metal substrate types on Li-ion battery anode properties of Si thin films” *Discover Materials* 5, 272 (13 pages) (2025).
- 6. K. Nozawa, K. Igura, T. Mizoguchi, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko “Hydrogen passivation effects on polycrystalline germanium thin films” *NPG Asia Materials* 17, 26 (7 pages) (2025).

<著書>

- 1. 都甲薫「半導体ゲルマニウム薄膜の低温形成技術とデバイスへの応用」(『エレクトロニクスステージ 2026 年 3 月号』, 技術情報協会, 54-57 項) 2026 年
- 2. 都甲薫「談話室: 筑波大学 数理物質系 環境半導体・磁性体研究室の紹介」(応用物理学会薄膜・表面物理分科会 News Letter No.192) 2025 年 (9 月発刊)
- 3. 都甲薫「光学応用に向けたゲルマニウム系薄膜の高品質合成」(月刊オプトロニクス 2025 年 7 月号, 6 pages) 2025 年 (7 月 10 日発刊)

<総説・解説>

- 1. K. Toko, K. Moto, T. Imajo, T. Ishiyama, K. Nozawa, S. Maeda, K. Igura, and T. Suemasu “Progress and perspectives on polycrystalline germanium thin films: Advances in solid-phase crystallization” *Applied Physics Reviews* 12, 031318 (17 pages) (2025).

<特許>

- 1. 都甲薫, 中村宗敦, 前田郷司「半導体装置、及び、半導体装置の製造方法」特許第 7765785 号, 令和 7 年 10 月登録 (令和 4 年 7 月出願)

<学会発表>

国際会議

1. (Invited) Kaoru Toko "Polycrystalline Germanium as a High-Mobility Channel Material for Thin-Film Transistors" *EU-Japan Digital Week 2026*, Tokyo, 2026 年 3 月 25 日
2. (Oral) Koki Nozawa, Takashi Suemasu, Kaoru Toko "Bayesian Optimization-Driven Discovery of Quaternary InGaAsSb Anodes for Ultrafast Charging/Discharging Lithium-Ion Batteries " *MRS2025 Fall meeting*, EN02.07.52, Boston, Dec. 2 (2025).
3. (Oral) Koki Nozawa, Takamitsu Ishiyama, Takashi Suemasu, Kaoru Toko "Vertically Aligned Multilayer Graphene for Flexible Electronics —A Breakthrough in Graphene Architecture " *MRS2025 Fall meeting*, EL09.02.06, Boston, Dec. 2 (2025).
4. (Oral) Yutaka Kiyono, Koki Nozawa, Seo Jisol, Takashi Suemasu, Kaoru Toko "Impact of the precursor conditions on the solid-phase crystallization of amorphous InGaAs thin films on glass substrates" *SSDM2025*, N-6-06, yokohama, Sep. 18 (2025).
5. (Oral) S. Maeda, T. Ishiyama, T. Suemasu, K. Toko "Photovoltaic application of polycrystalline Ge films formed by two-step growth" *The 23rd International Vacuum Congress (IVC-23)*, WL-TF-21, Sydney, Sep. 17 (2025).
6. (Oral) T. Nakajima, T. Ishiyama, S. Maeda, T. Suemasu, K. Toko "Polycrystalline Mg-IV Alloy Thin Films for Eco-friendly Flexible Thermoelectric Devices" *SSDM2025*, E-2-02, yokohama, Sep. 16 (2025).
7. (Oral) Koki Nozawa, Takashi Suemasu, Kaoru Toko "Hardness as a Hidden Key to Durable Ge Anodes: Dopant-Driven Mechanical Softening for Cycle Life Enhancement " *IPST GSC-9*, OC-05, Bogor, Sep. 15 (2025).
8. (Oral) Y. Kiyono, K. Nozawa, S. Jisol, T. Suemasu, K. Toko "Effects of deposition temperature on solid-phase crystallization of InGaAs thin films " *APAC Silicide 2025*, Mon-a-O4, Sendai, Jul. 21 (2025).
9. (Oral) T. Ishiyama, T. Suemasu, K. Toko " Deep

Learning-Based Automated and Fast Analysis of Time-Series Images " *APAC Silicide 2025*, Sun-a-O4, Sendai, Jul. 20 (2025).

10. (Oral) Koki Nozawa, Takashi Suemasu, Kaoru Toko "High Thermoelectric Performance of p/n-type Ge Films Formed by Advanced Solid-phase Crystallization " *APAC Silicide 2025*, Sun-a-O3, Sendai, Jul. 20 (2025).
11. (Oral) Yo Eto, Koki Nozawa, Takashi Suemasu, Kaoru Toko "Enhancing Anode Performance via Substrate Adhesion Control of Si Thin Films " *APAC Silicide 2025*, Sun-a-O5, Sendai, Jul. 20 (2025).
12. (Poster) S. Maeda, T. Ishiyama, T. Suemasu, and K. Toko "Polycrystalline Ge film on glass/plastic substrates as an alternative to single crystal substrates for bottom cell application in multi-junction solar cells" *APAC Silicide 2025*, P-31, Sendai, Jul. 19 (2025).
13. (Poster) Takenori Nakajima, Takamitsu Ishiyama, Shintaro Maeda, Takashi Suemasu, and Kaoru Toko "Sputtering Growth of Polycrystalline Mg-IV Alloys Thin Films for Thermoelectric Applications " *APAC Silicide 2025*, P-29, Sendai, Jul. 19 (2025).
14. (Oral) Koki Nozawa, Takashi Suemasu, Kaoru Toko "High Thermoelectric Performance of p/n-type Ge Films Formed by Advanced Solid-phase Crystallization " *Electronic Materials Conference 2025*, Duke University, Jun. 26 (2025).
15. (Oral) S. Maeda, T. Ishiyama, T. Suemasu, and K. Toko " High quality synthesis of polycrystalline Ge films as infrared light absorbing layers for multi-junction solar cell applications " *53rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 53)*, #1193, Montreal, Jun. 10 (2025).

国内会議

1. [招待講演] 都甲薫、石山隆光「Deep Learning を用いた結晶成長過程の解析」応用物理学会, 名古屋, 2025 年 9 月 8 日
2. (Oral) 野沢 公暉, 末益 崇, 都甲薫 " Record-Low Carrier Densities in Polycrystalline p- and n-Type Ge Thin Films via Hydrogen Passivation " 第 31 回 電子デバイス界面テクノロジー研究会, S2-2-5, 三島, Jan. 30 (2026).

