

多元系機能材料研究会
2012年度 年末講演会
予稿集

平成24年11月30日～12月1日

新潟大学 五十嵐キャンパス

平成 24 年度 多元系機能材料研究会 年末講演会プログラム

於 新潟大学五十嵐キャンパス大学院自然科学研究科大会議室

■ 11 月 30 日 (金)

13:00~13:10

研究会委員長挨拶：白方祥（愛媛大学）

13:10~13:50

招待講演「化合物半導体の薄膜作製評価と多元系機能材料研究会 ―新機能・新材料を目指して―」

松本俊（山梨大学）

13:50~14:05

「MnAs/ZnSnAs₂/ZnSnAs₂:Mn の磁気輸送特性」

○大前洗斗，神保良夫，内富直隆（長岡技術科学大学）

14:05~14:20

「ゾル-ゲル法で成膜した金属ナノ粒子分散誘電体薄膜の光学特性と機能性材料への応用」

○若木守明，横山英佐（東海大学）

14:20~14:35

「Cu₂ZnSnS₄ 薄膜発光スペクトルの組成比依存」

○進士智一¹，田中久仁彦¹，中村竜太¹，打木久雄¹，神保和夫²，鷲尾司^{2,3}，片桐裕則^{2,3}

(¹ 長岡技術科学大学，² 長岡工業高等専門学校，³ 独立行政法人科学技術振興機構，CREST)

14:35~14:50

「第一原理計算から見た CZTS 系太陽電池材料の欠陥構造 ― CIS 系材料との違い―」

○前田毅，中村哲士，和田隆博（龍谷大学）

14:50~15:05

休憩

15:05~15:45

招待講演「CZTS 系薄膜太陽電池の作製と評価」

片桐裕則（長岡工業高等専門学校，科学技術振興機構 CREST）

15:45~17:00

ディスカッションセッション「高効率 CZTS 系太陽電池の作製のための薄膜作製方法」

- 蒸着法の現状と課題に関する話題提供 10 分

柴田肇（産業技術総合研究所）

- ナノ粒子法の現状と課題に関する話題提供 10 分

「Cu₂ZnSn(S,Se)₄ ナノ粒子を用いた塗布型太陽電池の開発」

○張毅聞¹，吉原知宏²，陶山直樹²，殷明¹，山田明²（¹ 凸版印刷株式会社，² 東京工業大学）

- 非真空法の現状と課題に関する話題提供 10 分

「非真空プロセスによる CZTS 系太陽電池の作製」

池田茂（大阪大学）

その後ディスカッションタイム

■ 12月1日(土)

9:10~9:50

招待講演「化合物太陽電池の宇宙応用ー現状と展望ー」

今泉充(宇宙航空研究開発機構)

9:50~10:05

「CdTe太陽電池におけるカーボン電極を用いないCdTe層へのCuドーピング法の検討」

○岡本保, 林亮二, 原茂樹, 小川洋平(木更津工業高等専門学校)

10:05~10:20

硫化法によるSnS薄膜成長とSnS太陽電池の試作

○平松昂, 久富一真, 永易京, 森賢志, 平野卓三, 清水翼, 杉山睦(東京理科大学)

10:20~10:30

休憩

10:30~11:50

ポスターセッション

11:50~11:55

閉会の辞

13:20~14:20

希望者は塩川酒造(徒歩15分)の酒蔵見学

ポスターセッションプログラム

P-1 「ELによるCIGS太陽電池の電子線照射効果の評価」

川北士郎¹, 今泉充¹, 艸分宏昌¹, 石塚尚吾², 柴田肇², 仁木栄², 奥田修一³ (¹宇宙航空研究開発機構, ²産業技術総合研究所, ³大阪府立大学)

P-2 「CIGS太陽電池に向けたアモルファスZn-Sn-Oバッファ層の成長」

張紹偉, 石川薫, 杉山睦(東京理科大学)

P-3 「CIGS薄膜をエッチングしたKCN系廃液の安全処理と他材料へのリサイクル」

庄子亮介, 藤野陽, 庄司竜輝, 秋津貴城, 杉山睦(東京理科大学)

P-4 「クランク型ボールミルを用いたCu-III-VI族系化合物結晶の合成」

赤木洋二, 徳留勇樹(都城工業高等専門学校)

P-5 「攪拌機を用いたCuInS₂多孔質結晶の合成条件の検討」

高岡康平, 永崎瑞樹, 赤木洋二(都城工業高等専門学校)

P-6 「PLD法を用いたCuInS₂薄膜の作製」

堀川祐輔¹, 工藤翔平¹, 下園庸介¹, 吉田亮¹, 沈用球², 脇田和樹¹ (¹千葉工業大学, ²大阪府立大学)

P-7 「Ar希釈H₂S中でのCuとInの交互スパッタ法によるCuInS₂薄膜の作製」

小野友也, 野本隆宏, 坪井望(新潟大学)

- P-8 「ゾルゲル硫化法を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の作製における塩素フリー溶液の検討」
佐久間広太, 田中久仁彦, 打木久雄 (長岡技術科学大学)
- P-9 「急速加熱法を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の薄膜改善」
中野裕也, 田中久仁彦, 打木久雄 (長岡技術科学大学)
- P-10 「スパッタ法で作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の単元、三源ターゲットによる違いの検討」
中村竜太¹, 田中久仁彦¹, 打木久雄¹, 神保和夫², 鷲尾司^{2,3}, 片桐裕則^{2,3} (¹長岡技術科学大学, ²長岡工業高等専門学校, ³独立行政法人科学技術振興機構, CREST)
- P-11 「AAO マスクを用いてめっき法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ナノワイヤの作製」
王崇娥, 田中良典, 清水智弘, 新宮原正三 (関西大学)
- P-12 「 $\text{CuInS}_2\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 結晶の作製と評価」
小川貴史, 中村謙太, 安芸恵太, 大石耕一郎, 深井翔太, 山崎誠, 片桐裕則 (長岡工業専門高等学校)
- P-13 「 Cu_2SnS_3 薄膜太陽電池特性の Cu/Sn 組成比依存性」
栗飯原直也¹, 豊永詞¹, 荒木秀明^{1,2}, 神保和夫¹, 片桐裕則¹ (¹長岡工業高等専門学校, ²独立行政法人科学技術振興機構, さきがけ)
- P-14 「 Cu_2SnS_3 薄膜の発光スペクトルの観測」
後藤祐輔¹, 田中久仁彦¹, 打木久雄¹, 栗飯原直也², 荒木秀明^{2,3} (¹長岡技術科学大学, ²長岡工業高等専門学校, ³独立行政法人科学技術振興機構, さきがけ)
- P-15 「反応性スパッタ法により作製した $\text{a-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜における製膜条件による特性への影響」
鈴木俊正, 加藤好徳, 片山竜一, 伊藤貴司, 野々村修一 (岐阜大学)
- P-16 「硫化法を用いた SnS 薄膜のキャリア密度制御」
久富一真, 永易京, 森賢志, 平松昂, 杉山睦 (東京理科大学)
- P-17 「可視光透過型太陽電池に向けた $\text{NiO}:\text{Cu}$ 薄膜の成長」
橋本龍一¹, 中村文香¹, 川出大佑¹, 山下貴史¹, 石田淳¹, 秩父重英², 杉山睦¹ (¹東京理科大学, ²東北大学)
- P-18 「対向ターゲット式反応性交互スパッタ法による p 形 NiO 薄膜の作製」
高橋雄大, 古谷靖明, 野本隆宏, 坪井望 (新潟大学)
- P-19 「 Ce^{3+} 添加による CaGa_2S_4 中の欠陥の ESR 測定」
北嶋一徹¹, 滝沢武男¹, 日高千晴¹, 野村重孝² (¹日本大学, ²東京理科大学)
- P-20 「 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 赤色発光の希土類元素共添加による増感現象の ESR 研究」
北嶋一徹¹, 滝沢武男¹, 日高千晴¹, 野村重孝² (¹日本大学, ²東京理科大学)

- P-21 「EuGa₂S₄ スパッタ膜の発行と透過率」
土肥稔（静岡理科大学）
- P-22 「スプレー熱分解硫化法により作製された SrGa₂S₄:Eu 薄膜の発光特性」
谷祐太郎，加藤有行（長岡技術科学大学）
- P-23 「マイクロエマルジョンを用いたポリオール法による YVO₄:Bi ナノ蛍光体の作製」
池口明良，磯前厚，加藤有行（長岡技術科学大学）
- P-24 「電気泳動堆積法によるペロブスカイト蛍光体薄膜の作製」
加藤陸，加藤有行（長岡技術科学大学）
- P-25 「層状結晶 GaSe のフォトルミネッセンススペクトル」
大杉信斗¹，米田稔¹，瀬戸悟²，神谷なお美³，吉野賢二³（¹ 岡山理科大学，² 石川工業高等専門学校，³ 宮崎大学）
- P-26 「ゾルゲル法により作成した有機/無機ハイブリッド薄膜と発光ダイオードへの応用」
大谷直毅，實井祐介，木村慎平，中川諒，殿井將文（同志社大学）
- P-27 「ZnSnAs₂/InAlAs 積層構造の作製および評価」
鈴木晶子，大前洗斗，豊田英之，内富直隆（長岡技術科学大学）
- P-28 「Si(111) 面上 GaSb ヘテロエピタキシャル薄膜の構造評価」
豊田英之，神保良夫，内富直隆（長岡技術科学大学）
- P-29 「鎖状タリウム化合物における光照射による表面形状変化」
梅崎美亜¹，沈用球¹，脇田和樹²，Nazim Mamedov³（¹ 大阪府立大学，² 千葉工業大学，³ アゼルバイジャン科学アカデミー）
- P-30 「層状 TlGaS₂ の誘電率スペクトルの温度特性」
川端利幸¹，沈用球¹，脇田和樹²，Nazim Mamedov³（¹ 大阪府立大学，² 千葉工業大学，³ アゼルバイジャン科学アカデミー）
- P-31 「三元 Tl 系化合物の光第二高調波発生法による結晶構造の評価」
荒木祥人¹，宮本桂¹，浅葉亮¹，沈用球²，三村功次郎²，脇田和樹¹，Nazim Mamedov³（¹ 千葉工業大学，² 大阪府立大学，³ アゼルバイジャン物理学研究所）
- P-32 「第一原理計算による II-VI 族化合物半導体の酸素ドーピングの電子構造の解析」
石川真人¹，中山隆史²（¹ 横河電機株式会社，² 千葉大学）
- P-33 「(Pb,M)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O_z (M : Co, Ni, Zn) の組成と電気的性質」
前田敏彦，田代大陸，春田正和，堀井滋（高知工科大学）
- P-34 「歪環境下における Ni シリサイドの相図」
飯塚将太，中山隆史（千葉大学）

化合物半導体の薄膜作製評価と多元系機能材料研究会

—新機能・新材料を目指して—

山梨大学 工学部 電気電子工学科 松本 俊

1. 多元系機能材料研究会

本研究会は1986年に「三元・多元機能性材料研究会」として発足、2004年に「多元系機能材料研究会」と改称、カルコパイライト型半導体等の新材料の探索と新機能の開発をめざして活動してきた。最近実用化されて産業界で注目されているCIGS系太陽電池はひとつの重要な成果である。2013年からは「多元系化合物・太陽電池研究会」と改組して新たにスタートする。

筆者も長年本研究会に参加し、新機能新現象を目指してカルコパイライト型半導体やwide gap半導体の薄膜成長・評価とナノ構造作製に従事してきた。以下では多重量子井戸(MQW)構造における励起子の移動現象を紹介する。

2. 半導体ナノ構造中の励起移動

2.1. はじめに

半導体ナノ構造のエネルギー極小点間の励起移動は、次世代の光電子ナノデバイスの動作の基礎過程として期待される。筆者らは希薄磁性半導体(DMS)と非磁性半導体(NMS)で構成したMQW構造をMBE法で作製し、井戸から井戸へと励起子が移動する現象を調べている。

2.2. NMS井戸とDMS井戸の基本特性

一連の研究で用いた試料はZn-Cd-Mn-Se系量子井戸である。ZnSe/ZnCdSe/ZnSeとZnSe/ZnCdMnSe/ZnSe単一量子井戸(SQW)試料の円偏光分離磁気PLスペクトルを図1に示す。前者はNMS井戸、後者はDMS井戸を持つ。井戸局在励起子準位は外部印加磁界によってup-spin(σ^-)準位とdown-spin(σ^+)

準位に分裂する(Zeeman効果)。NMS井戸では低エネルギー側のup-spin(σ^-)準位に励起子が優先的に分布する結果、 σ^- 円偏光発光が σ^+ 円偏光発光より強くなる。円偏光度Pは

$$P = \frac{I(\sigma^+) - I(\sigma^-)}{I(\sigma^+) + I(\sigma^-)}$$

と定義される。 $I(\sigma^+)$ 、 $I(\sigma^-)$ はそれぞれの発光強度である。図1(a)のNMS井戸は $B=8T$ で8%の負の円偏光を示す。一方、DMS井戸では巨大Zeeman効果で大きな逆向き分裂が発生し、大きな正の円偏光が観測される。図1(b)のDMS井戸では $B=8T$ で $P=+98\%$ である。

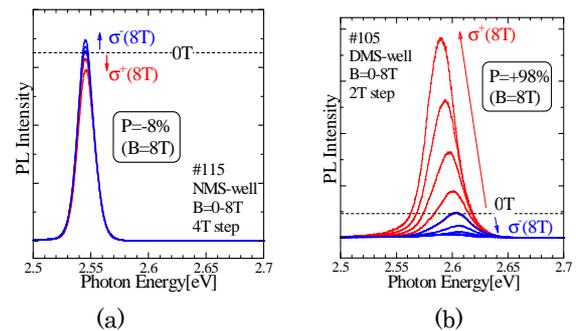


図1 (a)NMS SQWと(b)DMS SQWの磁気PLスペクトル

2.3 DMS-NMS二重量子井戸

DMS井戸とNMS井戸がNMS障壁層を介して結合した二重量子井戸(DQW)構造の磁気PLスペクトルを図2に示す。DMS井戸層、NMS井戸層、中間障壁層の厚みはそれぞれ

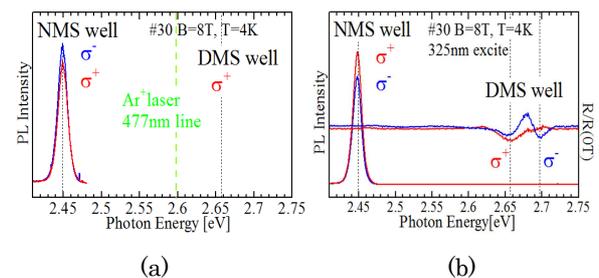


図2 DMS-NMS DQWの磁気PLスペクトル。(a)477nm励起、(b)325nm励起

18Å、88Å、48Å、DMS 井戸と NMS 井戸の局在励起子の基底状態のエネルギーはそれぞれ 2.68eV と 2.45eV である。この試料を Ar⁺ レーザーの 477nm(2.60eV)光と He-Cd レーザーの 325nm(3.82eV)光で励起したときの PL スペクトルが図 2(a)と(b)である。477nm 励起では NMS 井戸にのみ、325nm 励起では両井戸に励起子が注入される。2.45eV の発光ピークが NMS 井戸局在励起子の再結合による発光であり、その円偏光度には再結合時の励起子の spin 状態が反映される。477nm 励起では NMS SQW 試料と同様に負の円偏光を示すが、325nm 励起では DMS 的な正の円偏光が観測された。この試料では DMS 井戸からの発光は観測されないが、反射スペクトルには大きな Zeeman 分裂を伴う励起子遷移による信号が観測されている。

NMS 井戸から観測された正の円偏光は以下のように説明される。DMS 井戸に注入された励起子は大きな Zeeman 分裂のために down-spin (σ^-)状態に偏極し、スピン状態を保存して NMS 井戸に移動、基底状態にまでエネルギー緩和したのち、 σ^+ 円偏光を発生して消滅する。この発光が NMS 井戸発光の正円偏光成分に寄与する。一方、直接 NMS 井戸に注入された励起子は up-spin(σ^+)状態に偏極し、 σ^- 円偏光発光をともなって消滅する。図 2(b)では両者の足し合わせが観測されている。DMS 井戸と NMS 井戸への励起子注入割合を変化させると NMS 井戸発光の円偏光度が変化する。DMS 井戸からの発光が観測されないのは、DMS 井戸に注入された励起子の発光寿命より移動寿命の方が短いと考えられる。

2.4 多重量子井戸における励起移動

量子井戸局在励起子の井戸間移現象を明確にするために DMS 井戸と NMS 井戸 1、2、3 を有する試料を作製した。図 3 にその構造

と各井戸の励起子準位を示す。DMS 井戸と NMS 井戸 1、2 には励起子の基底準位のみが存在し、それらの準位はほぼ 1 LO フォノンエネルギーだけ離れている。

DMS 井戸、NMS 井戸 1、2 からの磁気 PL スペクトルと各井戸発光の円偏光度の磁界依存性を図 4 (a)、(b)に示す。三つの発光ピークが各井戸局在励起子の発光である。NMS 井戸 1 の発光の円偏光度は $B=4T$ 以上で正になり $B=7T$ 付近で最大になる。このとき DMS 井戸から NMS 井戸 1 へ σ^+ 励起子が最も効率よく移動することがわかる。この磁界で DMS 井戸の σ^+ 励起子準位と NMS 井戸 1 の励起子準位のエネルギー差が 1 LO フォノンエネルギーに等しくなることから、移動現象に LO フォノンが関与することがうかがえる。NMS 井戸 2 からの発光の正の円偏光度は、DMS 井戸とのエネルギー差が 2LO に近づく $B=8T$ 以上の磁界でピークをとると予想される。

講演では移動の動特性にも言及する。

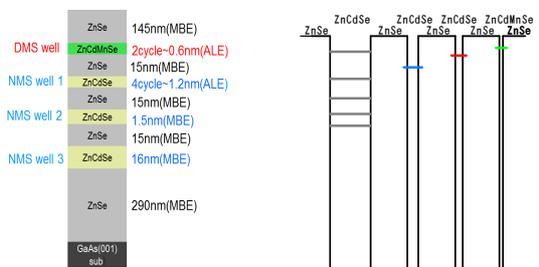


図 3 多重量子井戸構造と励起子エネルギー準位

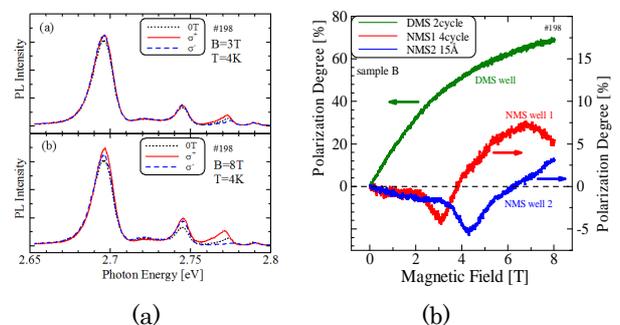


図 4 (a)MQW 構造の磁気 PL スペクトルと (b)円偏光度の磁界依存性

MnAs/ZnSnAs₂/ZnSnAs₂:Mn の磁気輸送特性

長岡技術科学大学 電気系

◎大前 洗斗, 神保 良夫, 内富 直隆

E-mail: oomae@stn.nagaokaut.ac.jp

1. 序論

近年、半導体スピントロニクスにおいて、強磁性体/半導体のヘテロ接合が盛んに研究されている。特にその応用としてスピバルブ効果は、スイッチング素子やメモリ素子への応用が考えられ、多くの研究報告がある。強磁性体としては、希薄磁性半導体と強磁性金属が強磁性電極として使用される。