3. (Poster) 江藤 葉, 野沢 公暉, 末益 崇, 都甲薫 "Si 薄膜負極における最適な金属基板の選択と特性改善 " SAT テクノロジー・ショーケース 2026, P-8, つくば国際会議場, Jan. 22 (2026).
4. (Oral) 野沢 公暉, 末益 崇, 都甲薫 "水素プラズマ照射による多結晶 p/n-Ge 薄膜の極低キャリア密度化 " 電子情報通信学会 エレクトロニクス ソサイエティ SDM 研究会 令和 7 年 10 月研究会, SDM2025-51, 東北大学, Oct. 31 (2025).
5. (Poster) 清野 碩, 野沢 公暉, Seo Jisol, 末益崇, 都甲薫 "固相成長法によるガラス上高キャリア移動度 InGaAs 薄膜の実証" 第 16 回半導体材料・デバイスフォーラム, P-22, 九州大学 筑紫キャンパス, Oct. 18 (2025).
6. (Oral) 中島丈範, 石山隆光, 前田真太郎, 末益崇, 都甲薫 "Mg₂SiGeSn 薄膜の極低温合成と熱電性能実証" 第 16 回半導体材料・デバイスフォーラム, O-4, 九州大学 筑紫キャンパス, Oct. 18 (2025).
7. (Oral) 野沢 公暉, 末益 崇, 都甲薫 "下地変調層交換による垂直配向多層グラフェンの合成 " 第 61 回炭素材料夏季セミナー, 草津温泉, Sep. 10 (2025).
8. (Oral) 前田 真太郎, 石山 隆光, 末益 崇, 都甲 薫 "フレキシブル多接合太陽電池に向けた赤外吸収 Ge 層の合成" 第 86 回応用物理学会秋季学術講演会, 9a-N206-9, 名城大, Sep. 9 (2025).
9. (Oral) 江藤葉, 野沢公暉, 末益崇, 都甲薫 "電圧制御による Si 薄膜負極の特性向上" 第 86 回応用物理学会秋季学術講演会, 9a-N206-1, 名城大, Sep. 9 (2025).
10. (Oral) 中島丈範, 石山隆光, 前田真太郎, 末益崇, 都甲薫 "多結晶 Mg₂SiGeSn 薄膜の合成と熱電性能評価" 第 86 回応用物理学会秋季学術講演会, 8a-N401-9, オンライン, Sep. 9 (2025).
11. (Oral) 清野 碩, 野沢 公暉, Seo Jisol, 末益崇, 都甲薫 "多結晶 InGaAs 薄膜の固相成長によるキャリア移動度の向上" 第 86 回応用物理学会秋季学術講演会, 9a-N305-10, オンライン, Sep. 9 (2025).
12. (Poster) 野沢 公暉, 末益 崇, 都甲薫 "垂直配向多層グラフェンの実証 " 第 86 回秋季応用物理学会, 7a-P05-23, 名城大学, Sep. 7 (2025).
13. (Oral) 江藤葉, 野沢公暉, 末益崇, 都甲薫 "Au ナノ粒子の界面挿入による Si 薄膜負極の特性向上" 2025 電気化学秋季大会, S10_2_18, 鳥取大, Sep. 5 (2025).
14. (Poster) 前田 真太郎, 石山 隆光, 末益 崇, 都甲薫 " フレキシブル多接合太陽電池に向けた多結晶 Ge 膜の分光感度実証 " 第 22 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム (第 5 回日本太陽光発電学会学術講演会) , PC-1, 東京理科大学, Jul. 3 (2025).

光エネルギー変換部門

教員：

所裕子（数理物質系・物質工学域・教授）

王駿豪（数理物質系・物質工学域・助教）

大学院生：

赤木慎太郎（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D3）

長島俊太郎（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D3）

清木陸（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）

小林大輝（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

紺野裕生（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

佐藤颯太（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

山口和也（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

牛嶋晃希（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

酒井知輝（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

土田葵（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

渡邊奈々美（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

所裕子、王駿豪

<研究成果>

【 1 】 Pressure-Induced Water Production in a Copper–Chromium Prussian Blue Analog

Prussian blue analogs (PBAs) are cyano-bridged coordination materials that have attracted considerable attention because of their diverse stimulus-responsive functionalities, porous frameworks, chemical stability, and low synthetic cost. In particular, vacancy-type PBAs contain lattice defects that can accommodate water molecules, making them promising materials for investigating water adsorption and release. Against the background of increasing global water scarcity, especially in inland and arid regions, the

development of on-site water production technologies has become an important challenge. Existing porous materials for water harvesting, such as zeolites, silica gels, and metal–organic frameworks, generally require temperature and/or humidity differences to generate liquid water. In this study, we aimed to demonstrate a new approach to water production by using pressure as the driving force and to clarify the mechanism of pressure-induced water release in a copper–chromium Prussian blue analog (**CuCr PBA**).

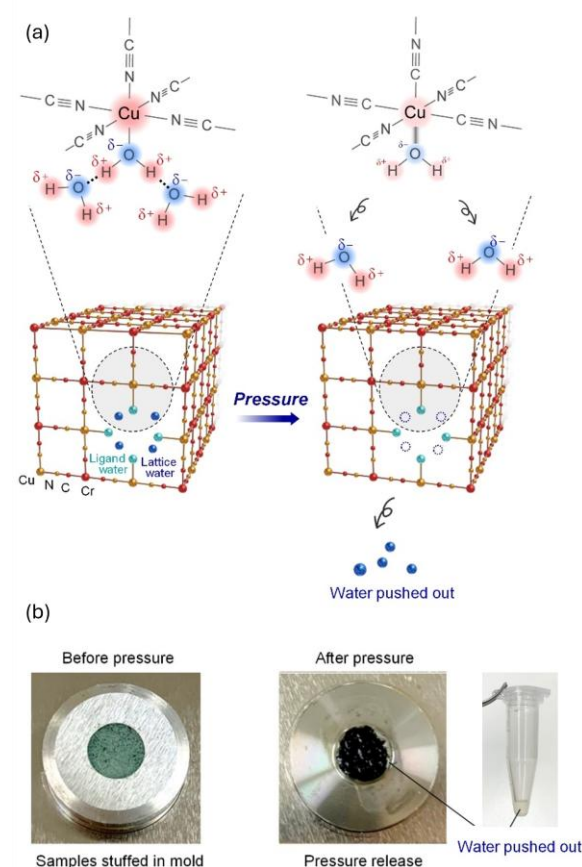


Figure 1. (a) Schematic illustration of the proposed mechanism for the pressure-induced water production of the **CuCr PBA** (a), and the photos of samples mounted in the molds before (left) and after (right) the pressure application (b).

CuCr PBA was synthesized as a vacancy-type cubic framework with the composition $\text{Cu}_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 6.4\text{H}_2\text{O}$. Structural analysis showed that water molecules existed as both ligand water

coordinated to Cu at defect sites and lattice water located in vacancies (Figure 1). When a uniaxial pressure of 1 GPa was applied, water droplets were visibly expelled from the sample. Quantitative collection over repeated trials showed that approximately 3.2 ± 0.4 mg of water was obtained from 13.5 mg of sample, corresponding to about 240 ± 30 g of water per 1 kg of **CuCr** PBA. Infrared spectroscopy revealed a drastic decrease in the OH stretching signal after pressure application, confirming that water molecules were removed from the material. At the same time, changes in the CN stretching bands indicated a pressure-induced modification of the Cu–NC–Cr bonding state.

To clarify the origin of this behavior, soft X-ray absorption and emission spectroscopy were used to probe the hydrogen bonding and electronic states. The results showed that pressure decreased the signals associated with hydrogen-bonded water molecules and induced the appearance of an absorption feature assigned to O 2p–Cu 3d hybrid orbitals. This suggests partial electron transfer from the oxygen of ligand water to copper. X-ray absorption measurements further indicated that the valence state of chromium remained unchanged, while the copper-related spectra reflected this local electronic modification. Powder X-ray diffraction and Rietveld analysis showed that the **CuCr** PBA retained its cubic framework after pressure application, with only a very small lattice contraction, while lattice water around the center of vacancy was selectively removed. These results suggest that pressure strengthens the interaction between copper and ligand water, decreases the polarization of ligand water, weakens hydrogen bonding with neighboring lattice water, and induces hydrophobization of pores at defect sites, leading to water expulsion.

This work demonstrates pressure-induced water production in a Prussian blue analog and provides a new concept for designing water production materials that function without relying on temperature or humidity differences.

【 2 】 Crystallite Size Control of the Metal–Semiconductor Transition in Ti_4O_7

Ti_4O_7 is one of the Magnéli phase titanium oxides and is known as a highly conductive metal oxide showing a metal–semiconductor transition. Because this phase transition strongly affects its electronic properties, controlling the transition behavior is important both for understanding the fundamental physics of Ti_4O_7 and for developing advanced functional materials. In particular, previous studies suggested that phase transitions in Ti_4O_7 can be modified by chemical substitution, oxygen vacancies, and reduction of crystallite size. On this basis, the present study aimed to clarify how further reducing the crystallite size influences the metal–semiconductor transition of Ti_4O_7 .

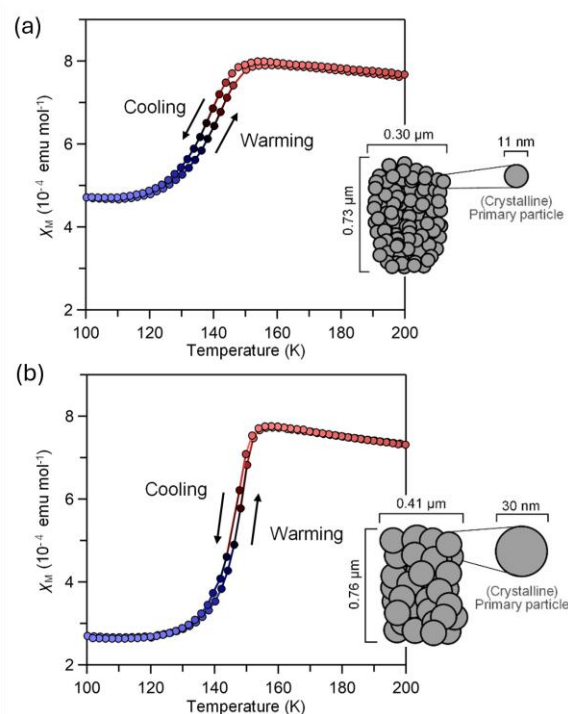


Figure 2. χ_M – T plot on both cooling and heating courses for 11 nm Ti_4O_7 (a) and 30 nm Ti_4O_7 (b) measured under an external magnetic field of 5000 Oe with a temperature sweep rate of 1.0 K min $^{-1}$. Insets are the schematic representation of particle morphology for 11 nm and 30 nm Ti_4O_7 , respectively.

To address this, nanocrystalline Ti_4O_7 samples with controlled crystallite sizes were synthesized from a titanium chloride precursor. Structural analyses confirmed that both samples were pure Ti_4O_7 , with average crystallite sizes of approximately 11 and 30 nm. Magnetic susceptibility measurements revealed that the sample with the smaller crystallite size showed a markedly suppressed phase transition I (Figure 2). The transition fraction of the 11 nm sample was only about 60% of that of the 30 nm sample, and the transition temperature was also slightly lower. Differential scanning calorimetry (DSC) further showed that the transition enthalpy decreased significantly with decreasing crystallite size, from 850 J mol^{-1} for the 30 nm sample to 302 J mol^{-1} for the 11 nm sample.

To understand the origin of this size-dependent behavior, thermodynamic analysis based on the Slichter–Drickamer model was carried out. The calculations suggested that the suppression of the phase transition arises from surface energy contributions, which reduce the transition enthalpy as the crystallite size decreases. These results demonstrate that crystallite size control is an effective strategy for suppressing the metal–semiconductor transition in Ti_4O_7 , and suggest a possible route toward stabilizing the metallic phase at lower temperatures.

【 3 】 Multiscale Phase Nucleation Driven by Photoinduced Polarons

Photoinduced phase transitions are attracting increasing attention because they offer a route to ultrafast control of material properties for future optoelectronic applications. However, although light can trigger electronic excitation on femtosecond timescales, the mechanism by which these microscopic excitations evolve into a macroscopic phase transformation has remained poorly understood. This collaborated research aimed to clarify this multiscale process in a ferroelastic charge-transfer Prussian blue analogue,

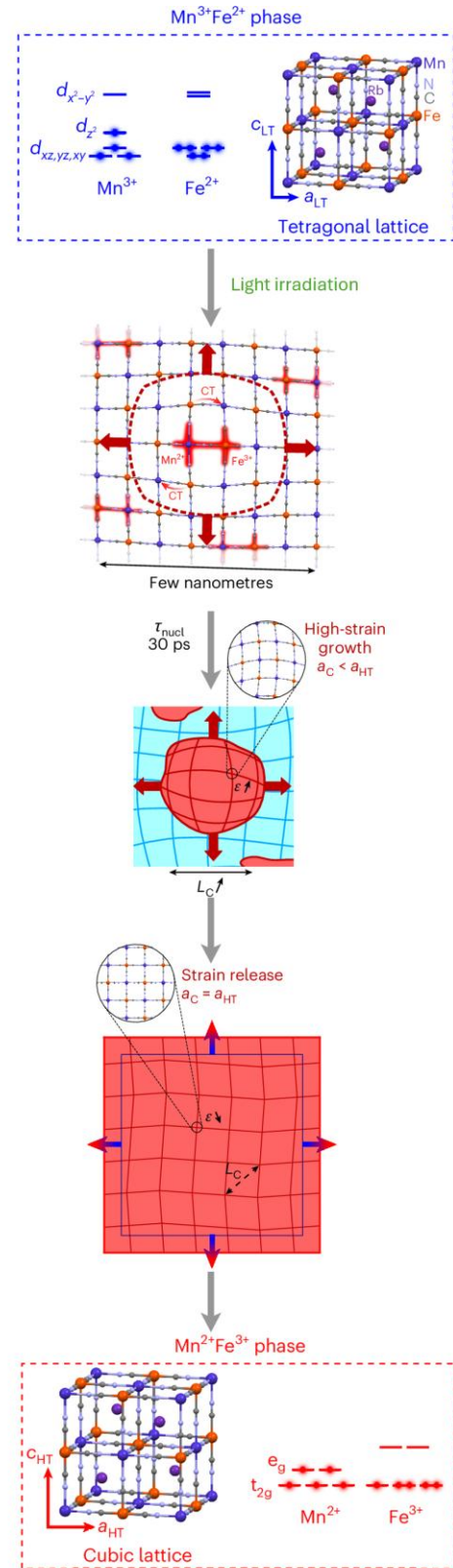


Figure 3. Illustration of Multiscale mechanism of PIPT in $\text{RbMn}_{0.94}\text{Co}_{0.06}\text{Fe}$ from low-temperature phase(top) step-by-step towards high-temperature phase (bottom).