希薄磁性半導体 ZnSnAs₂:Mn は、室温で強磁性を示し、そのキュリー温度は 333 K と報告されている[1]。一方、強磁性金属である MnAs は、321 K のキュリー温度を持つ。これら 2 つは、InP(001)基板上への分子線エピタキシー (MBE) によりエピタキシャル成長が可能である[1,2]。

本発表では、上記 2 つを用いた MnAs/ZnSnAs₂/ZnSnAs₂:Mn 3 層構造を半絶縁性 InP(001)基板上に作製し、得られた磁気抵抗効果について報告する。

2. 実験方法

MBE 法により InP(001)基板上に ZnSnAs₂ バッファ層を成膜した後、MnAs(20 nm)/ZnSnAs₂(2 nm)/ZnSnAs₂:Mn(50 nm)を作製した。磁化特性は、試料振動磁力計(VSM)を用いて評価した。磁気抵抗効果は、擬似 4 端子法を用いて測定した。電極は、ウェットエッチングにより、MnAs 層の一部を除去し、MnAs 層と ZnSnAs₂ 層上に形成した (試料 A)。比較として、MnAs 層をエッチングせずに電極を形成したもの (試料 B) と、MnAs 単層の試料 (試料 C) も作製した。これらの模式図を図 1 に示す。試料 B では、MnAs 層が金属であるため、ほとんどの電流がこの層のみを流れていると考えられる。

3. 実験結果

作製した磁性 3 層構造の 77 K での磁化曲線を図 2 に示す。2 層の強磁性体の保磁力差に起因する 2 ステップの典型的な磁化曲線が得られた[3]。図中の矢印は、磁化の方向を示している。

図 3 は、それぞれの試料の 10 K での磁気抵抗比を示す。試料 A の磁気抵抗比は、明らかに試料 B と C のものより大きくブロードな曲線となった。一方、試料 B と C の磁気抵抗比はほぼ等しい。磁化曲線と比較すると、試料 B と C は、磁化がゼロになるときに、磁気抵抗比が最大となるのに対し、試料 A では、2 層の強磁性層の磁化が反平行になる磁場と一致する。そのため、試料 A で得られた磁気抵抗は、スピバルブ効果によるものと考えられる。

図 4 は、試料 A, B, C の磁気抵抗比の温度依存性である。試料 A の温度依存性は大きいのにに対し、試料 B と C の温度依存性はほぼ等しい。また、室温においても試料 A の磁気抵抗比は、ほかのものよりも大きい。この結果から、磁化の平行反平行状態によるスピバルブ効果が室温でも得られたと考えられる。

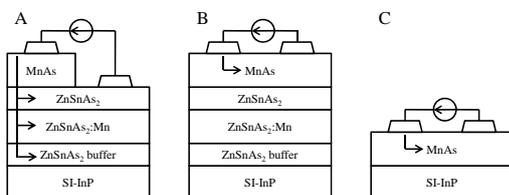


図 1 試料 A, B, C の模式図。矢印は、電流の流れを表す

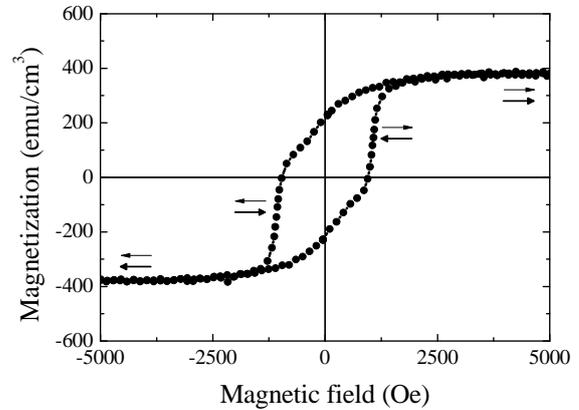


図 2 MnAs/ZnSnAs₂/ZnSnAs₂:Mn の磁化曲線 (77 K)

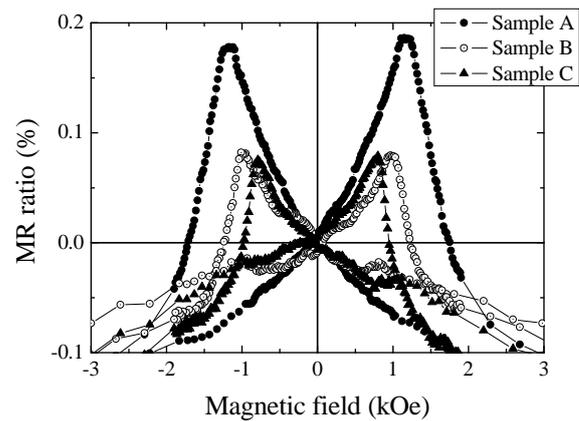


図 3 10 K で測定した試料 A, B, C の磁気抵抗比

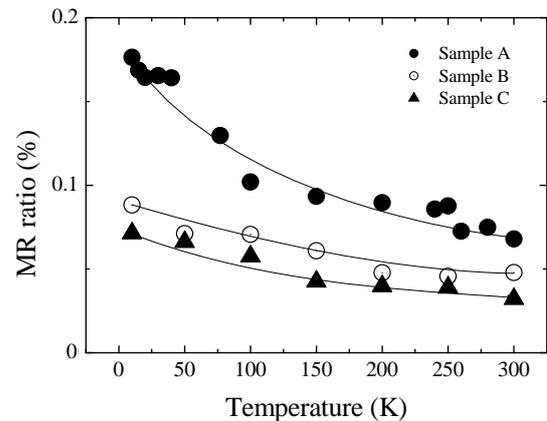


図 4 試料 A, B, C の磁気抵抗比の温度依存性

参考文献

1. J. T. Asubar, et al.: J. Cryst. Growth, vol.311, p.929 (2009).
2. M. Yokoyama, et al.: Appl. Phys. Lett., 88, p.012504 (2006).
3. M. Tanaka and K. Takahashi: J. Cryst. Growth, 227-228, 847 (2001).

ゾル-ゲル法で成膜した金属ナノ粒子分散誘電体薄膜の 光学特性と機能性材料への応用

Optical properties of dielectric films dispersed with metal nanoparticles synthesized by sol-gel method and applications to functional materials

東海大学 工学部 光・画像工学科¹

○若木守明¹, 横山 英佐¹

°Moriaki Wakaki¹ and Eisuke Yokoyama¹

Department of Optical and Imaging Science & Technology, Tokai University¹,

ナノメートルサイズに関する研究は近年のナノテクノロジーの発展に伴って注目されている分野である。金属のナノ粒子の場合には、金属の表面プラズモンモードと光電場との相互作用による表面プラズモン共鳴(SPR)を有し、光機能性材料への応用が期待できる。金属ナノ粒子の光機能性材料への応用に際しては、目的とする光学デバイスに応じた光学物性を有するナノ粒子を設計・作製する必要がある。しかし、ナノ粒子のパラメータと光学物性の因果関係に関して未だ明確には解明されていないのが現状である。本研究では、以下の目的で研究を行っている。①ゾル-ゲル法での本複合膜作製条件の確立。②表面プラズモン吸収の評価および解析。③金属ナノ粒子・誘電体複合薄膜に対する理論計算モデルの確立。④金属ナノ粒子のサイズ・形状等の各種パラメータ及び誘電体(光学材料)のパラメータと光学物性との相関を明らかにする。⑤複合系の特徴を生かした機能性材料としての応用の開拓。

Au, Ag ナノ粒子分散複合膜を、ゾル-ゲル法を用いて成膜した。ナノ粒子パラメータはXRD, TEM 測定を用いて解析した。薄膜の光学物性は分光光度計を用いて測定し、有効媒質近似理論による解析を行った。有効媒質近似理論として Maxwell-Garnett モデルと Bruggeman

モデルを用い、各モデルの本材料系への適用性の検討を行った¹⁾。各種誘電体マトリックス中で Au, Ag ナノ粒子による SPR 吸収を観測した。ピーク波長は、粒子のサイズ、形状及びマトリックスの誘電率を考慮した Maxwell-Garnett モデルに良い一致を示した²⁾。

これら複合材料の、機能性材料としての応用を幾つか試みている^{3), 4)}。その一つとして、代表的な光触媒材料である、TiO₂ 膜がゾル-ゲル法でアナターゼ構造が得られることに着目し、金属ナノ粒子による光触媒効果の増強が得られるかを研究した結果、紫外線領域照射では 5.1 倍近くの向上が見られ、可視光照射でも、1.6 倍程度の増強効果が得られた³⁾。ナノ粒子による光散乱によるフォトン閉じ込め効果が作用していると考えられる。ナノ粒子による吸収を利用したレーザーパターンニング LIFT(Laser Induced Forward Transfer)も試みている⁴⁾。

1) E. Yokoyama, H. Sakata and M. Wakaki, *J. Mater. Res.* **24**, 2541 (2009). 2) M. Wakaki and E. Yokoyama, *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials* **19**, 835 (2010). 3) M. Wakaki and E. Yokoyama, *Proc. of SPIE* **8173**, 8173G-1 (2011). 4) H. Sakata, S. Chakraborty, E. Yokoyama, and M. Wakaki, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 114104-1 (2005).

Cu₂ZnSnS₄ 薄膜発光スペクトルの組成比依存

進士智一¹, 田中久仁彦¹, 中村竜太¹, 打木久雄¹, 神保和夫², 鷲尾司^{2,3}, 片桐裕則^{2,3}

1.長岡技術科学大学電気系, 2. 長岡工業高等専門学校, 3. 独立行政法人科学技術振興機構, CREST

1. はじめに

Cu₂ZnSnS₄(CZTS)は10⁴ cm⁻¹の光吸収係数と1.5 eVのバンドギャップを有するp型半導体であり、無毒性の汎用材料で構成されることから、次世代太陽電池材料として期待されている¹⁾。CZTSを光吸収層とした太陽電池において、現在までに8.4%の変換効率が報告されている²⁾。しかしながら、材料本来のポテンシャルを考えると変換効率はまだ低く、様々な影響によって効率が制限されている可能性が高い。その一因として、CZTS内での欠陥準位の存在が挙げられる。しかし、準位の起源やエネルギーの詳細は分かっていない。類似の結晶構造をとるCu(In, Ga)Se₂において、欠陥準位は特性に重要な影響を及ぼすことがわかっており³⁾、CZTSにおいても、高効率化のため早急に明らかにする必要がある。CZTS太陽電池はその特性が金属組成比に大きく影響されることがわかっており⁴⁾、これは異相成分の析出などと共に、アンチサイトや空孔による欠陥準位の存在を示唆している。これらの特性を明らかにするためには、組成の異なるいくつかのサンプルについて、欠陥に敏感な発光の観測を行うことが有効である。

本報告では、スパッタ-硫化法を用いて作製した組成の異なる3種類のCZTS薄膜のフォトルミネッセンス(PL)の観測結果を報告する。

2. 実験

CZTS薄膜は、CZTSターゲットを用いたスパッタ-硫化法により、SLG基板上に作製した。組成は3種類とし、XRFにより評価した。本手法は、 $\eta = 6\%$ 程度が期待できる作製方法である⁵⁾。

PL観測の前に、バンドギャップの温度変化を確認するため、透過率の温度依存性を観測した。光源にはスペクトルに赤外領域を含む白熱電球を用いた。サンプルをクライオスタットに取り付けサンプル温度を300~14 Kまで変化させ観測した。PL観測において、励起光源にはCW Nd³⁺:YVO₄ レーザの第二高調波(532 nm)を用い、パワー密度を7~1000 mW/cm²程度の範囲で変化させた。サンプル温度は同様に300~14 Kまで変化させ、各サンプルからの発光の励起光強度依存性及び温度依存性を確認した。

3. 結果

作製したサンプルの組成をTable Iに示す。いずれのサンプルもCu-poor, Zn-richであるが、その割合が異なっている。また、Cu/Snはそれほど大差がなく、S/Metalは全てほぼ同じ値であった。

Table I. Chemical composition ratios of the samples measured by XRF

Sample name	Chemical composition ratios			
	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Cu/Sn	S/Metal
A	0.90	1.02	1.81	1.14
B	0.84	1.12	1.78	1.14
C	0.81	1.20	1.78	1.14

透過率測定の結果から得られた光吸収係数 α を用いて $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ プロットを行い、直線外挿により光学バンドギャップ E_{gopt} を見積もった。その結果、いずれのサンプルも 14-300 K の範囲では変化量は 7 meV 程度と小さかった。

Fig. 1 に励起光強度を 1000 mW/cm^2 に固定した各温度における sample B の PL スペクトルを、Fig. 2 に $1000/T$ に対する PL 強度及びピークエネルギー特性を示す。

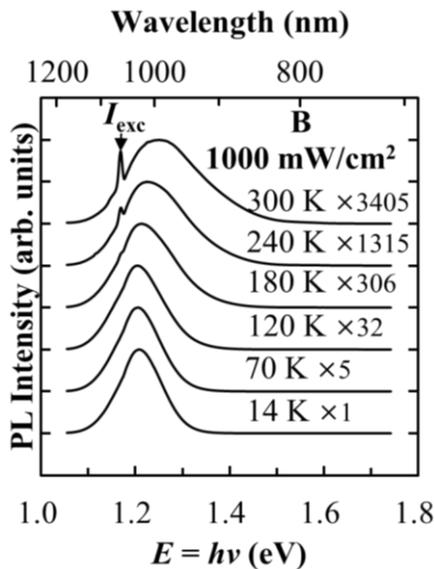


Fig. 3. PL spectra dependence sample temperature excited at 1000 mW/cm^2 for the sample A.

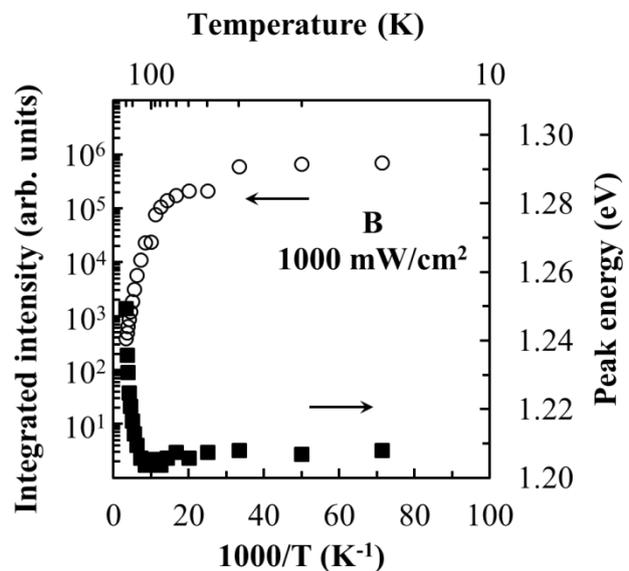


Fig. 4. PL intensity and peak energy vs. $1000/T$ excited at 1000 mW/cm^2 for the sample A.

sample A, C もほぼ同様の傾向であり、観測した全ての温度でブロードな発光が得られた。全てのサンプルで温度上昇に伴って発光強度が減少し、スペクトルが高エネルギー側に 50 meV 以上大きくシフトした。これは同様の温度範囲における E_{gopt} の変化量を大きく上回っていることから、バンドギャップの変化以外の影響であるといえる。一般に温度上昇に伴うピークのブルーシフトは考え難く、観測したスペクトルは複数のピークが内在しており、それらの大小関係の変化によってこのような傾向となったと仮定した。既に報告されている第一原理計算の結果から⁶⁾、 $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$, $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ を起源とする二つの DAP 再結合発光を考え、フィッティングを行った。その結果、それぞれの活性化エネルギーを 38.7 ± 2.5 , $23.3 \pm 0.1 \text{ meV}$ 程度と算出した。しかし、sample A に関しては今回使用したモデルでは整合性が悪く、他の発光起源を有している可能性がある。

参考文献

- 1) K. Ito and T. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, 2094 (1988).
- 2) B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey, and S. Guha, Prog. Photovolt: Res. Appl., DOI: 10.1002/pip.1174 (2011).
- 3) J.T. Heath, J.D. Cohen, W.N. Shafarman, D.X. Liao, and A.A. Rockett, Appl. Phys. Lett. **80**, 4540 (2002).
- 4) H. Katagiri, K. Jimbo, M. Tahara, H. Araki and K. Oishi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1165**, M04-01 (2009).
- 5) H. Katagiri, The 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference 4B-3I-03 (2011).
- 6) S. Chen, J.H. Yang, X.G. Gong, A. Walsh and S.H. Wei, Phys. Rev. B **81** 245204 (2010).