RbMn_{0.94}Co_{0.06}Fe, by combining femtosecond X-ray absorption spectroscopy and time-resolved powder X-ray diffraction.

The results revealed a clear sequential mechanism linking local photoexcitation to macroscopic phase nucleation (Figure 3). First, the initial Mn-centred photoexcitation induced a reverse Jahn–Teller distortion within about 50 fs. This structural reorganization then launched intermetallic charge transfer from Fe to Mn within about 190 fs, producing Mn²⁺-centred charge-transfer polarons. On the picosecond timescale, these polarons equilibrated with the lattice within about 2 ps and generated substantial local strain. Above a threshold fluence, this strain did not simply relax, but instead promoted self-amplified electronic conversion and structural transformation. Time-resolved diffraction further showed that a compressed photoinduced cubic phase nucleated within about 30 ps, followed by lattice expansion within about 60 ps and macroscopic equilibration of the crystal within about 3 ns. The study therefore demonstrates that the phase transition is not instantaneous, but proceeds through a cascade of coupled electronic and structural processes across multiple time and length scales.

A key finding is that photoinduced polarons act as the driving force for cooperative phase nucleation by generating elastic strain in this volume-changing material. This work provides an important mechanistic picture of how microscopic excitations can seed and stabilize macroscopic photoinduced phases, and suggests that elastically driven cooperativity may be a general design principle for efficient photoresponsive functional materials.

<論文>

1. M. Hervé, G. Privault, S. Zerdane, S. Akagi, L.B. Gee, R.D. Ribson, M. Chollet, S. Ohkoshi, H. Tokoro, M. Cammarata, E. Collet "Multiscale phase nucleation driven by photoinduced polarons in a volume-changing material" *Nature Mater.*, 25, 588-594 (2026).
2. T. Kubota, R. Seiki, T. Kondo, V. C. Agulto, M. Nakajima, S. Ohkoshi, H. Tokoro "Suppression of Metal-to-Semiconductor Transition in Nanocrystalline Ti₄O₇ via Crystallite Size Control" *Mater. Advances*, 7, 3247-3253 (2026).
3. S. Akagi, M. Tanaka, J. Wang, H. Kiuchi, Y. Harada, Y. Chen, K. Marumoto, K. Imoto, S. Ohkoshi, H. Tokoro "Pressure-induced water production using a copper - chromium Prussian blue analog" *J. Mater. Chem. A*, 13, 18007-18013 (2025)
4. J. J. Zakrzewski, A. Hoffman, J. Wang, M. Pander, D. Matoga, H. Tokoro, S. Ohkoshi, S. Chorazy "Proton Conduction, Dielectric Relaxation, Photoluminescence, and Photochromism Governed by Humidity and Alcohol Vapors in a Uranyl–Cobalt Framework with Labile Coordination Sites" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 64, e202517109 (2025).
5. A. Hoffman, M. Zychowicz, J. Wang, K. Matsuura, F. Kagawa, J. Rzepiela, M. Heczko, S. Baś, H. Tokoro, S. Ohkoshi, S. Chorazy "Photoluminescent, dielectric, and magnetic responsivity to the humidity variation in SHG-active pyroelectric manganese(II)-based molecular material" *Chem. Sci.*, 16, 8979 (2025).
6. R. Mandal, M. Lorenc, M. Cammarata, M. Levantino, S. Zerdane, E. Janod, L. Cario, H. Tokoro, S. Ohkoshi, E. Trzop, M. Servol, G. Huitric, H. Cailleau, V. T. Phuoc, F. Banhart, C. Enachescu, L. Stoleriu, C. Mariette "Picosecond anisotropic phase separation governing photoinduced phase stability in submicron Ti₃O₅ crystals" *Commun. Mater.*, 6, 209/1-10 (2025)

<学会発表>

国際会議

1. Junhao Wang, Jakub J. Zakrzewski, Mikolaj Zychowicz, Hiroko Tokoro, Szymon Chorazy, Shin-ichi Ohkoshi, "Hybrid Luminescence–Absorption Thermometry for Self-Temperature Sensing in Molecule-Based Magnetic Materials" *10th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC10)*, Hanoi, Vietnam, 2025.10.24-27 (oral)
2. Riku Seiki, Tomoko Kubota, Akito Fujisawa, Akhmad

- Fadel Fadilla, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro, "Relationship between Heat Storage Properties and Crystallite Size of Lambda-Type Titanium Pentoxide" *27th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics*, Porto, Portugal, 2025.07.20-24 (poster)
3. Shuntaro Nagashima, Daiki Kobayashi, Junhao Wang, Kenta Imoto, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro, "Synthesis and spin-crossover behavior of cyanido-bridged Fe(II)–W(IV) complexes incorporating pyridine ligands with different halogen substituents" *19th International Conference on Molecular Magnetism*, Bordeaux, France, 2025.10.27-31 (poster)
 4. Shintaro Akagi, Wang Junhao, Kenta Imoto, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro "Pressure-induced water harvesting using a molecule-based magnet: CuCr Prussian blue analog" *19th International Conference on Molecular Magnetism*, Bordeaux, France, 2025.10.27-31 (poster)
 5. Koki Ushijima, Shintaro Akagi, Junhao Wang, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro "Synthesis and crystal structures of Ni^{II} (3-fluoropyridine)-[W^{IV}(CN)₈] complexes" *19th International Conference on Molecular Magnetism*, Bordeaux, France, 2025.10.27-31 (poster)
 6. Yuki Konno, Erik Lötstedt, Kaoru Yamanouchi, Hiroko Tokoro "Quantum Computing Analysis of Time Evolution of One-dimensional Ising Spin Systems" *15th International Conference on Chemistry and Chemical Process*, Tokyo, Japan, 2026.03.03-06 (poster)
- 国内会議
1. 所裕子「熱力学的双安定性にもとづく新機能物性の開発」 名古屋大学公開講演会、名古屋、2025.11.13 (招待講演)
 2. 所裕子「物質と水の相互作用を利用した磁気状態のスitchング」 第2回有機無機量子スピンサイエンス・テクノロジー研究会、つくば、2025.12.22 (招待講演)
 3. 清木陸、久保田智子、大越慎一、所裕子「結晶子サイズの調整による Ti₄O₇ ナノ結晶における金属-半導体相転移の制御」 日本物理学会第 80 回年次大会、広島、2025.9.16-19 (ポスター)
 4. 清木陸、久保田智子、大越慎一、所裕子「七酸化四チタンナノ結晶の結晶子サイズ調整による金属-半導体相転移の制御」 第 15 回 CSJ 化学フェスタ、名古屋、2025.10.22-24 (ポスター)
 5. 清木陸、久保田智子、大越慎一、所裕子「結晶子サイズ調整による Ti₄O₇ ナノ結晶における金属-半導体相転移の抑制」 日本セラミックス協会 2026 年年会、横浜、2026.3.4-6 (ポスター)
 6. 清木陸、久保田智子、大越慎一、所裕子「七酸化四チタンナノ結晶の結晶子サイズ調整による金属-半導体相転移の制御」 日本化学会第 106 春季大会、船橋、2026.3.17-20 (ポスター)
 7. 長島俊太郎、小林大輝、井元健太、大越慎一、王駿豪、所裕子「Fe(II)-W(IV)オクタシアノ錯体におけるハロゲン置換によるスピントロニクスオーバー協同性の制御」 日本化学会第 106 春季大会、船橋、2026.3.17-20 (口頭)
 8. Shintaro Akagi, Mayuko Tanaka, Junhao Wang, Hisao Kiuchi, Yoshihisa Harada, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro「Pressure-induced water harvesting using a CuCr Prussian blue analog」 錯体化学会第 75 回討論会、長崎、2025.9.15-17 (口頭)
 9. 土田葵、久保田智子、大越慎一、所裕子「アルミニウム置換型七酸化四チタンの合成」 第 15 回 CSJ 化学フェスタ、東京、2025.10.22-24 (口頭)
 10. 山口和也、清木陸、大越慎一、所裕子「バナジウム置換型ラムダ五酸化三チタンの合成」 日本物理学会第 80 回年次大会、広島、2025.9.16-19 (ポスター)
 11. 佐藤颯太、赤木慎太郎、王駿豪、大越慎一、所裕子「2 種の CsNiW オクタシアノ錯体の結晶構造と磁気特性」 錯体化学会第 75 回討論会、長崎、2025.9.15-17 (口頭)
 12. 紺野裕生、Erik Lötstedt、山内薫、所裕子「量子計算による 1 次元イジングスピン系の時間発展挙動」 日本物理学会第 80 回年次大会、広島、2025.9.16-19 (ポスター)
 13. 紺野裕生、Erik Lötstedt、山内薫、所裕子「量子コンピューターを用いた 1 次元イジングスピン系の時間発展計算」 第 15 回 CSJ 化学フェスタ、東京、

2025.10.22-24 (口頭)

14. 紺野裕生、Erik Lötstedt、山内薫、所裕子「量子コンピューターによる時間発展計算の qubit 数比較」
ダイキン-ipi シンポジウム、東京、2025.11.25-27(口頭)
15. 紺野裕生、Erik Lötstedt、山内薫、所裕子「Simulation of the time evolution of the one-dimensional Ising model on a quantum device」 日本化学会第 106 春季大会、船橋、2026.3.17-20 (口頭)
16. 小林大輝、赤木慎太郎、井元健太、大越慎一、所裕子「Cu(II)W(V)オクタシアノ(pyridazine)錯体の合成および溶媒による構造次元制御」 錯体化学会第 75 回討論会、長崎、2025.9.15-17 (ポスター)
17. 小林大輝、赤木慎太郎、井元健太、大越慎一、所裕子「溶媒による構造次元制御を可能とする Cu(II)- W(V)オクタシアノ(pyridazine)錯体の合成と磁気特性」 第 15 回 CSJ 化学フェスタ、名古屋、2025.10.22-24 (ポスター)
18. 小林大輝、井元健太、大越慎一、所裕子「Synthesis and Magnetic Properties of Cu^{II}W^V Octacyanido Complexes Using Water and Methanol Solvents」 日本化学会第 106 春季大会、船橋、2026.3.17-20 (ポスター)
19. Koki Ushijima、Shintaro Akagi、Junhao Wang、Shin-ichi Ohkoshi、Hiroko Tokoro 「Synthesis and crystal structures of two types of octacyano-bridged NiW bimetal assemblies」 錯体化学会第 75 回討論会、長崎、2025.9.15-17 (ポスター)
20. 牛嶋晃希、赤木慎太郎、王駿豪、大越慎一、所裕子「Ni-W オクタシアノ・3-フルオロピリジン錯体の光磁気効果」 日本化学会第 106 春季大会、船橋、2026.3.17-20 (ポスター)
21. 酒井知輝、所裕子「プルシアンブルー類似体における機械学習による磁気特性最適化検討」 日本化学会第 106 春季大会、船橋、2026.3.17-20 (ポスター)

光エネルギー変換部門

教員：

梅田享英（数理物質系・物理工学域・准教授）

大学院生：

島袋聞多（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム M2）

小川宇宙（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム M1）

横山義希（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム M1）

梅田享英

<研究成果>

当研究室では、電子スピン共鳴（ESR）分光を用いて半導体デバイスの欠陥分光評価を行っている。ESR 分光は電子スピンをもった欠陥準位を選択的に観察することができる。さらに、その準位の起源同定が可能なことが ESR 分光の最大の特徴となっている。当研究室には半導体デバイス中の欠陥準位を検出することができる電流検出 ESR 分光技術（Electrically Detected Magnetic Resonance：EDMR）があり、半導体デバイスそのものを評価対象とすることができる。本年度は、半導体技術の基本中の基本であるドーピングについての研究結果を紹介したい。テーマは、長年の謎だった「シリコンの水素ドナー」の解明である。

【 1 】 シリコンの水素ドナーの解明

シリコンに水素イオン注入（プロトン注入）をすることによって発生する水素ドナー（Hydrogen-related donors；HDs）は 1971 年に発見され（JJAP 10, 532 (1971)）、以来、半世紀以上にわたって正体が不明だった謎のドナーである。シリコン中で水素がドナーとなる機構を私たちが初めて解明できたので報告する（文献[1]）。

まず HDs の基本から。水素イオン注入はシリコン表面から最も深いところに精密ドーピングすることができるので、現在では縦型のパワーデバイスの作製で標準的に用いられてい

る。発見後の多くの研究によって、通常のドナーのような置換型不純物ではないこと（図 1(a)）、水素とシリコン以外の元素は関係ないこと、イオン注入以外の方法でも発生できること、シリコンに発生した何らかの構造体（欠陥）と水素が結合することでドナーとなること（図 1(b)）、などが明らかになった。骨格となる欠陥さえあれば、あとは水素と結合させることでイオン化エネルギー 30～80 meV の浅いドナーが発生する。通常、水素との結合のためにイオン注入後に 300～400℃の活性化アニールが用いられる。

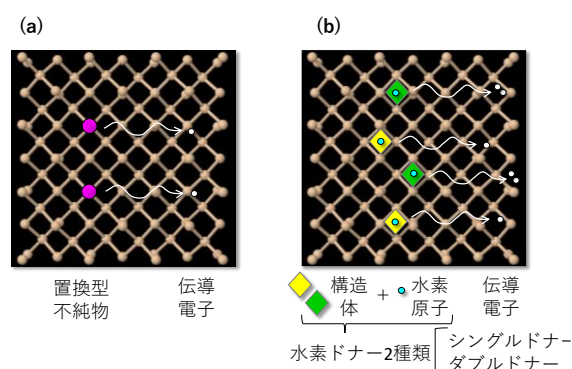


図 1. シリコンのドナー。(a) 標準的な置換型不純物ドナー（シリコンでは P、As、Sb など）。(b) 水素ドナー（HDs）。水素ドナーは構造体（点欠陥）＋水素原子から成る。実験からシングルドナーとダブルドナーの 2 種類の HDs が存在することが分かっている。