第一原理計算から見た CZTS 系太陽電池材料の欠陥構造 — CIS 系材料との違い —

龍谷大理工 〇前田 毅、中村哲士、和田隆博

E-mail: tmaeda@ad.ryukoku.ac.jp

【緒言】 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe)や $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)が In フリー太陽電池光吸収層の材料の候補として注目を集めている。現在では、IBM のグループによって $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ (CZTSSe)太陽電池で 11.1%が達成されている。これまで我々は第一原理計算により、 CuInSe_2 (CIS) および関連化合物の電子構造および格子欠陥について研究を行ってきた。CZTS 系太陽電池材料の第一原理計算は 2009 年頃から活発になり、結晶構造の安定性[1,2]、電子構造[1,3]、格子欠陥[4,5]の研究が行われ、CIS 系材料との違いが明らかになってきた。 $\text{CuInSe}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ というように多元化することで、結晶構造、電子構造、格子欠陥の種類が多様化する特徴がある。そこで、本発表では第一原理計算から見た CZTS 系太陽電池材料の CIS 系材料との違いについて欠陥構造を中心に議論する。

【 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 系化合物における格子欠陥 — CIS との違い —】

我々は CIS 中の Cu 空孔の形成エネルギーが In 空孔の形成エネルギーと比較して小さいことを報告した[6]。CZTS は 4 元系材料であるため、格子欠陥の種類も複雑になる。変換効率の高い CZTS 薄膜は Cu-poor および Zn-rich の条件で作製されており[7]、欠陥形成の組成依存性が非常に重要である。そこで我々は化学ポテンシャル(組成依存性)を考慮した CZTS における空孔(V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} , V_{S})の形成エネルギーを以前に報告した[4]。CZTS 中の V_{Cu} の形成エネルギーは他の V_{Zn} , V_{Sn} , V_{S} 空孔と比較して小さい。しかし、CZTS における Cu 空孔形成エネルギーは、全ての熱力学的条件において CIS の場合と比較してかなり大きい。そのため、CZTS では、CIS の場合ほど Cu 空孔は形成されないと考えられる。また、CZTS 系材料では空孔だけでなく、アンチサイトや複合欠陥の形成の組成依存性も重要となる。そのため、アンチサイト欠陥(Cu_{Zn} , Cu_{Sn} , Zn_{Cu} , Zn_{Sn} 等)および複合欠陥($\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}$, $\text{Cu}_{\text{Sn}}+\text{Sn}_{\text{Cu}}$, $\text{Zn}_{\text{Sn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$)の形成エネルギーについても評価した。アンチサイト欠陥 Cu_{Zn} の形成エネルギーは Cu-poor, Zn-rich 条件にもかかわらず、他の Cu_{Sn} , Zn_{Cu} , Zn_{Sn} , Sn_{Cu} , Sn_{Zn} と比較してかなり低く、 V_{Cu} の形成エネルギーよりも小さな値となった。このため CZTS の $\text{Cu}_2\text{S-A}$ [A: $\text{ZnS}:\text{SnS}_2=1:1$]の状態図においては Cu-poor 側だけではなく、Cu-rich 側にもケステライト型の CZTS の固溶域が存在する[8]。また、複合欠陥 $\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}$ (0.39 eV)の形成エネルギーも小さく、 $\text{Cu}_{\text{Sn}}+\text{Sn}_{\text{Cu}}$ (2.11 eV)および $\text{Zn}_{\text{Sn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$ (0.93 eV)と比較してかなり小さい。これらの結果から、CZTS では V_{Cu} , Cu_{Zn} および複合欠陥 $\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}$ の 3 種類の欠陥が形成しやすいと考えられる。最も形成エネルギーの低い Cu_{Zn} の欠陥準位は、 V_{Cu} と比較してバンドギャップ中の深い位置に形成される[5]。そのため、深い欠陥準位を形成する Cu_{Zn} の形成を抑え、浅い欠陥準位を形成する V_{Cu} を形成する条件で p 形の CZTS 膜を作製することが望ましいと考えられる。

[1] T. Maeda, S. Nakamura and T. Wada, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1165**, 1165-M04-03 (2009).

[2] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, Appl. Phys. Lett. **94**, 041903 (2009).

[3] T. Wada, S. Nakamura, and T. Maeda, Prog. Photovolt: Res. Appl. **20**, 520-525 (2012).

[4] T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 04DP07 (2011).

[5] A. Walsh, S. Chen, S.-H. Wei, and X.-G. Gong, Adv. Energy Mater. **2**, 400 (2012).

[6] T. Wada and T. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 05FA02 (2011).

[7] H. Katagiri *et al.*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1165**, 1165-M04-01 (2009).

[8] I.D. Olekseyuk *et al.*, J. Alloys Compd. **368**, 135 (2004).

CZTS 系薄膜太陽電池の作製と評価

Development and evaluation of CZTS-based thin film solar cells

長岡工業高等専門学校、科学技術振興機構 CREST

片桐 裕則

Hironori Katagiri

Nagaoka National College of Technology、 JST-CREST

1 はじめに

著者らは、1995年に CZTS($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$)の研究開発に着手し、翌年に 0.66%の変換効率を初めて報告した。その後、作製方法の改善を通して変換効率の向上に努めてきた。広範囲の組成比を持つセルにより変換効率マップを作成し、発電しやすい活性組成を明らかにしてきた。ここでは、硫化法による開発の現況と課題を紹介する。

2 化合物 CZTS ターゲットによるシングルスパッタ

CZTS セル作製のベース技術を確認するため、化合物 CZTS ターゲットによるシングルスパッタ・硫化法による光吸収層の作製を開始した。CBD-CdS の堆積時間をパラメータとして、SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/AZO 構造のセルを作製した。本研究室のプロセスでは、25mm \square サイズの試料中で 20 個前後のセルを構成することができる。各試料中、変換効率上位 3 セルの直列抵抗平均値はそれぞれ 6.4、7.3、10、9.5 Ωcm^2 であった。CdS 堆積時間の増加とともに直列抵抗が上昇し飽和する傾向が確認できる。さらに、短絡電流密度は、CdS 堆積時間の増加とともに減少した。これは、EQE 測定より、CdS 膜厚の増加とともに 500nm 付近の吸収分が増加したためであった。一方、短絡電流密度が最大であった試料では、開放電圧が最小であった。これらより、太陽電池出力特性を最大とするためには、CdS/i-ZnO で構成するダブルバッファ層に関して、電気的特性、光学的特性を考慮したデバイスとしての最適化が必須である。

3 耐食型差動示差熱天秤システムを用いた熱分析

電気炉内に H_2S を流入することが出来る TG/DTA システムで、熱分析を行った。試料は、市販の Mo フォイル単体および同上に同時スパッタ法で作製した CZTS 混合プリカーサ(Cu-ZnS-Sn)薄膜 (以下 Mo/CZTS-Pre)、さらに、CZTS の構成元素である Cu、Zn、Sn、CTS(Cu_2SnS_3)、ZnS の粉末である。各試料に対し、 N_2 および $\text{H}_2\text{S}+\text{N}_2$ の両者の雰囲気下で測定し、硫化昇温過程に特有な情報を抽出することを試みた。図 1 に、硫化水素雰囲気中の TG 測定結果を示す。

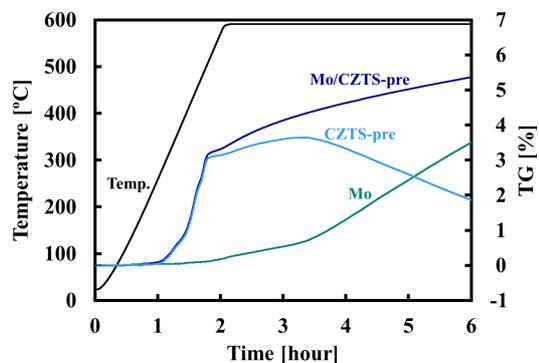


図 1 Mo フォイルおよび Mo/CZTS-Pre の TG 測定結果

Cu₂ZnSn(S,Se)₄ ナノ粒子を用いた塗布型太陽電池の開発

凸版印刷(株)¹ 東工大² 張毅聞¹, 吉原知宏², 陶山直樹², 殷明¹, 山田明²

Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTS) 系薄膜太陽電池は構成元素の価格が安く、環境負荷が少ないといった特徴を有し、多結晶シリコン太陽電池や CuInGaSe₂ (CIGS)太陽電池と比較して低コストで製造できると期待され、次世代薄膜太陽電池として大きな注目を集めている。現在、CZTS 系薄膜太陽電池の作製において、ヒドラジンを溶媒とした塗布法で最も高い変換効率である 11.1%が達成されている。¹⁾しかし、ヒドラジンは毒性が強く、爆発性をもつ溶媒であるため、量産が難しいという課題がある。そこで凸版印刷(株)は東京工業大学と共同で、ヒドラジンを使用せず、量産性の高いナノ粒子印刷法の開発に取り込んでいる。²⁾今回は、ナノ粒子を用いた塗布型 CZTS 太陽電池の開発現状を紹介する。

CZTS ナノ粒子の合成は有機溶媒に溶かした CuI、ZnI₂、SnI₂ と Na₂Se、Na₂S とを混合し、窒素雰囲気の中で反応させた。合成できた CZTS ナノ粒子の SEM 像写真を Fig. 1 に示す。粒径が約 80nm の CZTS ナノ粒子が合成できていることが分かる。この CZTS ナノ粒子を Mo 付ソーダライムガラス基板の上に塗布した後、セレン雰囲気で焼結し、結晶化させた。得られた CZTS 膜の上に、CBD 法により CdS バッファ層、MOCVD 法により ZnO : B 層を堆積した後、Al 電極を蒸着し、デバイス化を行った。Fig.2 に得られた CZTS 太陽電池の I-V 測定結果を示す。現状、ナノ粒子塗布法により変換効率 5.4%の CZTS 太陽電池の作製に成功している。

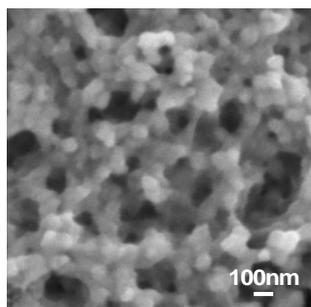


Fig.1. SEM image of CZTS nanoparticles.

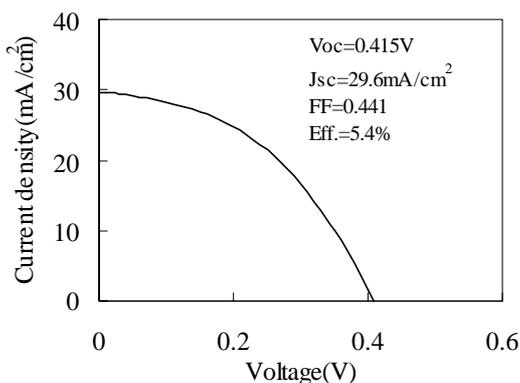


Fig.2. I-V characteristics of CZTS solar cell.

謝辞：本研究の一部は独立行政法人科学技術振興機構（ALCA）の助成を受けている。

1) T. K. Todorov et al., Adv. Energy Mater., 2012, DOI: 10.1002/aenm.201200348.

2) Y. Zhang et al., Appl. Phys. Express, 5 (2012) 012301.

非真空プロセスによる CZTS 系太陽電池の作製

大阪大学太陽エネルギー化学研究センター

池田 茂

CZTS は、CIGS のⅢ族元素をⅡ族の Zn とⅣ属の Sn で置き換えるという原子価制御の手法によって実現されたバルク金属（レアメタルフリー）光吸収層である。この材料の太陽電池への応用は、長岡高専の片桐らによって 1996 年に実証され、金属プリカーサの同時スパッタと硫化による製膜法を用いて、現在までに最高 6.8%の変換効率が得られている¹⁾。最近では、IBM の研究グループが 8.4%を報告しており²⁾、本格的な研究を開始したソーラーフロンティア社では、サブモジュールで 9%を超える変換効率を実現している。

CZTS 薄膜の非真空製膜については、ナノパウダーインクやヒドラジン溶液³⁾を用いた塗布プロセスが広く検討されている。前者は、CZTS や金属微粒子を適当なバイндаと混合したインクとして、これを Mo コートガラス基板 (Mo/glass) 上にスクリーン印刷等の方法で塗布し、焼結あるいはセレン化／硫化するものである。後者は、ヒドラジンが Cu₂S、SnSe、S、Se などのプリカーサ化合物および単体を溶解させることを利用したものである（ただし、ZnSe は溶解せずスラリー状になる。）。Mo/glass 上にこの原料溶液（スラリー）をスピコートし、焼結することで、S の一部が Se と置換した CZTS (CZTSSe) からなる薄膜を形成させる。これによって得られた太陽電池は、最高 11.1%の変換効率を達成している。分子レベルで均一で、なおかつ不純物を含まない原料溶液を利用した画期的なプロセスとして注目されているが、ヒドラジンが大気中では不安定な物質であることから、これを取扱うための十分な設備と注意が必要となる。

CZTS 系太陽電池を非真空ウェットプロセスで作製する興味深い方法に、電気化学堆積がある。これは、電解質中に溶解させた金属イオン等の電気化学的な還元反応を利用する製膜方法である。電位をかけた基板上でのみ反応がおこるため、原料の利用効率の点では他のプロセスよりも圧倒的に高いというメリットもある一方、電解質に含まれる不純物が混入することなどのデメリットもある。太陽電池への応用では、フランス国立科学研究センターのグループが CIGS 系薄膜についての先駆的な研究を行っており、2004 年に発表された報告において 11.3%の変換効率を得ている⁴⁾。CZTS については、電気化学堆積によって堆積させた Cu、Zn および Sn を含む前駆体薄膜を硫化する方法が検討されており、ごく最近、7.3%の最高変換が報告された⁵⁾。筆者らも同様のプロセスを用いた CZTS 薄膜の作製に取り組んでおり、現在のところ、5.6%の変換効率を得ている。別途取り組んできた CuInS₂ 薄膜⁶⁾と比較すると、均一性や緻密性を改善する必要があると思われる、電気化学堆積条件の最適化を現在検討している。

文献

- 1) H. Katagiri et al., *Appl. Phys. Express*, **1**, 041201 (2008).
- 2) S. Guha et al., *Prog. Photovolt.*, DOI: 10.1002/pip.1174
- 3) D. B. Mitzi et al., *Adv. Energy Mater.*, DOI: 10.1002/aenm.201200348.
- 4) D. Lincot et al., *Solar Energy*, **77**, 725 (2004)
- 5) S. Ahmed et al., *Adv. Energy Mater.*, **2**, 253 (2012).
- 6) S. Ikeda, et al., *Electrochim. Acta*, **79**, 189 (2012).

化合物太陽電池の宇宙応用 — 現状と展望 —

宇宙航空研究開発機構 今泉 充

1. 宇宙用太陽電池

人工衛星などの宇宙機に使用される太陽電池への主な要求特性は、変換効率が高いこと以外に、①宇宙空間に存在する放射線に対して劣化が小さいこと(耐放射線性)、②日照時の+100°C以上から日陰時の-100°C以下という温度差およびその繰返し、すなわち熱サイクルに耐えること(耐熱性)、③打上げや衛星分離等の際の衝撃で破壊しないこと(機械的強度)がある。これに加え近年では、低価格はもちろんのこと、軽量であることが求められている。

2. 現状の技術

現在では InGaP/GaAs/Ge 構造を有する3接合太陽電池が宇宙用として主流である。InGaP 太陽電池は3種のサブセル中で最も耐放射線性に優れるため、InGaP トップセルが電流律速となるように設計されている。これにより実用被曝量(10MeV 陽子で照射量 $\sim 10^{13} \text{cm}^{-2}$)では電流出力に劣化がほとんど表れないという特長を有する(Fig. 1)。逆に、3種のサブセル中で最も耐放射線性に劣るのが GaAs ミドルセルである。エネルギーが数 100keV 程度の陽子はちょうどこの GaAs ミドルセル内で停止して局所的に高密度の結晶欠陥を形成する。このため、InGaP/GaAs/Ge 3接合太陽電池は数 100keV 程度の陽子に対して大きな劣化挙動を示す。

3. 新規太陽電池の開発状況

InGaP/GaAs/Ge 3接合セルの厚さは約 150 μm であるが、発電のほとんどを担っているのは表面側の InGaP/GaAs 2接合部分で、その厚さは約 10 μm である。そこで、この3接合セルから厚さすなわち重量の殆どを占める Ge 基板を取り除いた超軽量高効率薄膜2接合セルを開発した(初期効率は AM0 で 25%)。そのままでは取扱いが困難であるため、セルアレイをフィルムでラミネートしシート状とした製品“Space Solar Sheet”も同時に開発した(Fig. 2)。これを従来の太陽電池パネルの代替とすれば、軽量化に加えてその柔軟性によるセルクラックの抑制やその薄さによる収納容積の大幅削減が実現される。さらに、この薄膜2接合セルは現状の3接合セルよりも耐放射線性に優れる。よって、宇宙機の太陽電池パネルに革新的変化をもたらすことが期待されている。

4. 今後の展望

太陽電池パネルの面積が限られる宇宙機においては、高効率化は永遠の課題である。現在、逆方向エピ成長格子不整合構造(いわゆる IMM)による InGaP/GaAs/InGaAs 薄膜3接合セルの開発を行っており、薄膜セルの高効率化を目指している(初期効率目標は AM0 で 32%)。この中では、歪や不整合転位が内在する InGaAs ボトムサブセルの放射線耐性の解明と向上が課題である。他方、人工衛星「つばさ」で実証された CIGS 太陽電池の極めて高い耐放射線性も魅力であり、「放射線劣化しない」セルの実現も検討している。さらに、III-V 族化合物とカルコパイライト太陽電池の組合せによる多接合構造で、高効率と高耐放射線性の同時実現を狙いたい。

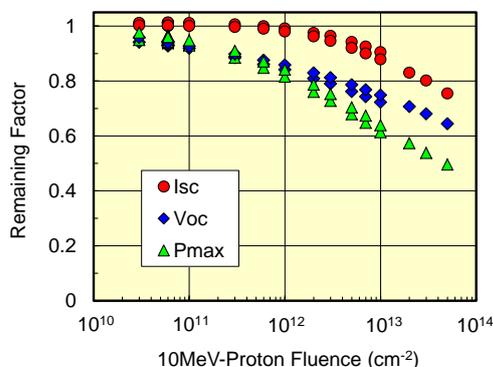


Fig. 1 Typical degradation trend of InGaP/GaAs/Ge triple-junction solar cells. In this case 10MeV protons were irradiated to the cell.

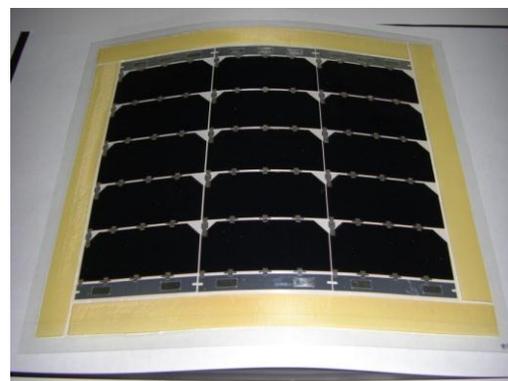


Fig. 2 A photograph of “Space Solar Sheet” developed by SHARP. InGaP/GaAs dual-junction thin film solar cells are utilized in the sheet.

CdTe 太陽電池におけるカーボン電極を用いない CdTe 層への Cu ドーピング法の検討

Cu doping of CdTe layer in polycrystalline CdTe thin-film solar cells without using Cu-doped carbon electrode

木更津工業高等専門学校 電気電子工学科
岡本 保, 林 亮二, 原 茂樹, 小川 洋平

Tamotsu Okamoto, Ryoji Hayashi, Shigeki Hara and Yohei Ogawa
Kisarazu National College of Technology

従来の CdTe 太陽電池では一般的に、裏面電極に Cu を添加したカーボン電極を用い、これを熱処理することで、CdTe 層へ Cu 拡散を行っていた。CdTe 層への Cu ドーピングは CdTe 太陽電池の特性に大きな影響を及ぼすことが明らかになっている。しかし、CdTe 太陽電池を多接合型太陽電池に応用するために透明裏面電極を用いる場合や、サブストレート型 CdTe 太陽電池の場合には、このカーボン裏面電極を用いた CdTe 層への Cu 拡散を行うことができない。本研究では、Cu 添加カーボン裏面電極を用いない新たな Cu ドーピング法の検討を行ったので報告する。

従来の CdTe 太陽電池では、CdCl₂ 処理後に Cu ドープしたカーボン電極をスクリーン印刷により形成し、Cu を CdTe 層に拡散させるために熱処理を行っていた。今回、Cu ドープカーボン電極からの拡散に替わる CdTe 層への Cu 添加方法として、Cu を添加したジエチレングリコールモノブチルエーテル(DEGBE : C₈H₁₈O₃) を CdCl₂ 処理後の CdTe 層へ適量塗布し、熱処理を行った。DEGBE は電極形成用のカーボンペーストの希釈剤である。DEGBE 中の Cu 原料の濃度は 25 ~ 200 ppm の範囲で変化させ、Cu 拡散のための熱処理条件は従来の Cu ドープカーボン電極形成後の熱処理と同条件 (325°C、15 分) とした。さらに、従来の Cu ドープカーボン電極を有する CdTe 太陽電池との比較を行うために、Cu を添加していないカーボン裏面電極および Ag 電極を形成して CdTe 太陽電池を作製した。

図 1 に Cu ドープ DEGBE (Cu 濃度 : 50 ppm) による Cu ドーピングを用いて作製した太陽電池の *I-V* 特性を示す。この図には、従来の Cu ドープカーボン電極を有する CdTe 太陽電池および Cu ドープを行っていない CdTe 太陽電池の *I-V* 特性も併せて示した。Cu を添加していない場合と従来の方法により Cu ドープした場合を比較すると、短絡電流密度 J_{sc} および開放電圧 V_{oc} が大幅に改善している。また、Cu ドープ DEGBE を用いた場合にも、Cu を添加していない場合と比較すると短絡電流密度 J_{sc} および開放電圧 V_{oc} が大幅に改善している。この結果は Cu ドープ DEGBE を塗布して熱処理を施すことにより Cu が CdTe 層にドーピングされたためと考えられる。しかし、Cu ドープ DEGBE を用いた場合の *I-V* カーブの形状より、オーミック接触が取れていないことがわかる。これは裏面電極に Cu を添加していないカーボン電極をスクリーン印刷し、大気中で乾燥 (120°C、60 分) したのみであることによりオーミック接触が取れていないためと考えられる。

Cu ドープ DEGBE による Cu ドーピング法の効果を明らかにするために、PL 法による評価を行った。Cu ドープ DEGBE による Cu ドーピングを試みた CdTe 層の PL スペクトルは、Cu ドーピングを行わなかったものと比べ、欠陥に関連した 1.47 eV 発光帯 (~840 nm) の強度が減少し、1.42 eV 発光帯 (~870 nm) のが支配的となった。

また、*C-V* 法によりアクセプタ密度分布を測定したところ、DEGBE 中の Cu 濃度が増加すると、アクセプタ密度が増加することが明らかになった。この結果は、Cu ドープ DEGBE を塗布して熱処理を施すことにより Cu が CdTe 層にアクセプタとしてドーピングされたことを示していると考えられる。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託 (東京工業大学より再委託) を受けて実施した。

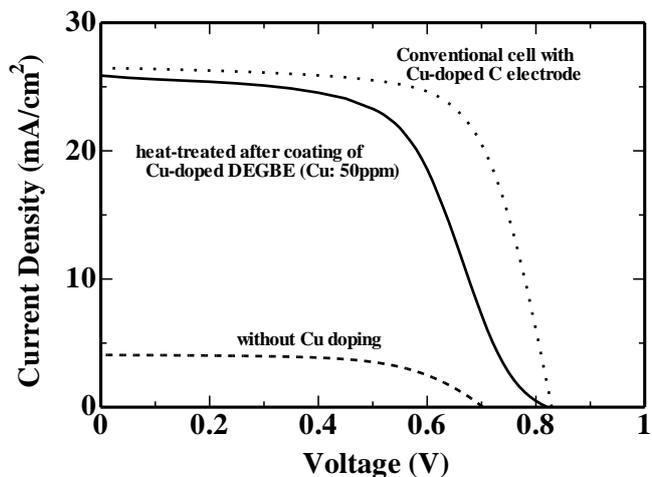


図 1. Cu ドープ DEGBE による Cu ドーピングを用いて作製した太陽電池の *I-V* 特性

硫化法による SnS 薄膜成長と SnS 太陽電池の試作

Growth of SnS thin films by sulfurization for SnS solar cells.

東京理科大学 総合研究機構/理工学部

平松 昂、久富一真、永易京、森賢志、平野卓三、清水翼、杉山睦

T. Hiramatsu, K. Hisatomi, H. Nagayasu, S. Mori, T. Hirano, T. Shimizu and M. Sugiyama

Research Institute for Science and Technology /

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

1. はじめに

現在、太陽電池材料として Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)や Cu₂ZnSnS₄(CZTS)の実用化及び研究開発が進んでいる。これらは太陽電池に適した光吸収係数と禁制帯幅を持つが、CIGS は In, Ga が高価で、有害元素 Se を含み、また CZTS は 4 元化合物であるため組成制御が困難である。一方、SnS は高い光吸収係数(>10⁴ cm⁻¹)と太陽電池に適した禁制帯幅[1]を持ち、安全・安価な原料を用いた 2 元化合物であるために次世代太陽電池材料として期待されている。しかし、SnS 太陽電池における世界最高変換効率は 1.9%[2]に留まっている。その要因の一つには SnS の諸物性に未解明な部分が多い事である。我々はこれまで、S 粉末を用いた低コストで工業的な硫化法[2]における SnS 薄膜の成長過程の解明、SnS 太陽電池のバンドアライメントの検討[3]、PL 測定等を用いた SnS 薄膜の欠陥の調査[4]と 3 つのコンセプトにおいて研究を行ってきた。今回は硫化法における SnS の成長過程の調査及びセルの試作について報告する。

2. 実験方法

RF マグネトロンスパッタ法によりソーダライムガラス基板の上に Sn を 600nm 程度堆積させ Sn プレカーサとした。その後、S 源として S 粉末を加熱、気化させ、N₂ ガスフローに乗せ Sn プレカーサをアニールし SnS を成長させた。硫化条件は、硫化時間 0 ~ 40 分、硫化温度 200 ~ 540°C と変化させた。得られた試料について XRD 測定、SEM 観察及び EDX 測定を、作製したセルに対し I-V 測定を行った。

3. 実験結果及び考察

Fig.1 に硫化法で得られた SnS 系薄膜の XRD パターンを基に作成した、硫化温度に対する SnS 系化合物の成長過程の模式図を示す。Sn の融点以下である 200°C においては固相硫化成長により SnS が形成され、硫化温度の上昇に伴い硫化反応の促進と S の脱離が起こり、400°C にかけて SnS₂、Sn₂S₃ を介し SnS が成長することを表す。

謝辞

本研究の一部は、東京理科大学 総合研究機構先端デバイス研究部門、太陽光発電研究部門、およびグリーン&セーフティー研究センターの援助を受けた。

参考文献

- [1] A. Zunger et al., APL **100** (2012) 032104.
- [2] Y. Kawano et al., 12 JSAP-12 Fall 13a-H8-3.
- [3] Our group, JJAP **50**(2011)05FH03.
- [4] Our group, 12 JSAP-12 Fall 13a-H8-17.

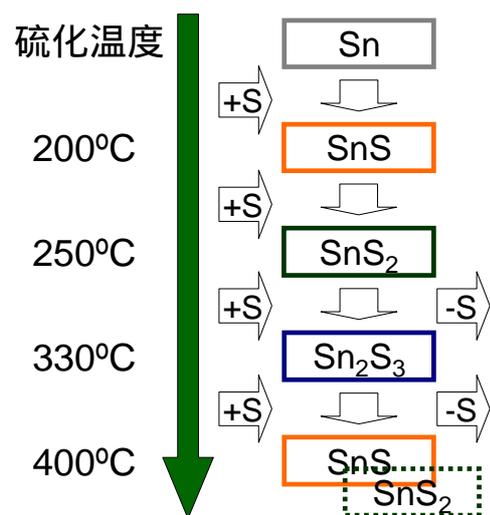


Fig. 1 硫化温度に対する SnS 系薄膜の成長過程

EL による CIGS 太陽電池の電子線照射効果の評価

宇宙航空研究開発機構 川北 史朗, 今泉 充, 舛分 宏昌

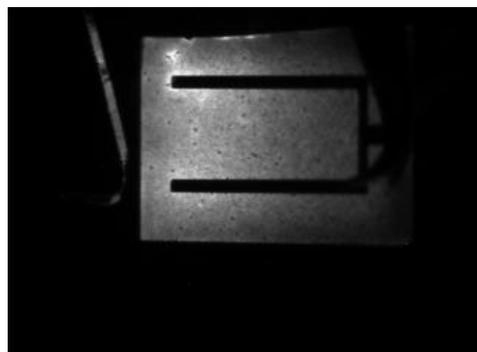
産業技術総合研究所 石塚 尚吾, 柴田 肇, 仁木 栄, 大阪府立大学 奥田 修一

CIGS 太陽電池は、薄膜系太陽電池の中で一番変換効率が高いこと、フレキシブル基板に形成することで軽量化かつ柔軟な構造が可能であること、宇宙環境における放射線耐性が高いことから、次世代の宇宙用太陽電池として大きく注目されている。特に、放射線耐性の高さは、地上での放射線照射試験だけでなく、実宇宙環境における実証実験においても証明されている。この CIGS 太陽電池の放射線特性に関して多くの研究が行われているが、そのメカニズムは解明されていない。そこで、我々は CIGS 中に選択的に欠陥を生成することができる 1 MeV 以下の電子線照射試験装置を用いた照射試験を行い、CIGS 結晶中に特定の欠陥を生成し、その欠陥が CIGS 太陽電池の性能に及ぼす影響を測定することで、性能を低下させる照射欠陥の起源の解明に向けた研究を行っている。

ここでは、CIGS 中に銅のみの欠陥を生成することができる 250keV の電子線の照射試験を行った。その結果、すべての欠陥を生成する 1 MeV の電子線や陽子線照射試験の結果と異なり、電子線照射によって EL 強度が増加することが分かった（図 1 に電子線照射による CIGS 像の変化を示す。）。また、これまでの同エネルギーの電子線照射によって、キャリア濃度の増加や光電流電圧特性の Roll Over の改善が観測されている。これらの現象は、CIGS 太陽電池の光照射効果と挙動が一致することから、そのメカニズムは同じであることが推察される。今後は、定量的な評価に向けた実験を行い、本現象のメカニズムの解明に向けて研究を進めていく。



(a) 照射前



(b) 照射後

図 1 電子線照射による CIGS 太陽電池の EL 像の変化。測定温度は 120K。電子線の照射量は $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 。

CIGS 太陽電池に向けたアモルファス Zn-Sn-O バッファ層の成長

Growth of amorphous Zn-Sn-O buffer layer for CIGS solar cell

¹⁾東京理科大学 総合研究機構/理工学部

張紹偉¹⁾、石川薫¹⁾、杉山睦¹⁾

S. Chou¹⁾, K. Ishikawa¹⁾, and M. Sugiyama¹⁾

¹⁾Research Institute for Science and Technology /

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

1. はじめに

現在 Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)太陽電池のバッファ層として、化学溶液堆積(CBD)法により成長した CdS が主に用いられている。CBD-CdS には、多くの利点があるものの、有毒な Cd の含有、煩雑なウェットプロセスなどの課題を抱えている。そこで我々は代替材料としてアモルファス半導体である Zn-Sn-O に注目した。[1][2]Zn-Sn-O は ZnO と SnO₂ のモル分率によってバンドギャップ、抵抗率など諸特性を制御することができる。RF スパッタ法により Zn-Sn-O バッファ層を成長することで、環境負荷の少ない元素を使用し、かつ簡便なドライプロセスによりバッファ層の成長が可能となる。またアモルファス Zn-Sn-O には結晶粒界が存在しないため、バッファ層内で再結合が起きにくいと考えられ、セル特性の向上が期待できる。

本研究では、RF スパッタ法を用いてソーダライムガラス(SLG)基板の上に Zn-Sn-O 薄膜を成長し、諸特性を調査した。また ITO/Zn-Sn-O/CIGS/Mo/SLG 構造の Zn-Sn-O バッファ層を使用した太陽電池の試作を行った。スパッタ法によるバッファ層の作製により、セルの作製工程全体がドライプロセスになり、より簡単に CIGS 太陽電池を作製できると考えられる。

2. 実験方法

SLG 基板の上に RF スパッタ法により Zn-Sn-O 薄膜を成長した。成長中圧力、RF パワー及び膜厚を変化させ成長した試料に対して、XRD 測定、SEM 観察、EDX 測定、四探針法を用いた抵抗率の測定及び透過反射測定を行った。また ITO/Zn-Sn-O/CIGS/Mo/SLG 構造のセルを試作し IV 測定を行った。

3. 実験結果及び考察

結果の一例として Fig1.に RF パワーを 50W、成長中圧力を 0.2Pa、膜厚を 200nm として成長した Zn-Sn-O バッファを使用したセルの J-V 特性を示す。CdS バッファを使用したセルと比較してほぼ同等の特性が得られた。

4. 結論

本実験結果より、RF スパッタ法により成長した Zn-Sn-O バッファ層を用いることで、オールドライプロセスによる Cd フリー CIGS 太陽電池の実現が可能だと考えられる。

謝辞

本研究の一部は、東京理科大学 総合研究機構先端デバイス研究部門、太陽光発電研究部門、およびグリーン&セーフティー研究センターの援助を受けた。

参考文献

[1] H.Enoki et al., PSSa 129 (1992) 181.

[2] T.Minami JJAP 33 (1994) L1693

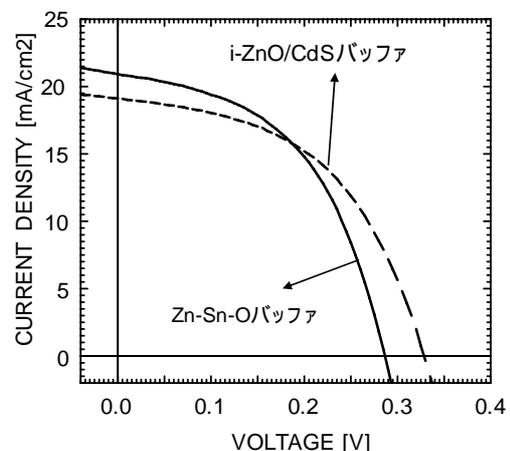


Fig1. JV measurement of Zn-Sn-O buffer CdS and buffer CIGS cell of structure ITO/buffer layer/CIGS/Mo/SLG

CIGS 薄膜をエッチングした KCN 系廃液の安全処理と他材料へのリサイクル

Recycling for other applications from KCN etching of CIGS thin film

東京理科大学 総研/理工¹⁾, 東京理科大学 総研/理²⁾

庄子亮介¹⁾²⁾, 藤野陽¹⁾, 庄司竜輝¹⁾, 秋津貴城²⁾, 杉山睦¹⁾

RIST, Faculty of Science & Technology, Tokyo Univ. of Science¹⁾,

RIST, Faculty of Science, Tokyo Univ. of Science²⁾

°R. Shoji¹⁾²⁾, A. Fujino¹⁾, R. Shoji¹⁾, T. Akitsu²⁾ and M. Sugiyama¹⁾

E-mail: optoelec@rs.noda.tus.ac.jp

【はじめに】近年、エネルギー問題解決のための手段として Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)薄膜太陽電池の研究が進められ、実用化されている。CIGS 薄膜成長の際、表面に CuSe が生成しフラックスとして働き結晶の大粒径化を促すことが知られているものの、低抵抗であるため太陽電池特性に悪影響を与える。一般に、太陽電池特性向上のため CIGS 光吸収層に対して KCN 溶液を用いたエッチング処理が行われている。しかし、KCN は有毒であるため、環境保全の面から安全性の高い廃液処理が必要である。また、金属資源回収の面から生成物を他の材料または前駆体として利用可能である。例えば、Na イオン電池前駆体や発光素子が挙げられる。半導体で用いる材料は高純度のためエッチング廃液から除去した物質は良質な原料が得られ、リサイクル後も広い用途の使用が見込める。本研究では KCN エッチング廃液の有毒性を除去することおよび得られる生成物のリサイクル方法を検討することを目的とした。

【実験方法】エッチング時の変化・分離状況を効果的に観察するため、RF スパッタ法により Mo 上に Cu を堆積後、Se 化し CuSe 薄膜を成長させた。その薄膜に濃度(1-7wt%)・薬液温度(3-70°C)・時間(1-10min)を変化させた薬液で KCN エッチングを行い、その廃液に CoCl₂ や FeCl₂ を反応させ CN⁻ → Cu²⁺ → Se²⁻ の順で分離・除去した。

【結果及び考察】Fig.1 に CN⁻ 分離前後の IR スペクトルを示す。2100~2200 cm⁻¹ に C≡N 結合のピークがなくなり、KCN エッチング廃液から CN⁻ の除去が確認できた。

【謝辞】本研究の一部は、東京理科大学総合研究機構先端デバイス研究部門、太陽光発電研究部門、およびグリーン&セーフティー研究センターの援助を受けた。

【参考文献】[1] J.H.Bigelow, C.B.Bailar, Jr., Inorg. Synth., **2**, 225 (1946).

[2] A.R.Butler, C.Gligewell, A.R.Hyde, J.McGinnis, Inorg. Chem., **24**, 2931 (1985).

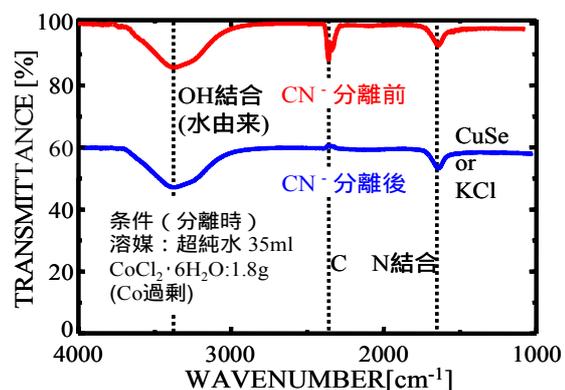


Fig.1 CN⁻分離前後比較 FT-IRスペクトル

クランク型ボールミルを用いた Cu-III-VI 族系化合物結晶の合成

Synthesis of Cu-III-VI Compound Crystal Grown by Crank Ball Mill

都城高専 ○赤木 洋二、徳留 勇樹

Miyakonojo Coll. Tech., °Yoji Akaki, Yuki Tokudome

E-mail: akaki@cc.miyakonojo-nct.ac.jp

1. はじめに

I-III-VI₂ 族カルコパイライト型化合物半導体は太陽電池の吸収層に用いられ、Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)太陽電池は 20.3%の光電変換効率を達成している。数年前、和田らによって、遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル法による CIGS 結晶の合成が報告され、短時間で高品質な結晶が育成された。また、それを原料としてスクリーン印刷法による低コストな太陽電池が報告された [1]。我々はさらなる低コスト化に向け、クランク型ボールミルを新たに開発し、遊星型ボールミルを凌ぐ超短時間での CuInS₂ 結晶の合成に成功した [2]。今回は Cu-III-VI 族系化合物結晶の合成を、クランク型ボールミルを用いて行ったので、その報告を行う。

2. 実験方法

半透明のプラスチック製の容器に Cu、III 族(In, Ga)、VI 族(S, Se)を Cu:III:VI=1:1:2 となるように秤量し、アルミナボールとともに封入し、回転数を 425rpm で合成を行った。ここで、原料の総量を 1g、原料とボールの重量比を 1:10 とした。

3. 結果と考察

CuInX₂(X=Se, S)結晶の合成を行った粉末の XRD パターンを図 1 に示す。いずれの粉末からもカルコパイライト型 CuInSe₂ および CuInS₂ 結晶に起因した回折ピークが確認できた。これらの合成にかかった時間は、それぞれわずか 3 秒および 3 分であった。これらの粉末を蛍光 X 線分析を行ったところ、いずれの粉末も Cu-rich、In-rich、Se(S)-poor となった。VI 族元素は蒸気圧が高く気化しやすいため、結晶中に取り込まれにくかったことが原因と考える。また、CuGaX₂(X=Se, S)結晶の合成を行い、粉末の XRD パターンを測定したところ、いずれの粉末からもカルコパイライト型 CuGaSe₂ および CuGaS₂ 結晶に起因した回折ピークが確認できた。しかしながら、CuGaSe₂ 粉末からは Cu 結晶に起因する回折ピークが、CuGaS₂ 粉末からは不明なピークが観測された。

[1] T. Wada *et al.*, Thin Solid Films, 431-432 (2003) 11

[2] T. Wada *et al.*, Phys. Stat. Sol. (a) 203 (2006) 2593.