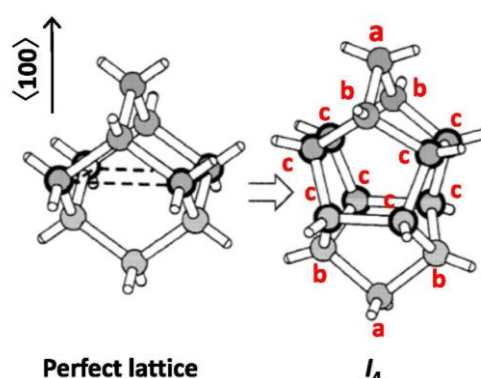


図 2. 水素ドナーHDs の骨格となる点欠陥。I₄ クラスタ。Phys. Rev. B 108, 235201 (2023)から転載。

私たちは HDs を使って Si パワーデバイスを生産している三菱電機株式会社（本件ご担当：清井明さん）とともに HDs の解明に取り組ん

できた。まず、HDs の骨格となる構造体が「格子間原子クラスター (I_4)」(図 2) であることを ESR 分光で決定した (A. Kiyoi, T. Umeda, Phys. Rev. B **108**, 235201 (2023))。さらに、伝導電子を観察できるサイクロトロン共鳴分光と、ドナー電子を観察できる ESR 分光とを同時に測ることで (図 3)、2 種類の HDs が共存し、片方はシングルドナーで、もう片方は **negative- U** (負の実効相関エネルギー) をもつダブルドナーであることも明らかにした。また、 I_4 -水素結合体のドナー電子は ^1H 核スピン超微細分裂を示さないことも報告した。この事実は、ドナー電子と水素原子とが空間的に分離していること (波動関数の重なりが小さいこと) を示唆している。

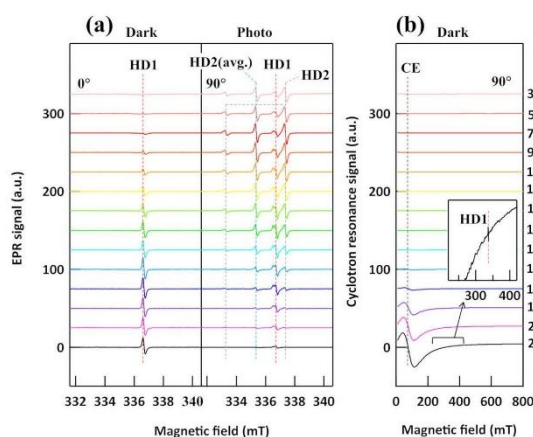


図 3. 水素ドナーHDs の ESR 分光とサイクロトロン共鳴分光。HD1 と HD2 の 2 種類の HDs がある。文献[1]より転載。

以上の事実から一步先に進んで、水素の電子がどのようにしてドナー電子となるのかを解明するために、(1) 電子-核二重共鳴 (Electron-Nuclear Double Resonance : ENDOR) 分光による ^1H 核スピン超微細分裂検出実験と、(2) 第一原理計算 (Quemix 株式会社に依頼、ご担当：西谷侑将さん、松下雄一郎先生) を行った。それぞれ説明する。

(1) ENDOR 実験。ENDOR は ESR 信号線幅に埋もれた核スピン超微細分裂を検出する実験である。ESR を励起しつつ (マイクロ波 9.4GHz による電子スピン励起)、同時に核磁気共鳴を励起する (Nuclear Magnetic Resonance :

NMR)。NMR 励起には RF 帯 1~100 MHz が用いられる。市販 ESR 分光装置 (ブルカー社 E500 装置) の ENDOR オプション+ハイパワーRF アンプ (E&I 社 3200L、300W、250kHz~150MHz) を使って実験した。図 4 が HDs (「MT1/HD1」と呼ばれるタイプ) の ESR 信号を使って検出した ENDOR スペクトル (≡NMR スペクトル) である。 ^{29}Si 核スピン NMR 信号 (共鳴信号中心 2.8 MHz、分裂幅 0.11 MHz) と ^1H 核スピン NMR 信号 (共鳴信号中心 14.3 MHz、分裂幅 0.39 MHz) の 2 つの核スピンが捉えられた。0.39 MHz は磁場換算で 0.16 Gauss (0.016 mT) となるので、この ^1H 超微細分裂は ESR 信号線幅 2 Gauss に完全に埋もれてしまって ESR では見えない。ENDOR だからこそ検出できた信号である。HDs のドナー電子は置換型不純物ドナーのような s 軌道ライクな波動関数ではなく、 $\langle 100 \rangle$ 軸対称の波動関数をもつ。 $\langle 100 \rangle$ 軸上の 2 個の Si 原子上 (図 2 の Si 原子 a) で最大密度を有する。よって波動関数の節に当たる I_4 リング (図 2 の Si 原子 c で作られた四角形) の辺りに水素原子がいれば、 ^1H 超微細分裂が最小になり、実験値のような非常に小さな分裂を示すものと予想される。

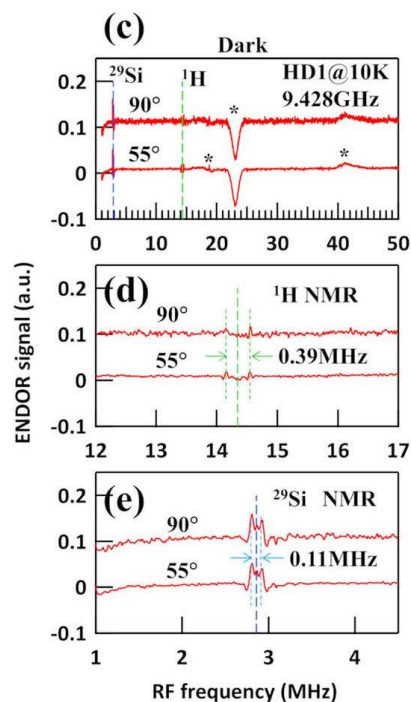


図 4. 水素ドナーHDs の ENDOR 分光。 ^1H 核スピン超微細分裂 0.39 MHz を検出。文献[1]より転載。

(2) 第一原理計算。 I_4 リングの Si-Si 結合の中心に水素を配置する「ボンドセンター型水素 (H_{BC})」を仮定して、 I_4+H 、 I_4+H_2 、 I_4+H_4 、 I_3+H などの第一原理計算を行った。 I_3 は、 I_4 クラスターの前駆体として知られる点欠陥で、 I_3 が 200~300°C のアニールで先行して発生し、次いで I_4 が 300~450°C のアニールで発生することが実験で分かっている。前駆体も水素と結合する可能性があるため I_4 とどのように違うのかを調べてみた。

計算手法は VASP パッケージをベースにし、最終的に HSE06 汎関数を用いた高精度計算を施している。点欠陥としては巨大な I_4 欠陥 (図 2) や、大きく広がったドナー波動関数を計算するために、巨大なスーパーセルを使った大規模計算を行っている (Si 原子数 ≥ 770 個)。この計算はシリコンのバンドギャップ E_g を 1.2 eV とほぼ再現できており、かつ、置換 P ドナーの準位を $E_C - 0.07$ eV (実験値 0.045 eV) と計算できている。ドナー状態を調べるのに十分な精度をもった第一原理計算である。