[3] Y. Akaki *et al.*, PVSEC21, 3D-3P-07.

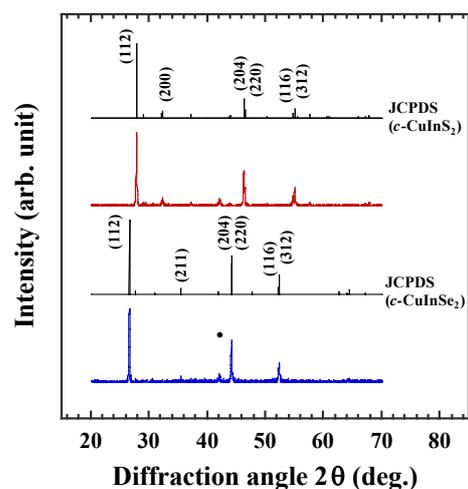


Fig. 1. XRD patterns of CuInSe₂ and CuInS₂ crystals grown by crank ball mill.

攪拌機を用いた CuInS_2 多孔質結晶の合成条件の検討

Investigation of synthesis conditions of porous CuInS_2 crystals by a stirrer

都城工業高等専門学校 電気情報工学科

高岡康平、永崎瑞樹、赤木洋二

Kohei Takaoka, Mizuki Nagasaki, Yoji Akaki

Department of Electrical and computer Engineering, Miyakonojo Coll.Tech.

1. 序論

これまで I-III-VI₂ 族カルコパイライト型化合物半導体である CuInS_2 材料は、その性質から薄膜太陽電池の吸収層以外の応用は困難だったが、近年、Shen らによって攪拌機を用いた CuInS_2 多孔質結晶の合成方法が報告[1]され、新しい応用の可能性が示唆された。本研究室は攪拌機を用いた CuInS_2 多孔質結晶の合成条件を検討し、その結果、合成前の溶解温度を 50°C とすると X 線回折ピークの半値幅が小さく、組成比が Cu-rich、In-poor、S-poor な結晶が得られる事を確認した。今回は合成条件を変化させ CuInS_2 多孔質結晶の組成比を改善することを目的とした。

2. 実験方法

CuInS_2 多孔質結晶の原料である塩化銅・二水和物($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、塩化インジウム・四水和物($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、チオ尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)を、銅、インジウム、硫黄の比が 1:1:X(X=2~20)になるように秤量した。それらの試薬をエチレングリコールとともにフラスコに入れ、攪拌機の回転速度を 600rpm とし、溶解温度を 50°C で、16 時間攪拌し、十分溶解させた後、 185°C で加熱、攪拌し合成を行った。その後、洗浄、真空乾燥を行い、粉末を取り出した。合成した粉末は、蛍光 X 線分析によって組成比を、X 線回折によって結晶構造を評価した。

3. 結果と考察

Fig.1.に合成した試料の組成比を示す。

Fig.1.より、チオ尿素の量が増加していくと組成比がストイキオメトリーに近づいていく事が分かる。

X 線回折による測定を行った結果、チオ尿素の量が増加すると(204)ピークが成長していった。また、ピークが弱い原因として非晶質成分が多いことが考えられる。

参考文献

- [1] G. Shen *et al.*, J. Cryst., Growth, 254 (2003) 75.

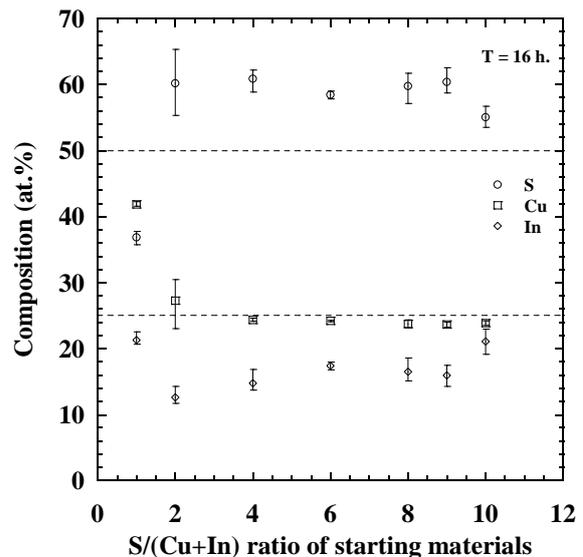


Fig. 1. Composition ratio of porous CuInS_2 for dissolution for 16 hour before growth.

PLD 法を用いた CuInS_2 薄膜の作製

Preparation of CuInS_2 thin films by pulsed laser deposition method

千葉工大¹, 大府大院工², ○堀川祐輔¹, 工藤翔平¹, 下園庸介¹, 吉田亮¹,
沈用球², 脇田和樹¹

Chiba Institute of Technology¹, Osaka Prefecture University²

○Y. Horikawa¹, S. Kudo¹, Y. Shimozono¹, R. Yoshida¹, Y.-G. Shim², K. Wakita¹

E-mail:s0722311QN@it-chiba.ac.jp

CuInS_2 は太陽電池材料として無毒、高光吸収、薄膜化などの利点から期待されている。本研究では、PLD (Pulse laser deposition) 法によって CuInS_2 薄膜を作製した。 CuInS_2 薄膜の作製はレーザーに Nd:YAG レーザー (第4高調波波長: 226 nm, パルス幅: 約 10 ns, パルスエネルギー: 10 mJ) を用いて、ターゲットとして CuInS_2 単結晶を使用し、Si ウェハの(001)面に堆積させた。

Fig. 1 に基板温度 (室温 (RT), 300°C, 450°C, 500°C) を変化させたときの X 線回折パターンを示す。基板温度 (T_{sub}) が室温以外のすべて試料のピークは、カルコパイライト型 CuInS_2 結晶の回折パターンと一致し、他の面は観察されなかった。 T_{sub} が室温以外では、すべての薄膜が (112) 面に強い配向性をもつ。 $T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$ においては、(200), (211), (213) 面などが観測された。

Fig. 2 に作製した CuInS_2 薄膜のラマンスペクトルを示す。5 つのピーク位置はそれぞれ $237\text{-}241\text{ cm}^{-1}$, 297 cm^{-1} , 307 cm^{-1} , 343 cm^{-1} , 357 cm^{-1} である。Koschel らの報告¹⁾によれば、 $237\text{-}241\text{ cm}^{-1}$, 307 cm^{-1} , 343 cm^{-1} に対応するピークは E(L) モードに対応する。また 297 cm^{-1} , 357 cm^{-1} はそれぞれ A_1 モード、 B_2 モードに対応する。

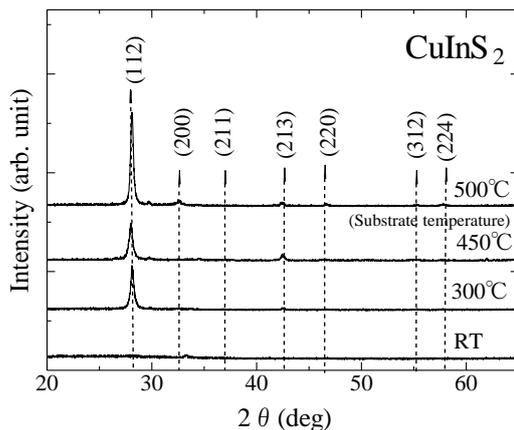


Fig.1 X-ray diffraction patterns of the CIS thin films.

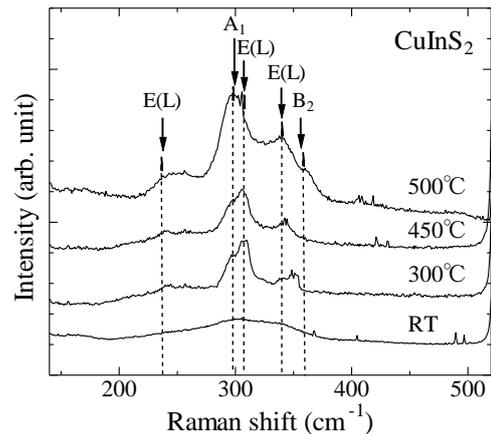


Fig.2 Raman spectrum of CIS thin films.

Ref.

- 1) W. H. Koschel and M. Bettini, Phys.Status Solidi B **70**, 729 (1975).

Ar 希釈 H₂S 中での Cu と In の交互スパッタ法による CuInS₂ 薄膜の作製

Preparation of CuInS₂ thin films by sputtering alternatively Cu and In targets in Ar-diluted H₂S atmosphere

新潟大学自然科学研究科¹, 新潟大学工学部², 新潟大超域研究機構³

○小野 友也¹, 野本 隆宏², 坪井 望^{2,3}

構成元素 Cu, In 及び S の同時蒸着法¹⁾, Cu と In の金属積層膜の硫化法²⁾および H₂S ガス中での Cu と In の反応性同時スパッタ法³⁾により作製された CuInS₂ 薄膜を用いた薄膜太陽電池では、いずれの方法においても 11%程度の変換効率が報告されている。反応性スパッタ法は大面積で均一な薄膜の 1 段階プロセス作製に対応できるものの、負イオンなどの高エネルギー荷電粒子の薄膜表面衝突によりダメージを与えることが懸念される。我々は、高エネルギー荷電粒子の薄膜表面衝突を抑制できる対向ターゲット式スパッタ装置を用いて、Ar 希釈 CS₂ ガス中で Cu と In の交互スパッタ時間比(t_{Cu}/t_{In})を制御することにより CuInS₂ 薄膜が作製できたことを既に報告した⁴⁾。本研究では、反応性ガスとして CS₂ の代わりに H₂S を用いて CuInS₂ 薄膜の作製を試みた。

これまでの CS₂ を用いて薄膜を作製した条件を参考にして、Ar 希釈 H₂S 雰囲気中においてソーダライムガラス基板(450°C)上で、Cu と In の交互スパッタ時間比(t_{Cu}/t_{In})は 0.4~3 の範囲で変化させて薄膜を作製した。交互スパッタの 1 周期での堆積膜厚は、CS₂ を用いた場合と同様に CuInS₂ の 1 分子オーダー程度に対応していたものの堆積速度はやや遅い傾向がみられた。作製した薄膜の典型的な XRD パターンを図 1 に示す。比較のため、図 2 には CS₂ を用いて作製した薄膜の典型的 XRD パターンを示す。CS₂ の場合と同様に、大きな t_{Cu}/t_{In} 比の条件では Cu_xS 異相が現れる Cu-rich 組成な薄膜が得られた。 t_{Cu}/t_{In} 比の減少に伴って Cu_xS 異相が抑制されて CuInS₂ の XRD ピークのみが観測される化学量論組成付近の薄膜が得られた。しかしながら、さらに t_{Cu}/t_{In} 比を減少させた際には、CS₂ の場合のような CuIn₅S₈ 異相が現れる In-rich 組成な薄膜は得られず、化学量論組成付近の薄膜が得られた。これらの結果は、H₂S を用いた反応性交互スパッタ法により CuInS₂ 薄膜が作製可能なことを示しているものの、H₂S と CS₂ の反応性が異なる可能性も示唆している。今後、CS₂ を用いた薄膜の特性との比較検討を深めるとともに、デバイス試作に向けて薄膜作製条件のさらなる最適化をすすめる予定である。

[参考文献]

- 1) D. Braunger *et al.*: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **40** (1996) 97.
- 2) K. Siermer *et al.*: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **67** (2001) 159.
- 3) S. Seeger and K. Ellmer: Thin Solid Films **517** (2009) 3143.
- 4) 川田孝平ら:2011 年春応物講演会 26p-BT-5.

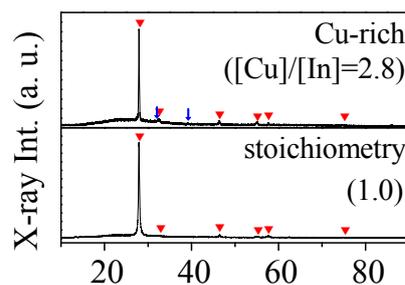


図 1. Ar+H₂S ガス雰囲気中で作製した薄膜の XRD パターン。印はそれぞれ CuInS₂(▼), Cu_xS(▼)を表す。

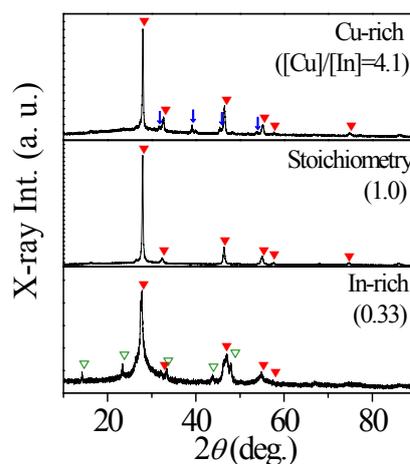


図 2. Ar+CS₂ ガス雰囲気中で作製した薄膜の XRD パターン。印はそれぞれ CuInS₂(▼), Cu_xS(▼), CuIn₅S₈(▼)を表す。

ゾルゲル硫化法を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の作製における塩素フリー溶液の検討

◎佐久間 広太, 田中 久仁彦, 打木 久雄

(長岡技術科学大学 電気系)

1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)は単接合薄膜太陽電池の光吸収層として最も研究されている物質の一つである。CZTS は直接遷移型半導体で、バンドギャップが 1.4-1.5 eV 程度、かつ大きな吸収係数 10^4 cm^{-1} 台を持つ。さらに、構成元素が豊富、毒性が極めて少ないなどの利点がある。そのため、低コスト化、環境安全および省資源に適した材料であるといえる。これまでの我々の研究では、CZTS 太陽電池の光吸収層、界面層および窓層、すべての半導体層を非真空のもとで作製し、低コスト化を図っている[1-2]。最高効率 は 4.1% であり、2012 年現在の CZTS 太陽電池最高効率 (8.4%) と比較すると半分程度である[3]。効率が低い原因の一つとして fill factor ($F.F.$) が小さいことが挙げられる。 $F.F.$ が小さい原因の一つは、CZTS 光吸収層に含まれている不純物であると考えている。光吸収層中の不純物は、光生成キャリアをトラップする準位を作り、太陽電池特性向上の妨げとなる。我々が作製した CZTS 光吸収層には、錫の原料に塩素化合物を用いているため、硫化後の CZTS 薄膜に不純物としていくらかの塩素が含まれてしまう。そこで、本研究ではゾルゲル硫化法による CZTS 薄膜の作製において、塩素フリー溶液を検討した。

2. 実験方法

CZTS 薄膜はソーダライムガラス(SLG)基板および Mo/SLG 基板上にゾルゲル硫化法によって堆積させた。CZTS 原料溶液は錫源を変えた 2 種類を用意し、従来の塩化錫を使用した溶液と有機金属化合物であるオクチル酸錫を使用した塩素フリー溶液を比較した。他の金属源には酢酸銅および酢酸亜鉛を使用した。溶媒には 2-メトキシエタノールを使用し、安定剤としてモノエタノールアミンを加えた。金属組成比は $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.80$ および $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.15$ とした。金属イオン濃度は、塩化錫を用いた溶液では、1.75 M とした。塩素フリー溶液は、オクチル酸錫の粘性が高く、堆積しづらいため、1.05 M とした。溶液を基板上にスピコートした後に、 300°C 、5 min 乾燥を行い、所定の厚さになるまでこの工程を繰り返した。最後にプリカーサを硫化水素 3%+窒素雰囲気中で 530°C 、1 h 硫化し、CZTS 薄膜を得た。

3. 結果および考察

Fig. 1 に SLG 基板上に堆積した CZTS 薄膜の XRD パターンを示す。錫源に塩化錫を用いたものを(a)に、オクチル酸錫を用いたものを(b)に示す。共に CZTS のピークが確認できる。これより CZTS 薄膜が堆積しているといえる。

Fig. 2 に SLG 基板上に堆積した CZTS 薄膜の表面および断面 SEM 画像を示す。錫源に塩化錫を用いたものを(a)に、オクチル酸錫を用いたものを(b)に示す。表面 SEM 画像の Fig. 2(a) と(b)より、塩化錫を用いた膜には、膜表面に結晶の凝集部があるが、オクチル酸錫を用いた膜にはムラがなく、一様に CZTS が堆積していることがわかる。

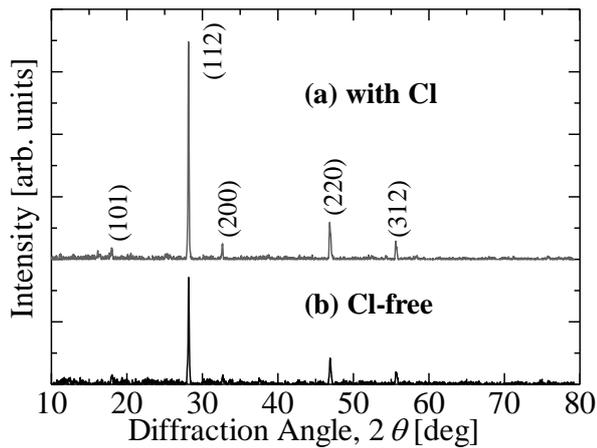
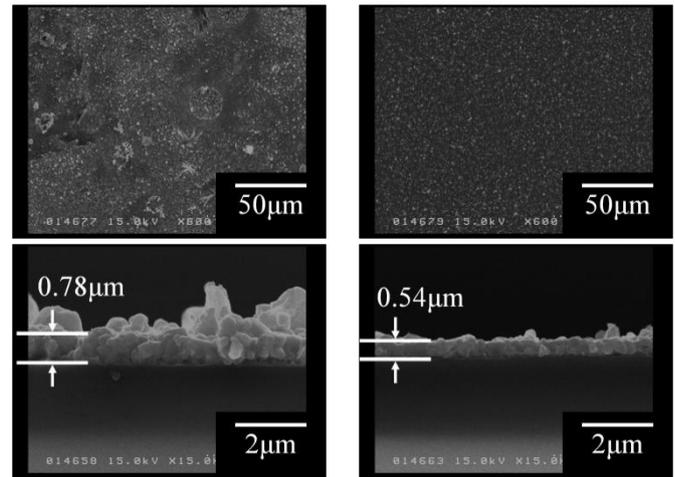


Fig. 1. XRD patterns of CZTS film.



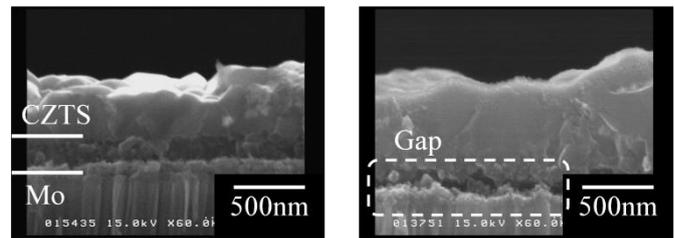
(a) with Cl

(b) Cl-free

Fig. 2. SEM images of CZTS film.

この表面状態の分布の原因は、CZTS 膜中に残渣した塩素の影響であると考えている。反応性の強い塩素が金属源と反応および凝集することで、CZTS 膜の組成変動が起こり、表面状態の分布が生じていると考えている。断面 SEM 画像より、Fig. 2(a)と(b)を比較すると、膜厚の違いを加味しても、オクチル酸錫を用いて作製した CZTS 薄膜は平坦である。平坦度は界面層や窓層堆積時に重要である。

Fig. 3 に Mo/SLG 基板上に堆積した CZTS 薄膜と太陽電池化後の断面 SEM 画像を示す。Fig. 3(a)および(b)に示すように、Mo/SLG 基板上に CZTS 膜を堆積させると、CZTS と Mo 基板との間に中間層が生じ、太陽電池化後に剥離した。中間層の原因としては、溶液と Mo との反応、もしくは MoS_x の影響などを検討している。



(a) CZTS film

(b) CZTS solar cell

Fig. 3. SEM images of CZTS film on Mo.

4. まとめ

CZTS 薄膜を SLG および Mo/SLG 基板上にゾルゲル硫化法を用いて作製し、従来の塩素化合物を使用した溶液と塩素フリー溶液を比較した。SLG 基板上では、塩素フリー溶液を用いて作製した CZTS 薄膜は表面状態の分布がなく、一様に堆積できていた。しかし、Mo/SLG 基板上に堆積させると、CZTS と Mo 基板との間に中間層が生じ、太陽電池化後に剥離してしまう。今後、太陽電池化のため、中間層の生じない条件の検討が必要である。

5. 参考文献

- [1] K. Tanaka *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 91 (2007) 1199-1201.
- [2] K. Tanaka *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (2009) 583-587.
- [3] B. Shin *et al.*, Prog. Photovolt. Res. Appl. (2011) DOI : 10.1002/pip.1174.

急速加熱法を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の薄膜改善

◎中野裕也、田中久仁彦、打木久雄

長岡技術科学大学 電気系

1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)は約 1.5 eV のバンドギャップ、 10^4 cm^{-1} 台の光吸収係数を持つ。これらの特性は CZTS が薄膜太陽電池の光吸収層に適していることを意味する。また、近年商用化された $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ と比較して、希少元素、有毒元素を含まないため、環境負荷が小さいという特長を有する。CZTS 薄膜太陽電池の更なる低コスト化、製造プロセスの簡略化を目指し、我々はゾルゲル・硫化法を用いた非真空下での CZTS 薄膜太陽電池の作製に関する研究を行っている。今回は前田らが、ソーダライムガラス(Soda lime glass: SLG)基板上への急速加熱法(Rapid thermal process: RTP)を用いた CZTS 薄膜の作製と、Mo/SLG 基板上への RTP を用いた CZTS 薄膜の温度依存性について報告を行った[1,2]。しかし Mo/SLG 上に CZTS 薄膜を作製する最良温度において基板歪曲、CZTS 薄膜の 2 層構造化が発生した。光吸収層を作製する際、Mo の腐食を抑制するために低濃度の吸収層を劣化防止層として塗布していることが 2 層構造の原因と考えている。この 2 層部分からの剥離が確認されたので、今回は、劣化防止層を塗布せずに、Mo 上への直接 CZTS 薄膜の堆積を試みた。

2. 実験方法

Mo/SLG 基板上にゾルゲル溶液を塗布、乾燥し、プリカーサを作製した。これらのプリカーサを $\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$ 雰囲気中で RTP を用いて硫化し、CZTS 薄膜を形成した。

ゾルゲル溶液は 2-メトキシエタノール中に、酢酸亜鉛、塩化錫、酢酸銅をモル比 $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 0.87$ 、 $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.15$ となるように溶解させて作製した。金属濃度 0.35~1.05 M は酢酸アンモニウムと純水を、金属濃度 1.75 M はモノエタノールアミンをそれぞれ安定剤として用いた。Mo/SLG 基板上にスピコートを用いて塗布し、 300°C で 5 分間乾燥を行った。膜厚 700 nm を目標とし、塗布回数は金属濃度 0.35 M で 15 回、0.70 M で 8 回、1.05 M で 6 回、1.75 M で 3 回とした。プリカーサを $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{S}(5\%)$ 雰囲気中で硫化し、CZTS 薄膜を作製した。薄膜の剥離を防ぐため、 250°C で 1 h プレアニールし、その後 540°C で 1 h 硫化した。昇温速度は $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 一定とした。

作製した薄膜は、走査型電子顕微鏡(SEM)により評価し、素子化を行った。

3. 結果

SEM によって、薄膜の様相を評価した。従来通りの構造で作製した試料と金属濃度 0.35 M、1.75 M の断面を Fig.1 に示す。Fig.1 より全ての試料で膜厚 700 nm~1 μm を確認した。また 1 種類の溶液のみで作製することで 2 層構造の改善を確認した。しかし、金属濃度 0.35 M 及び 1.75 M で作製した試料は素子化段階で膜の剥離が確認された。金属濃度 0.70 M、1.05 M については素子化に成功した。金属濃度 0.35 M では熱処理回数の増加による劣化、1.75 M では多量の Cu による Mo の劣化が原因と考えている。

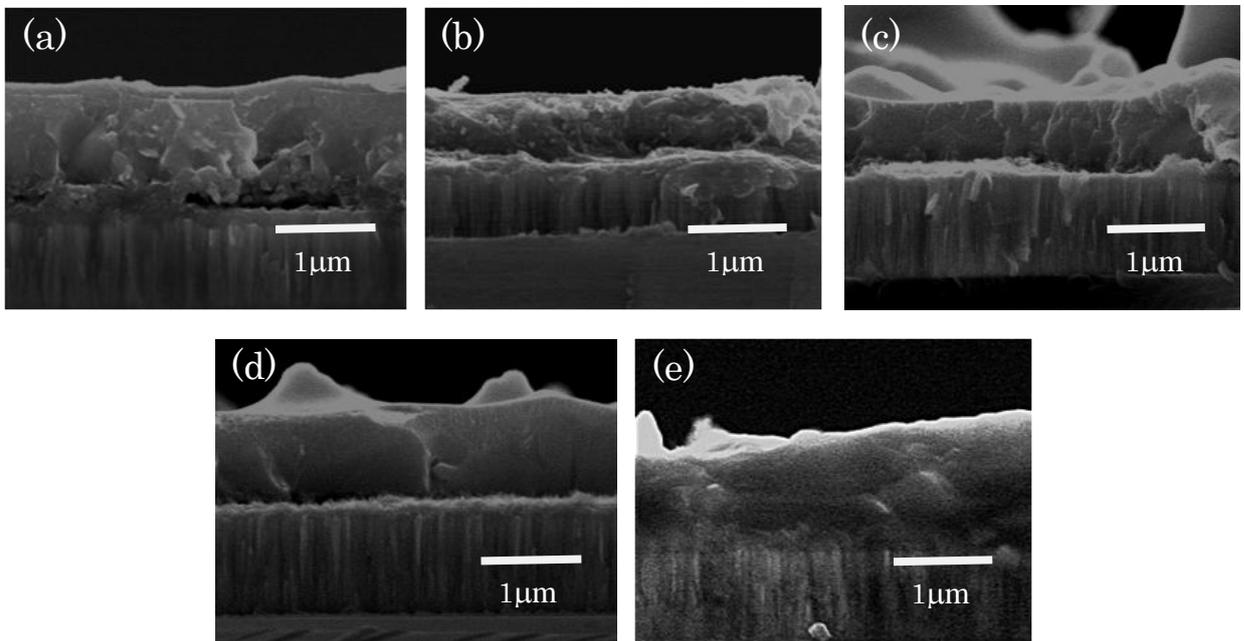


Fig. 1 Cross section SEM images of molar ratio
1.75M/0.35 M (a), 0.35 M(b), 0.70 M(c), 1.05 M(d), 1.75 M(e),

4. まとめ

RTP法を用いた CZTS 薄膜の金属濃度変化による薄膜構造について検討した。プリカーサ作製時の溶液を 1 種類にすることで作製プロセスの簡略化と 2 層構造を改善できることが確認できた。金属濃度 0.35 M および 1.75 M では膜が剥離するが、0.70 M および 1.05 M では剥離せず素子化することができた。

参考文献

- [1]応用物理学会多元機能性材料研究会 平成 21 年度成果報告集 pp. 23 – 26.
- [2]応用物理学会多元機能性材料研究会 平成 22 年度成果報告集 pp. 50 – 53.

スパッタ法で作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の単元、三源ターゲットによる違いの検討

中村竜太⁽¹⁾、田中久仁彦⁽¹⁾、打木久雄⁽¹⁾、神保和夫⁽²⁾、鷲尾司^(2,3)、片桐裕則^(2,3)

(1)長岡技術科学大学、(2)長岡工業高等専門学校、(3)独立行政法人科学技術振興機構、CREST

1. はじめに

現在研究、実用化されている化合物系太陽電池の光吸収層として、 CuInGaSe_2 (CIGS)、 CdTe や $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)などの化合物が挙げられる。しかし、CIGS や CdTe には希少元素や有毒元素が使用されているため、大量生産において資源上の制約や廃棄時に地球環境、人体への影響が懸念されている。

そこで本研究室では、CIGS の構成元素に含まれている希少元素や有毒元素を汎用材料で置き換えた環境調和型半導体 CZTS を光吸収層とする CZTS 太陽電池の研究を行っている。CZTS は、汎用材料のみで作製しているため、安価で毒性の低いものとなっている。CZTS は、禁制帯幅が 1.4~1.5 eV、光吸収係数が 10^4 cm^{-1} 以上であり、単接合の薄膜太陽電池の光吸収層として最適な光学特性となっている。現在、IBM から蒸着法により作製した CZTS 太陽電池で 8.4% の変換効率が報告されている[1]。しかし、蒸着法は小面積の成膜に適しているものの、製品化の際の大面積、大量生産には適していない。大面積の成膜、大量生産に適した成膜法としてスパッタ法がある。三源同時スパッタ法では、6.77% の変換効率が報告されている[2]。三源同時スパッタ法の場合、電源が 3 つ必要あるいは、電源が 1 つの場合、膜厚で組成比を制御する必要があるなどの欠点がある。そこで、これらを解決するために、本研究室では CZTS 化合物をターゲットとして用いた単元スパッタでの成膜を試みた。本研究では、単元スパッタと従来の三源同時スパッタで作製した CZTS 薄膜の違いを検討したので報告する。

2. 実験方法

発電が確認されている Cu-poor, Zn-rich の組成に調整された CZTS 化合物ターゲットを用いて、RF マグネトロン単元スパッタによりプリカーサを作製した。また、比較対象である三源同時スパッタは Cu/ZnS/SnS をターゲットに使用してプリカーサを作製した。作製したプリカーサは窒素で調節された 5% 濃度の硫化水素雰囲気中でアニールした。アニール条件は、目標温度まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し目標温度で 2 時間保持した後、 100°C までは $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却を行い、 100°C から自然冷却した。目標温度を 200、300、400、 500°C と変化させて、単元スパッタと三源同時スパッタで作製した CZTS 薄膜のアニール温度依存性を調べた。

3. 実験結果

図 1 にそれぞれのプリカーサとアニール温度を変化させた CZTS 薄膜の XRD パターンを示す。 $2\theta = 28.4^\circ$ 、 47.2° と 56.1° のピークは、CZTS の (112)、(220) と (312) に起因している。単元スパッタのサンプルはプリカーサの段階で XRD のピークを確認できるが、同時スパッタのサンプルは 300°C 以上にならないとピークを確認することができない。 500°C でアニールを行うと単元スパッタ、同時スパッタのサンプルともに、ほぼ同じ XRD パターンを示している。

図 2 に 500°C でアニールを行ったサンプルの SEM 表面像を示す。図 2 の(a)は単元スパッタの

サンプルを、(b)は同時スパッタのサンプルを示している。図2より同時スパッタのサンプルは、単元スパッタのサンプルより粒径が大きくなっている。しかし、同時スパッタのサンプルでは空隙が発生している。この空隙は、デバイス化の際に上部電極と下部電極の短絡や変換効率の低下の原因となる。また、単元スパッタのサンプルは粒径が小さいものの空隙のない密な膜となっている。

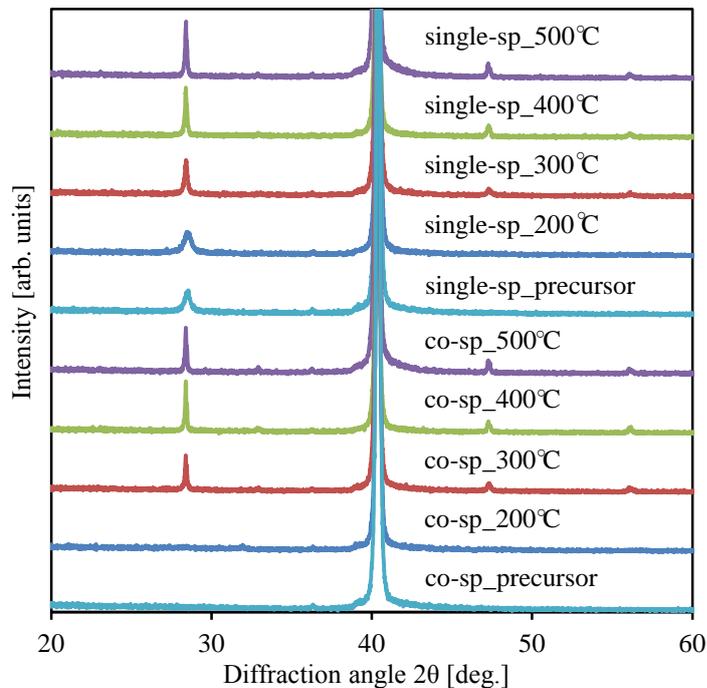


図1 プリカーサとアニール温度を変化させた CZTS 薄膜の XRD パターン

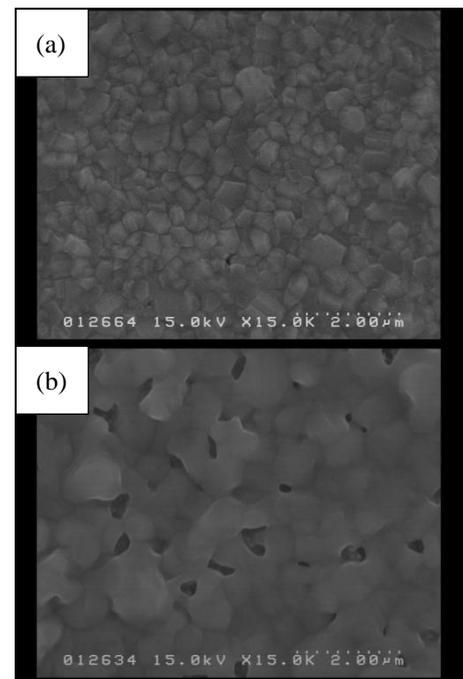


図2 500°Cでアニールした CZTS 薄膜の SEM 表面像((a)単元スパッタ、(b)三源同時スパッタ)

4. まとめ

CZTS 化合物ターゲットを用いた単元スパッタと従来の三源同時スパッタで作製した CZTS 薄膜の違いを検討した。XRD パターンでは、アニール温度依存性に違いがみられたが、500°C でアニールを行うと大きな違いはなかった。500°C でアニールを行ったサンプルは、XRD パターンに大きな違いはなかったが、SEM 表面像より粒径や空隙の有無の違いを確認できた。

参考文献

1. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber, Byungha Shin, Oki Gunawan, Yu Zhu, Nestor Bojarczuk, S. Jay Chey and Supratik Guha, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2011).
2. Enhanced Conversion Efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique, Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Satoru Yamada, Tsuyoshi Kamimura, Win Shwe Maw, Tatsuo Fukano, Tadashi Ito, and Tomoyoshi Motohiro, Appl. Phys. Express 1 (2008) 041201.

Electroplating technology for the fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_2$ nanowire arrays using anodic aluminum oxide template

Chonge Wang^{*1}, Yoshinori Tanaka¹, Toshifumi Terui², Shukichi Tanaka²,
Tomohiro Shimizu¹ and Shoso Shingubara¹

¹Department of Mechanical Engineering, Kansai University, Osaka 564-8680, Japan

²National Institute of Information and Communications Technology (NICT),
Kobe 651-2492, Japan

* E-Mail: wce1979@hotmail.com

Chalcopyrite-type of one-dimensional as absorbing layer of solar cells has attracted a lot of attentions due to its property of high absorbance for visible light. Such as CIGS ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ or $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$) nanowire solar cells are obtained remarkable high conversion efficiencies up to nearly 20% [1]. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) is a promising material to realize more environmental friendly and low-cost compound photovoltaic cells because it does not require any toxic and rare element. Moreover, CZTS has a nearly optimal direct band gap energy of 1.4~1.6 eV for photovoltaic cells. In this study, we tried to prepare the CZTS nanowire arrays on substrates using self-organizing nanopore arrays as template for electroplating of CZTS.

Anodic aluminum oxide (AAO) pores was used as a template for the electroplating. Fig. 1 shows the schematics of the sample preparation: First, ITO and Al films were deposited by sputtering, and the Al films were anodized. After anodization, AAO pore slightly etched to remove the alumina layer at the pore bottom. Subsequently, Cu, Zn, Sn and S were electroplated in the AAO nanopores. We used the electroplating conditions, which had been optimized for preparation of CZTS films in our previous study.