まず、水素をもたない I_4 のエネルギー準位の計算結果は図 5 のようになる。伝導帯端 E_C (Conduction-Band Edge: CBE) のそばに欠陥準位を作ることが分かる。私たちはこの準位を **near-CBE states** と名付けた。これがドナー準位の素になる。この準位に水素の電子が入れば浅いドナーの完成である。 I_3 に対しても同様の **near-CBE states** が得られる。 I クラスターに共通した性質と推測される。さらに荷電状態 +1 ~ -2 に対して、 I_4 の生成エネルギーのフェルミレベル依存性を調べてみると、図 6 のように (0/-1) 準位と (-1/-2) 準位が極めて接近していることが分かった (接近しているために図では (0/-2) と表示している)。これは -1 荷電と -2 荷電が共存できることを示している。言い換えれば、 I_4 が **negative- U** の性質をもち得ることを示唆しており、「**negative- U** のダブルドナーが共存する」という実験事実をうまく説明することができる。

次に、 I_4 に H_{BC} を追加した計算結果を図 7(a) に表示する。水素の個数に関係なく、**near-CBE states** がほぼ保たれており、さらに、水素の電子が **near-CBE states** に収容されていることが

分かる。図 7(b) は I_4 から離れた位置に H_{BC} を置いたときの計算結果で、この時は、 H_{BC} が作る深い準位に水素の電子が入り、浅いドナーとはならないことを示している。さらに図 7(a) の状態に対して、 1H 核スピン超微細分裂を第一原理計算したところ、実験値とコンシステントな 0.22 MHz の計算結果を得た。

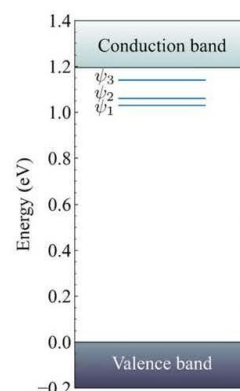


図 5. I_4 の高精度第一原理計算結果。near-CBE states をもつことが特徴。文献[1]より転載。

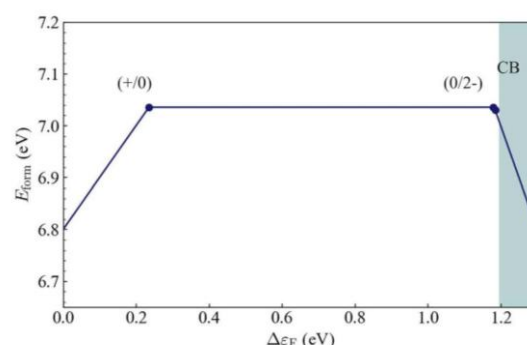


図 6. I_4 の荷電状態のフェルミレベル依存性。中性 (0)、-1、-2 荷電を取りやすい **negative- U** 的な性質が見られ、実験事実を説明できる。文献[1]より転載。

水素の電子が **near-CBE states** に入る過程をもっと詳しく調べてみると図 8(a) のようになる。まず I_4+H_{BC} が **near-CBE states** を作ることは前述の通り。 I_4 が作る **near-CBE states** の波動関数と水素原子の波動関数はほとんど重ならないので (1H 超微細分裂の小ささで実証済み)、**near-CBE states** は H_{BC} を複数個追加してもほぼそのまま保たれる。一方、 H_{BC} からは図に示したような σ_{sp} 、 σ_{sp}^* 、 σ_p 、 σ_p^* の 4 つの準位が発生する。前 2 者は Si-Si 結合の $3p$ 軌道と H_{BC}

の $1s$ 軌道の混成による結合性軌道と反結合性軌道。残りの 2 者は Si-Si 結合の結合性軌道と反結合性軌道から派生した準位である。水素の 1 電子は、この Si-Si 結合由来の σ_p^* 準位に収容される。 σ_p^* の波動関数は、2 個の Si 原子にわたって $+/-+/-$ のような位相で分布しており（したがって反結合性軌道の性質をよく保っている）、 H_{BC} の $1s$ 軌道との重なり積分が完全にゼロになる。したがって、そのエネルギー位置は H_{BC} の挿入の影響を受けない。 I_4 リングの Si-Si 結合は通常結合よりも圧縮されている（図 8(a) の原子モデル参照）。そのために結合性-反結合性分裂が大きくなって CBE を超えた位置に σ_p^* が発生する（図 8(a)）。このために H_{BC} のもつ 1 電子は、下方にある near-CBE states に移動する。これが水素の電子が near-CBE states に移るメカニズムである。仮に、 H_{BC} を I_4 から離れた位置に置いた場合は図 8(b) のようになる。 σ_p^* 準位は $E_V + 0.8$ eV に位置しており、near-CBE states には届かない。その結果、浅いドナーにはならない。これは σ_p^* を形成する結合性-反結合性分裂が小さいためとして説明される。

同じような議論は、同じく圧縮された Si-Si 結合をもつ $I_3 + H_{BC}$ でも成り立つ。 I_3 も near-CBE states を作るので $I_3 + H_{BC}$ も浅いドナーを発生させることができる。しかも、水素原子との結合エネルギーが I_4 よりも I_3 のほうが大きかったので、理論上は $I_3 + H_{BC}$ のほうが安定な水素ドナーになり得る。しかし実験では、水素ドナーは $I_3 + H_{BC}$ の活性化アニール（200～300℃）では発生しない。これは水素ドナーが補償欠陥によって相殺されているためと考えられる。200～300℃ではアニールが不十分で補償欠陥がまだ残っているが、300～450℃アニールで補償欠陥が十分に取り除かれると、 $I_4 + H_{BC}$ の水素ドナーが顕著に見えるようになるものと考えられる。

I_4 リングは最大 4 個までの水素原子を収容することができる。それに応じてシングルドナーになったり（ $I_4 + H_{BC}$ ）、2 個の H_{BC} からの水素供給を受けてダブルドナーになったりすることができる。

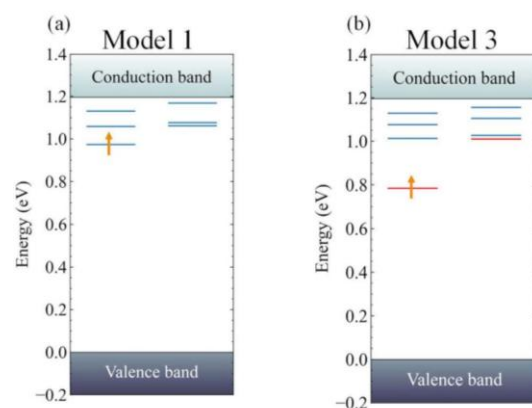


図 7. $I_4 + H_{BC}$ の第一原理計算結果。(a)は I_4 リングに H_{BC} を挿入した場合。(b)では I_4 から離れた位置に H_{BC} を挿入。(a)では near-CBE states に水素原子の電子が収容され、(b)ではそれとは別の深い準位に収容されている。文献[1]より転載。

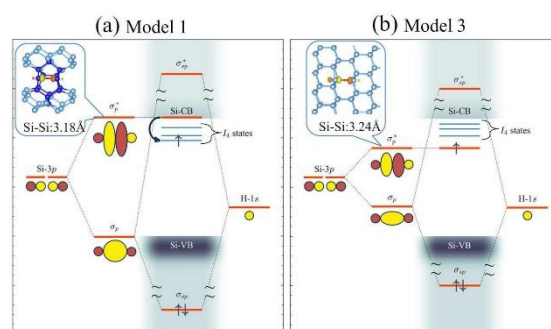


図 8. 水素ドナー発生のメカニズム。 I_4 の作る near-CBE states に水素 H_{BC} の電子が移動して完成する。 H_{BC} の電子を収容する σ_p^* 準位が near-CBE states よりも高い位置にくるのがポイント。(a) I_4 リングに H_{BC} を挿入した場合は σ_p^* 準位が near-CBE states よりも高くなるので、水素から I_4 へ電子の移動が起きるが、(b) I_4 から離れた H_{BC} ではそうはならない。文献[1]より転載。