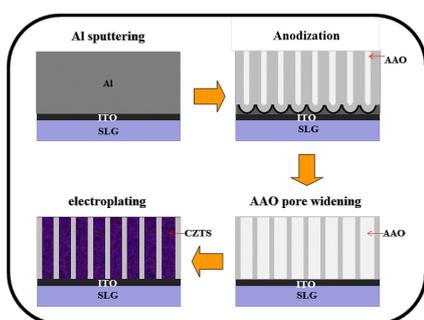


Fig.1 Schematics of the preparation of CZTS nanowire arrays

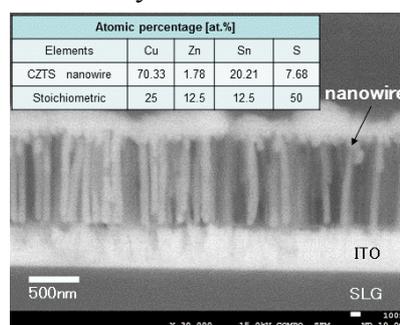


Fig. 2 Cross-view SEM image of the nanowires in AAO. Inset table indicates composition of the nanowires .

Fig.2 shows the SEM image of samples after electroplating. The vertically grown nanowire arrays with diameter of 100nm and length of 1um was successfully prepared in AAO template although the composition was not perfect stoichiometry of CZTS. Further, we are going to optimize the electroplating conditions to realize stoichiometric CZTS nanowires, and the result of light absorbance measurements of the nanowire sample will be present.

[1] X. L. Gou, F. Y. Cheng, Y. H. Shi, L. Zhang, S. j. Peng, J. Chen and W. Shen, J. Am. Chem. Soc., **128**, 7222.a(2006).

CuInS₂-Cu₂ZnSnS₄ 結晶の作製と評価

Growth and characterization of CuInS₂-Cu₂ZnSnS₄ crystals

長岡工業高等専門学校

小川 貴史, 中村 謙太, 安芸 恵太, 大石 耕一郎, 深井 翔太, 山崎 誠,
片桐 裕則

Takashi Ogawa, Kenta Nakamura, Keita Aki, Koichiro Oishi, Shota Fukai, Makoto Yamazaki,
Hironori Katagiri
Nagaoka National College of Technology

1. はじめに

CuInS₂ や Cu₂ZnSnS₄ は、太陽電池材料として最適な 1.5eV 程度の禁制帯幅を持つことが報告されている。両者は共に正方晶系の類似化合物である。Cu₂ZnSnS₄ はその結晶構造も未だ議論されている化合物だが、太陽電池材料としてコスト面から注目されている。

そこで本研究では、In を廉価な Zn-Sn でどの程度置き換えることができるかを検討するために、CuInS₂-Cu₂ZnSnS₄ 結晶の作製と評価を行った。

2. 熔融法による結晶作製

原料には Cu(5N)、In(5N)、S(6N)、Zn-Sn 合金を用いた。Zn-Sn 合金は、Zn(5N)、Sn(5N) を真空中(≦3.0×10⁻³Pa)で熔融して作製した。

0.003mol の Cu_{2(2-x)((2In)_y(ZnSn)_(1-y))_xS₄ 結晶が得られるように秤量した原料を、Al₂O₃ タンマン管内に充填し、石英アンブル内に 3.0×10⁻³Pa 以下で真空封入して、1250°C・10 時間の熔融を行った。}

3. 試料の評価及び考察

作製した試料群の粉末 X 線回折パターンに全回折パターン・フィッティングを施し格子定数を求め、組成に対する変化を調べた。図 1 に組成による格子定数の変化のグラフを示す(x=1.05:Cu-5% poor)。0.0≦y≦0.2、0.6≦y≦1.0 の範囲内では、組成比 y に対してほぼ線形に変化しており、それぞれ、ケステライト・タイプ構造、カルコパイライト構造で、固溶しているものと考えられる。一方、0.3≦y≦0.5 の領域では、112 回折ピークの半値幅が広がっており、格子定数も異なる変化を示していることから、共晶となっているものと思われる。

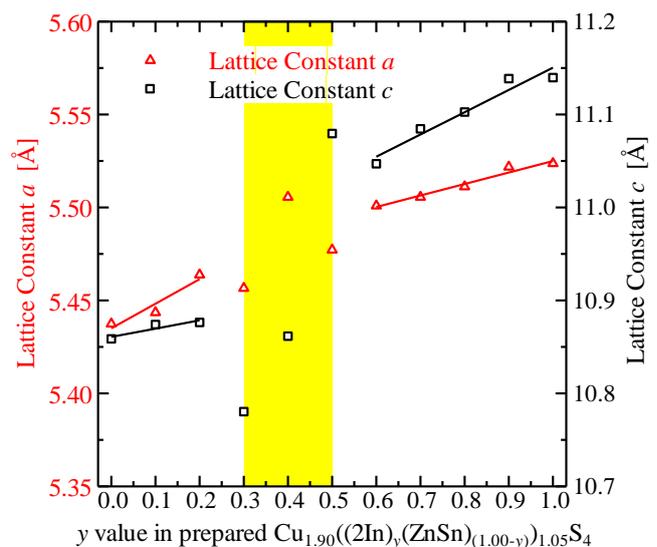


図 1 組成による格子定数の変化
(x=1.05:Cu-5% poor)

Cu₂SnS₃ 薄膜太陽電池特性の Cu/Sn 組成比依存性

Dependence of Cu₂SnS₃-based thin film solar cell properties on Cu/Sn composition ratios

栗飯原直也⁽¹⁾, 豊永詞⁽¹⁾, 荒木秀明^(1,2), 神保和夫⁽¹⁾, 片桐裕則⁽¹⁾

(1) 長岡工業高等専門学校

(2) 独立行政法人科学技術振興機構, さきがけ

Naoya Aihara⁽¹⁾, Kotoba Toyonaga⁽¹⁾, Hideaki Araki^(1,2), Kazuo Jimbo⁽¹⁾, Hironori Katagiri⁽¹⁾

(1) Nagaoka National College of Technology

(2) Japan Science and Technology Agency, PRESTO

1. はじめに

三元化合物半導体 Cu₂SnS₃ (CTS) は, 安価で地殻中に豊富に存在する汎用無毒性材料で構成される. 加えて 10⁴ cm⁻¹ 以上の光吸収係数と 0.93-1.77 eV のバンドギャップが報告されており, 化合物系薄膜太陽電池の光吸収層として期待され, すでに 2.92% の変換効率を報告している^[1]. 本研究では, 異なる硫化温度で作製した CTS 薄膜に対する電気的特性と光電変換特性の Cu/Sn 組成比依存性について検討した.

2. 実験方法

CTS 薄膜の Cu/Sn 組成比を制御するために, まず Cu/Sn 組成比の異なる Cu-Sn 合金ターゲットを用いて, 電子ビーム蒸着法によりソーダライムガラス (SLG) 基板上と Mo コートした SLG (SLG/Mo) 基板上に堆積した. 得られたプリカーサは固体硫黄と共に石英製プラグカプセルへ入れ, 電気炉中の石英管中に置き加熱し硫化した. 硫化条件は真空引きをせずに N₂ パージ後, 室温から昇温速度 10 °C/min, 到達, 保持温度を 560, 580 °C の 2 パターンとし, 保持時間 2 時間, N₂ ガス流量 20 sccm とした. 加熱後は自然冷却(約 2 時間)した. SLG 基板上の CTS 薄膜に対してホール測定による電気的特性の測定を行った. SLG/Mo 基板上の CTS 薄膜に対して SLG/Mo/CTS/CdS /ZnO:Al/Al 構造の太陽電池素子を作製し, ソーラーシミュレーターを用いて 25 °C, AM1.5, 100 mW/cm², 照射下での電流密度-電圧(*J-V*)特性を測定した.

3. 結果および考察

Table 1 に硫化後の CTS 薄膜に対する蛍光 X 線分析(XRF)による組成比を示す. CTS の化学両論組成に対して Cu-poor, Cu-rich の 2 パターンを作製した. またすべてのサンプルにおいて S/Metal が 1 に近いことから硫化は適切に行われたといえる. Figure 1 に X 線回折(XRD)パターンを示す. Cu-poor 側において Cu₂SnS₃ の単斜晶構造(PDF #04-010-5719)に帰属するピークが観察されたが, Cu-rich 側においてメインピークの高角度側へのシフトが観察された. また Cu-poor 側において 14.5°, 34°, 49.5° 付近に帰属できなかつた異相のピークが存在する. これらは硫化時に石英管内に残留した酸素が反応し生成した酸化物の可能性もある. Table 2 に組成比と硫化温度に対する電気的特性, 光電変換特性を示す. 光起電力特性の Cu/Sn 比依存性については, Cu-poor 側において 2% 以上の変換効率が得られたが, Cu-rich 側においてすべての光電変換特性が 0 に近くなった. これは電気的特性から, Cu-rich 側における CTS 薄膜の低抵抗化により短絡したためだと考えられる.

Table 1. Composition ratio of the sulfurized films determined by XRF.

Sulfurization temperature [°C]	Note	Substrate	Composition ratio	
			Cu/Sn	S/Metal
560	Cu-poor	SLG/Mo	1.77	1.12
		SLG	1.77	1.04
	Cu-rich	SLG/Mo	2.24	1.08
		SLG	2.21	0.99
580	Cu-poor	SLG/Mo	1.82	1.12
		SLG	1.85	1.04
	Cu-rich	SLG/Mo	2.22	1.08
		SLG	2.22	1.00

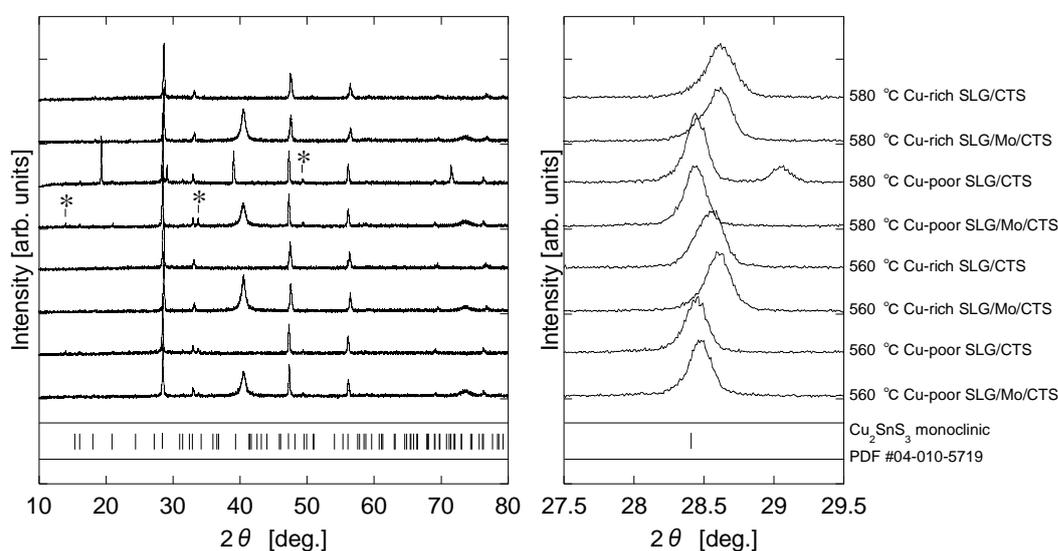


Figure 1. XRD spectra and zoomed-in spectra at diffraction angles, 2θ , around 28.5° of the sulfurized films on the Mo coated SLG and SLG substrates.

Table 2. Dependence of photovoltaic and electrical properties of CTS thin films on Cu/Sn composition ratios including the best performance cell data^[1]. R_s is the series resistance and R_{sh} is the parallel resistance.

Temp. [°C]	Note	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [-]	η [%]	R_s [Ωcm^2]	R_{sh} [Ωcm^2]	Resistivity [Ωcm]	Carrier concentration [cm ⁻³]	Mobility [cm ² /Vs]
560	Cu-poor	242	28.9	41.6	2.92 ^[1]	3.7	37.8	4.62	9.55×10^{18}	0.142
	Cu-rich	0	0.20	-	0	-	-	8.64×10^{-3}	5.15×10^{21}	1.40
580	Cu-poor	224	28.0	38.9	2.44	3.13	20.4	7.31	1.43×10^{18}	0.598
	Cu-rich	0	4.80	-	0	-	-	2.02×10^{-3}	1.21×10^{21}	2.56

謝辞 本研究は JST 戦略的創造研究推進事業さきがけの一環として行われたものである。

参考文献

[1] N. Aihara *et al.*, ICTMC-18 Abstract P08-P02 (2012)

Cu₂SnS₃ 薄膜の発光スペクトルの観測

後藤祐輔⁽¹⁾, 田中久仁彦⁽¹⁾, 打木久雄⁽¹⁾, 栗飯原直也⁽²⁾, 荒木秀明^(2,3)

(1)長岡技術科学大学, (2)長岡工業高等専門学校, (3)独立行政法人科学技術振興機構, さきがけ

1. はじめに

Cu₂SnS₃ (以下 CTS) は p 型半導体で, その構成要素が地殻中に豊富に存在するため安価であり, いずれも毒性を持たないという特徴を持っている. また光吸収係数が $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ と太陽電池の光吸収層に適した特徴も持っている. これまで CTS を光吸収層とした太陽電池において 2.92% の変換効率が報告されている¹⁾. そこでは発電効率に Cu/Sn 組成比依存があり Cu/Sn < 2.0, つまり Cu poor の方が発電効率が良いことが報告されている. これは Cu 空孔 (V_{Cu}) による欠陥準位が効率改善に寄与している可能性を示している. しかし V_{Cu} などの CTS の欠陥や不純物に関する報告は少なく詳細は分かっていない. CTS の太陽電池の発電効率改善のためには, これらの特性を早急に明らかにする必要がある. そのためには欠陥準位や不純物準位に敏感な発光の観測を行うことが有効である.

本報告では, 電子ビーム蒸着法により作製した組成の異なる 3 種類の CTS 薄膜のフォトルミネッセンス (PL) の観測結果を報告する.

2. 実験条件

サンプルは Cu poor, 化学量論比組成, Cu rich となるように 3 種類用意した. サンプルの組成を Table 1 に示す. 具体的な作製条件は次の通りである. プリカーサは Cu/Sn 組成比の異なる Cu-Sn 合金ターゲットを用いて電子ビーム蒸着法によりソーダライムガラス基板上に堆積させることで作製した. 蒸着条件は成膜圧力 $6.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下, 基板加熱温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ とした. 得られたプリカーサを硫黄 (99.9999%) 100 mg と共にガラスコンテナへ入れ, 電気炉中の石英管に置き, 加熱することで硫化し, CTS 薄膜を作製した. 硫化条件は真空引きをせずに窒素パージ後, 室温から昇温速度 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 保持温度 $560 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持時間 2 時間, 窒素ガス流量 20 sccm とした. 加熱後は自然冷却 (2 時間) した.

Table 1 観測サンプル

サンプル名	Cu/Sn	S/Metal
Cu poor	1.77	1.03
Stoichiometry	2.00	1.01
Cu rich	2.21	0.99

サンプルの励起には $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザーの第二高調波 (CW, 波長 532 nm , 励起強度 $1000 \text{ mW}/\text{cm}^2$) を用いた. サンプル温度はクライオスタットに取り付け $14\text{-}300 \text{ K}$ に, また, ホットプレートに取り付け $300\text{-}443 \text{ K}$ の範囲で変化させた. 試料からの発光は焦点距離 30 mm のポリクロメータで分光し, InGaAs リニアダイオードアレイで検出した.

3. 実験結果

作製した CTS 薄膜の PL の温度特性を Fig.1 に示す。観測温度範囲は 13 – 473 K である。

Fig. 1 より Cu poor と Stoichiometry のサンプルではピークエネルギーは確認できないものの低いエネルギー側のブロードな発光および、約 0.95 eV にピークを持つ高エネルギー側の発光の 2 つの発光を確認することができた。一方 Cu rich のサンプルでははっきりとした発光はないことが分かる。なお、いずれのサンプルでも 443K で観測されている低エネルギー側で強度が強くなる発光は黒体放射によるもので CTS 薄膜に起因するものではない。

Cu poor と Stoichiometry のサンプルのみに発光が見られることから、これらは Cu 空孔に起因すると推測できる。温度依存性を見ると、2 つのピークのうち低エネルギー側のピークは温度上昇と共に発光強度が弱くなっていき、高エネルギー側のピークは温度上昇と共に発光強度が強くなりその後弱くなるという傾向を示している。通常、半導体の PL は温度上昇と共に弱くなる。しかし、高エネルギー側のピークの傾向はこれと一致していない。この原因としては、Fig. 2 に示すように、近接する欠陥準位から熱励起によりキャリアが励起され、発光に寄与するキャリア再結合が増えたからと推測している。

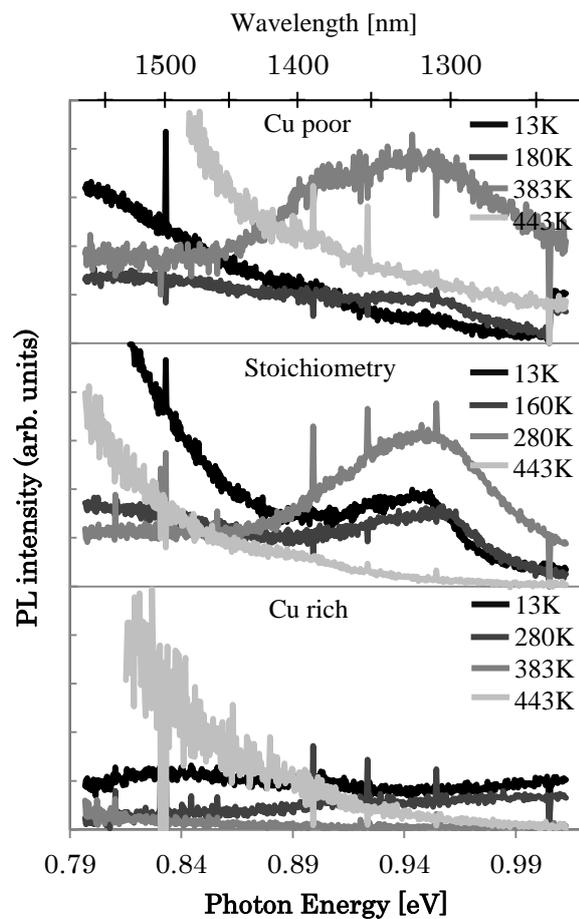


Fig.1 PL 測定結果

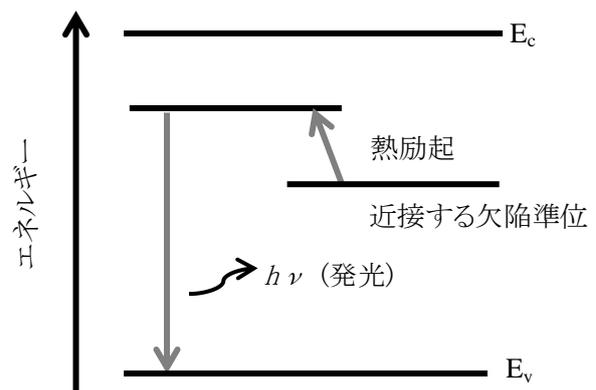


Fig.2 エネルギー遷移予想図

謝辞 本研究の一部は JST 戦略的創造研究推進事業さきがけの一環として行われたものである。

● 参考文献

- 1) N.Aihara et al., 18th ICTNC, P08-P02(2012).