【 2 】シリコン以外の半導体への水素ドナーの展開

水素ドナーの発生は、near-CBE states を発生させる欠陥と H_{BC} の融合によってもたらされる。このコンセプトはシリコンに限らず、他の半導体でも適用可能ではないかと考えられる。その発展性を調べるために、ダイヤモンド（ $E_g = 5.47$ eV）と AlN（ $E_g = 6.1$ eV）における H_{BC} を第一原理計算で調べてみた。どちらの半導体も p 型ドーピングは容易であるが、 n 型ドーピ

ングに困難を抱えている。前者は置換 P ドナーによる n 型ドーピングが可能であるが、そのイオン化エネルギーは 0.6 eV にも達し、通常の意味でのドナーの域を超えている。AlN では GaN と同様に置換 Si ドナーが n 型ドーピングを可能にしているが、Ga を Al に置換していくにしたがってイオン化エネルギーが 0.015 eV (GaN) から 0.2 eV 以上 (AlN) に深くなっていくことが知られている。これは置換型不純物の「DX センター化」に由来する現象で、イオン性の強い化合物半導体の宿命とも言える性質である。ゆえに解消は難しいとされている。そのため、どちらのワイドギャップ半導体でも水素ドナーのような浅いドナーが発生すれば革新的な技術になり得る。

near-CBE states を作る点欠陥のデザインには、ここでは触れない。基本的にはシリコン同様に格子間原子をベースにしたデザインになると思われる。空孔型欠陥は原則、ダングリングボンドを発生するので、深い欠陥準位を発生させて補償欠陥として働いてしまうからである。near-CBE states のような CBE にごく近い電子状態は、エネルギーバンドそのものを構成する通常結合を少し改変すれば発生させやすいと思われるので、一般論では格子間原子のほうが水素ドナーのデザインに適している。

ここでは第一原理計算を使って、 H_{BC} と格子間位置の水素原子を比較してみた。水素ドナーに必要な H_{BC} が安定かどうか？である。その結果が図 9 にある。ダイヤモンド中の水素原子は元々「 H_{BC} が一番安定」との第一原理計算の報告があり、私たちの計算もそれをなぞっている。ダイヤモンド中の水素原子は、図 9(a) のように C-C 結合に入り込んで H_{BC} となったほうが、格子間位置の孤立状態 (図 9(b)) よりも常に安定であり、したがって、適切な near-CBE states と圧縮された C-C 結合さえあれば、浅い水素ドナーを作ることができると予想される。

他方で、イオン結合性の AlN では H_{BC} は安定ではなかった。格子間位置の水素原子 (図 9(d)) のほうが圧倒的に安定である。さらに問題なのはボンドセンター位置に置いた水素が自動的に N-H 結合のように片方の原子と結びついてしまうことである (図 9(c))。その準位

はたまたま CBE の近くにあるが、(d) の格子間位置の水素原子のほうが圧倒的に電子のエネルギーが低いので (d) の構造に緩和してしまう。以上の簡易的な考察より、共有結合性の半導体では H_{BC} が十分に安定であり、near-CBE states を用意することができれば水素ドナーの可能性が開かれることが分かった。

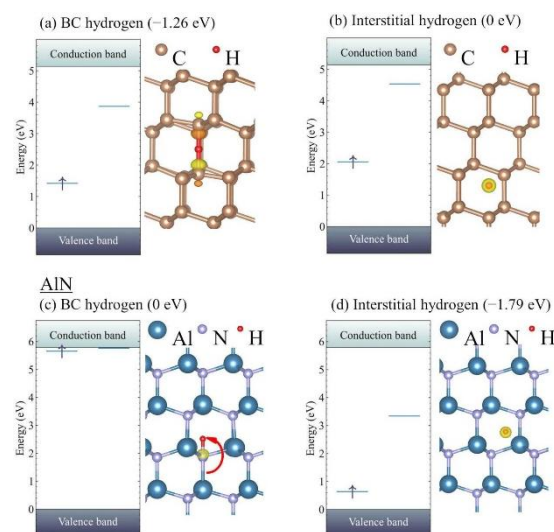


図 9. 他の半導体への水素ドナーの展開可能性を調べる。(a)、(b)ダイヤモンド ($E_g = 5.47$ eV)。(c)、(d)AlN ($E_g = 6.1$ eV)。ダイヤモンドでは H_{BC} が安定的に存在することができ、適切な near-CBE states を作ることができれば浅い水素ドナーの創出が可能である。文献[1]より転載。

<論文発表>

1. A. Kiyoi, Y. Nishiya, Y. Matsushita, T. Umeda, “Advancing N-type doping in semiconductors through hydrogen-defect interactions”, Commun. Mater. 7, 8 (2026).
2. E. Kano, S. Hattori, K. Shiraishi, A. Oshiyama, T. Umeda, T. Narita, T. Kachi, N. Ikarashi, “Structure of the very first atomic layer of Ga oxide on GaN at GaN oxidation front”, Appl. Phys. Lett. 127, 032112 (2025).

<著作物>

1. 「半導体の酸化機構と酸化膜」(応用物理学会半導体分野将来基金委員会編、近代科学社、2026 年 2 月、402 ページ、ISBN: 9784764961340)、「第 7

章・ESR 分光で見る界面欠陥：Si と SiC」、梅田
享英、pp. 212-237.

<学会発表>

国際会議

1. T. Umeda, “Carbon P_b centers at 4H-SiC/SiO₂ interface”, Int. Workshop on Dielectric Thin Films for future electron devices (IWDTF2025) Sendai, Japan, 2025.11.06-11.07 (Invited).

国内会議

1. 島袋聞多、西谷侑将、堀内颯介、染谷満、平井悠久、渡部平司、松下雄一郎、梅田享英「4H-SiC(0001)/SiO₂ 界面の P_{bc} タイプ 2 センター」第 86 回応用物理学会秋季学術講演会、名城大学天白キャンパス、2025.09.07～10（口頭）。
2. 島袋聞多、安達慧悟、染谷満、平井悠久、渡部平司、梅田享英「ドライ酸化とウェット酸化 4H-SiC(0001) MOSFET の界面欠陥の電流検出 ESR 分光による比較」第 73 回応用物理学会春季学術講演会、東京科学大学大岡山キャンパス、2026.03.15～18（口頭）。
3. 清井明、西谷侑将、松下雄一郎、梅田享英「水素関連ドナーにおける水素の役割」第 73 回応用物理学会春季学術講演会、東京科学大学大岡山キャンパス、2026.03.15～18（ポスター）。
4. 梅田享英「MOSFET の欠陥起源同定に向けた電流検出 ESR 分光と新しいテクニック」第 73 回応用物理学会春季学術講演会、東京科学大学大岡山キャンパス、2026.03.15～18（招待講演）。