反応性スパッタ法により作製した a-In_xGa_{1-x}N 薄膜における

製膜条件による特性への影響

○鈴木 俊正, 加藤 好徳, 片山 竜一, 伊藤 貴司, 野々村 修一

所属 岐大工

E-mail: t_suzuki@gifu-u.ac.jp

【緒言】 In_xGa_{1-x}N 薄膜は、バンドギャップエネルギー2-2.5 eVを示す多接合型薄膜太陽電池トップ層用光吸収材料として期待できる材料である。これまで我々は反応性スパッタ法を用いて低温製膜したアモルファス In_xGa_{1-x}N (a-In_xGa_{1-x}N) 薄膜の光学バンドギャップエネルギー E_0 が 2.1 eV、光感度 252 であることを報告した¹。ガス流量などの製膜条件の最適化により更なる光感度の向上が期待できる。そこで、高光感度化を目指して、異なる作製条件により作製した In_xGa_{1-x}N 薄膜に対して光学特性及び電気的特性の評価を行い、作製条件による変化を調べた。

【実験】 a-In_xGa_{1-x}N 薄膜は、2元同時反応性 RF マグネトロンスパッタ法により室温で製膜を行った。スパッタガスには Ar、窒素源には N₂ を用い、Ar 流量を6sccm一定とし、N₂ 流量を*~*sccm と変化させ、全圧は 5Pa 一定とした。ターゲットには、GaN および InN を用い、各ターゲットへの投入電力(13.56 MHz)はそれぞれ 40 および 20 W とした。得られた薄膜の構造は X 線回折(XRD)、組成比は X 線光電子分光法 (XPS)、 E_0 は光透過率スペクトルを用いて評価した。なお、 E_0 は光吸収係数が 5000 cm⁻¹ のときの光子エネルギーとした。また、暗(σ_d)および光(σ_p)電気伝導度の評価は、試料の表面に真空蒸着法により Al ギャップ電極を作製し、室温、大気中にて行った。なお、 σ_p 測定では、光源として AM-1.5 (100 mW / cm²) のソーラーシミュレータを用いた。

【結果及び考察】 N₂ 流量を変化して作製した全ての薄膜の XRD パターンにおいて、結晶 In_xGa_{1-x}N に起因する回折パターンは観測されなかったことから、作成した薄膜は a-In_xGa_{1-x}N 薄膜だと考えられる。In および N 組成比については、N₂ 流量の変化に対して大きな変化はなかった。また、暗電気伝導度 (σ_d) は、N₂ 流量の変化に対してほとんど変化は見られなかったが、光電気伝導度 (σ_p) は N₂ 流量の変化により変化し、14sccm の時に最も高い値を示した(図 1)。以上の結果より、N₂ 流量の調整により、光感度 (σ_p/σ_d)6778 を得ることができた。詳細は、他の結果も含めて当日報告する。

【謝辞】 本研究は NEDO からの委託により実施されたものである。

【参考文献】 [1] T. Itoh, *et al.*, *J.Non-Cryst.Solids* 358 (2012) 2362.

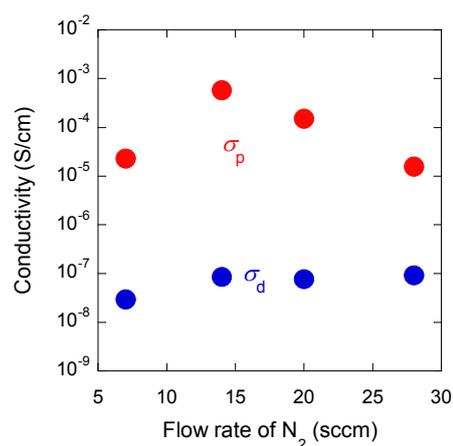


図1 N₂ 流量に対する電気伝導度の変化

硫化法を用いた SnS 薄膜のキャリア密度制御

Controlling the carrier density with a sulfur fraction

for sulfurization growth of SnS thin films

東京理科大学 総合研究機構/理工学部

久富一真, 永易京, 森賢志, 平松昂, 杉山睦

K. Hisatomi, H. Nagayasu, S. Mori, T. Hiramatsu and M. Sugiyama

Research Institute for Science and Technology /

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

1. はじめに

Cu(In,Ga)(S,Se)₂、Cu₂ZnSn(S,Se)₄、SnS 等のカルコゲナイド系半導体は、太陽電池材料として適切な光吸収係数やバンドギャップを有している。また、工業的に有利なセレン化法、硫化法を用いることができるため、簡便かつ低コストに大面積の薄膜を成長することができる。しかし、CIGSSe は構成元素 In、Ga が高価であり、CZTSSe は 5 元化合物であるため組成制御が難しい。一方、SnS は比較的安価で安全な Sn、S を用いており、2 元化合物であるため組成の制御も容易である。我々は S 源として硫黄粉末をそのまま用いた硫化法[1]による成長を行ってきた。しかし、硫化法による SnS 薄膜の成長メカニズムは未解明な点が多く、特にキャリア密度、移動度については報告例が少ない。今回は、硫化法による SnS 薄膜のキャリア密度を制御するために、硫化温度、硫化時間、S ガス流量を検討し成長を行った。

2. 実験方法

RF マグネトロンスパッタ法によりソーダライムガラス基板上に Sn を 400nm 程度堆積させ Sn プレカーサとした。その後、硫黄粉末を加熱し気化させ、SnS を成長させた。硫化条件は、成長温度 330~540°C、硫化時間 40~90 分、硫黄流量 15~60 μmol/min と変化させた。得られた試料についてホール測定、XRD 測定、SEM 観察及び EDX 測定を行った。

3. 実験結果及び考察

Fig.1 に硫化温度 350°C 及び 540°C におけるホール密度の硫黄流量依存性を示す。ホール密度の硫黄流量変化に対しては傾向が見られなかった。硫化温度に対しては、350°C の試料と比べ、540°C の試料は総じてホール密度が低くなる傾向が得られた。540°C では硫黄の脱離が起これ 350°C に比べて S-poor の状態になる[2]。このため SnS の主なキャリア源となる Sn 空孔が減少したと考えられる。

謝辞

本研究の一部は、東京理科大学 総合研究機構先端デバイス研究部門、太陽光発電研究部門、およびグリーン&セーフティー研究センターの援助を受けた。

参考文献

[1] M.Sugiyama *et al.*, JJAP **47**,8723(2008).

[2] Our group, JSAP-12 spring 18a-C1-4.

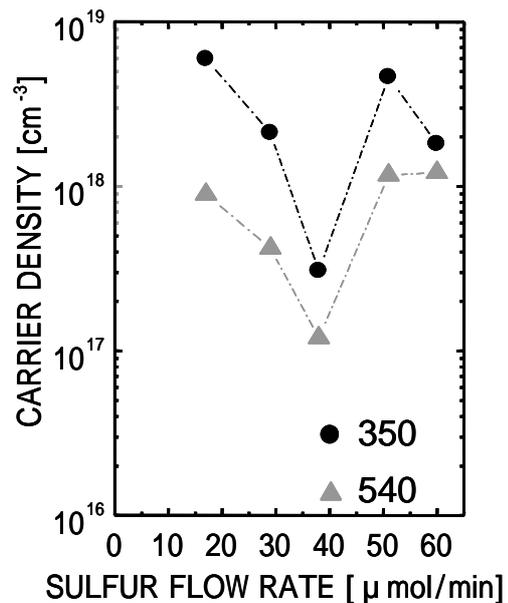


Fig.1 SnS 薄膜のキャリア密度の硫化時における硫黄供給量依存性

可視光透過型太陽電池に向けた NiO:Cu 薄膜の成長

Deposition of NiO:Cu thin films for visible-transparent solar cells.

¹⁾ 東京理科大学 総合研究機構/理工学部

²⁾ 東北大学 多元物質科学研究所

橋本龍一¹⁾、中村文香¹⁾、川出大佑¹⁾、山下貴史¹⁾、石田淳¹⁾、秩父重英²⁾、杉山睦¹⁾

R. Hashimoto¹⁾, F. Nakamura¹⁾, D. Kawade¹⁾, T. Yamashita¹⁾,

J. Ishida¹⁾, S. F. Chichibu²⁾ and M. Sugiyama¹⁾

¹⁾ Research Institute for Science and Technology /

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

²⁾ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

1. はじめに

NiO は p 型の導電性を示す禁制帯幅 3.7eV[1]の酸化物半導体であり、Li の添加により導電性を向上させ紫外線検出器[2]に応用されるなど、機能性ワイドギャップ半導体材料として期待されている。我々は、その特徴を活かした可視光透過型太陽電池の実現に向けてスパッタ法による NiO 薄膜の堆積を試みてきた[3]。しかし、NiO のキャリアである Ni 空孔は透過率低下の要因[4,5]であるため、高透過率を示す undoped-NiO 薄膜は絶縁体に近い高抵抗体であり、デバイス設計において重要となる電気特性に関する報告は少ない。本研究では、Cu を添加し Ni との置換による正孔の形成を目的とした NiO:Cu 薄膜の堆積を行い、その電気及び光学特性について検討した。

2. 実験方法

RF スパッタ法にて、ソーダライムガラス(SLG)と Al₂O₃(0001)基板上に NiO:Cu 薄膜を 200~300nm 程度堆積した。スパッタターゲットには Ni_{1-x}Cu_xO[x=0.022~0.222]を使用し、パラメータとして基板温度 T_d=100(非加熱)~340°C、スパッタガスであるアルゴンと原料ガスである酸素のガス混合比 f(O₂)=[O₂/(Ar + O₂)] = 0.1~5.0%と変化させ、堆積中真空度は P_d=1.0Pa 一定とした。得られた試料に対し XRD 測定、透過測定、Hall 測定、EDX 測定を行った。

3. 結果及び考察

Fig.1 に、基板温度を 100(非加熱)~340°C と変化させ堆積した試料の XRD パターンを示す。これらの試料において NiO(111)に起因する回折ピークを確認した。また、これらの試料を Hall 測定した結果、得られたキャリア密度は 10¹³~10¹⁵cm⁻³であった。これより、Cu はドーピングされてはいるものの、キャリアとして働いていないと考えられる。詳細は当日報告する。

謝辞 本研究の一部は 物質・デバイス領域共同研究拠点、東京理科大学 総合研究機構先端デバイス研究部門およびグリーン&セーフティー研究センターの援助を受けた。

参考文献 [1] H. Sato, *et al.*, TSF **236**, 27 (1993). [2] H. Ohta, *et al.*, TSF **445**, 317 (2003). [3] Our group, JSAP-12Fall 14p-C13-1. etc. [4] H. Tippins, PRB **1**, 126 (1970). [5] E. Antolini, J. Mater. Sci. **27**, 3335 (1992).

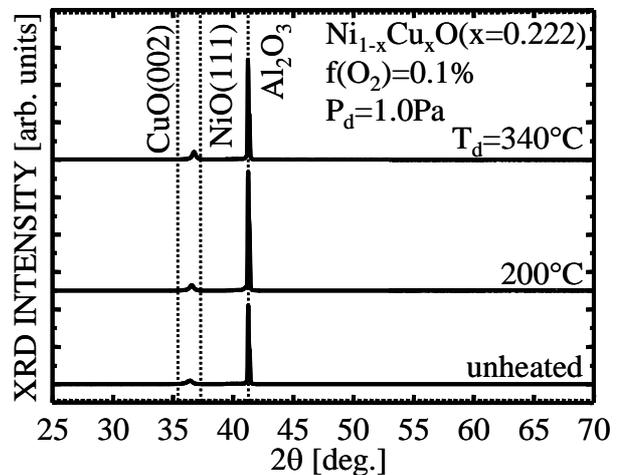


Fig.1 NiO:Cu薄膜のXRDパターン
堆積温度依存性

対向ターゲット式反応性交互スパッタ法による p 形 NiO 薄膜の作製

Preparation of p-type NiO thin films by a reactive-sputtering method with a pair of facing Ni targets

◎高橋雄大¹⁾, 古谷靖明²⁾, 野本隆宏²⁾, 坪井望^{2, 3)}

1)新潟大院自然科学研究科, 2)新潟大工, 3)新潟大超域研究機構

1. はじめに

高導電性酸化物薄膜は一般的に n 形導電性を有しており (ITO や ZnO など), 透明電極として広く応用されている。酸化物薄膜の p 形透明導電性については, NiO 薄膜¹⁾や CuAlO₂ 薄膜²⁾などで報告されているものの, その導電性は n 形酸化物薄膜に比較して劣っており, 透明エレクトロニクスデバイスや高効率太陽電池デバイスへの応用の観点から, 様々な研究開発が行われている。

本研究では, 対向ターゲット式反応性交互スパッタ法を用いて, 酸素濃度または基板温度を変化させ, NiO 薄膜の作製を試みた。対向ターゲットでは, 相対する平行なターゲット面の間に垂直な磁界を印加することから, 磁性金属である Ni のスパッタも容易に可能である。また, 両ターゲット間でのプラズマ閉じ込めにより, 堆積薄膜への高エネルギー荷電粒子の衝突ダメージがないことも利点である。

2. 薄膜の作製

NiO 薄膜は, 対向ターゲット式スパッタ装置で Ni 金属ターゲットを用いて, Ar 希釈 O₂ ガス 4.5mTorr 程度で, 石英ガラス上に 2 時間で作製した。基板温度は無加熱条件 (~30°C) または 200°C とし, Ar 希釈 O₂ ガス中での酸素ガス濃度は 60% または 100% と変化させた。

3. 結果と考察

薄膜の X 線回折 XRD パターンを図 1 に示す。基板温度の上昇により, NiO の XRD ピーク強度が増加する傾向が観られる。また, 酸素濃度の低下によっても同様に NiO の XRD ピーク強度が増加する傾向が観られる。この結果は, 基板温度上昇, 酸素濃度の低下に伴った結晶性向上を示唆している。

薄膜の透過率スペクトルは, 300nm 付近から立ち上がり, NiO の XRD ピーク強度の増加に伴って透過率が向上する傾向があった。一方, p 形導電率は NiO の XRD ピーク強度の増加に伴って, 低下する傾向があった。これらの事実は, 結晶性向上は透明性向上に寄与するものの, アクセプタ的眞性欠陥濃度の減少を引き起こしている可能性を示唆しているのかもしれない。

今後, 良好な結晶性の条件で導電性向上を意図した不純物添加を試みることは興味深いと思われる。

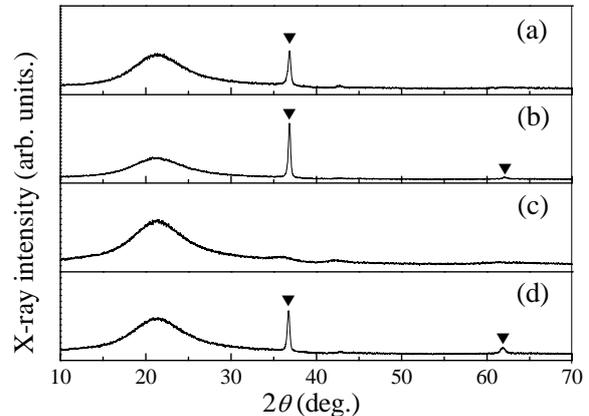


図 1 (a)酸素濃度 60%で基板温度室温, (b) 酸素濃度 60%で基板温度 200°C, (c) 酸素濃度 100%で基板温度室温, (d) 酸素濃度 100%で基板温度 200°C で作製した NiO 薄膜の XRD パターン。▼は NiO の PDF データ (#47-1049) から同定した。

参考文献

- 1) H. Sato *et al.*: Thin Solid Films **236** (1993) 27.
- 2) H. Kawazoe *et al.*: Nature **389** (1997) 939.

Ce³⁺添加による CaGa₂S₄ 中の欠陥の ESR 測定

ESR investigation of the defects induced by Ce³⁺ doped in CaGa₂S₄

日大¹, 東京理科大², 北嶋 一徹¹, 滝沢 武男¹, 日高 千晴¹, 野村 重孝²

Nihon Univ.¹, Tokyo Univ. of Science²,

Ittetsu Kitajima¹, Takeo Takizawa¹, Chiharu Hidaka¹, Shigetaka Nomura²

E-mail: takiz@phys.chs.nihon-u.ac.jp

希土類元素 (REE) を添加した CaGa₂S₄ は、照明用蛍光体として期待されており、基礎・応用的な観点から、幅広く研究がおこなわれている。添加した三価の REE は、母体結晶中で二価の Ca サイトを置換し、占有したサイトにおいて価数の不一致を引き起こす。その結果、結晶の全電荷を中性に保つために内部にある種の欠陥が生じ、欠陥と添加イオンの複合中心が形成される。一般的に、この種類の複合中心は REE³⁺ の蛍光特性に影響を与えるため、複合中心の環境や対称性の調査は蛍光体の発光効率の改善に役立つ。前回までに、我々は ESR 測定を用いて Ce³⁺ を添加した CaGa₂S₄ 中で、Ce³⁺ を起源とする 4 本の ESR 強度の強い信号 (A 信号) が Ca²⁺ サイトを置換していることを明らかにしてきた [1]。また同様に、Ce³⁺ に起因する 30 本以上の強度の弱い信号が観測され、A 信号とほとんど同じ角度依存性を示す事が分かった。この結果から、複合中心は Ca²⁺ サイトを置換した Ce³⁺ とその周囲の硫黄の欠陥に由来していると推測したが、複合中心の起源を解明できていない。本報告では、この硫黄欠陥の存在を実験的に証明するために、様々な環境下で後熱処理を施した CaGa₂S₄:Ce³⁺ 単結晶の ESR 測定の結果を報告する。

ESR 測定は、水平ブリッジマン法により成長した CaGa₂S₄:Ce³⁺ 0.2 mol% 単結晶試料を使用し、X-band ESR spectrometer (JEOL JES-FA300) を用いて 4.2 K で行った。まず、熱処理を施す前の試料の結果を Fig. 1 (a) に示す。次に、Ce³⁺ 周囲の硫黄欠陥の総量を増やす目的で、得られた結晶を成形した後に石英管に真空封入し、約 910 °C で 5 時間熱処理した試料の結果を Fig. 1 (b) に示す。熱処理の後、結晶の質量が約 2 mg 減少し、石英管の先端部に硫黄らしき生成物が見られた。Figure 1 より、ESR 強度の強い信号はほとんど変化が無かったが、付随した弱い信号の強度が小さくなっていることが分かる。これは後熱処理の過程で、複合中心に追加の硫黄欠陥が生じたため、信号の強度が減少したと予想される。当日は、硫黄中で後熱処理をした試料の ESR 測定の結果を併せ、複合中心の起源に関する議論を行う。

Reference

[1] 北嶋一徹, 滝沢武男, 日高千晴, 野村重孝, 第 73 回応用物理学会講演会 予稿集 (2012) 12a-PA4-11.

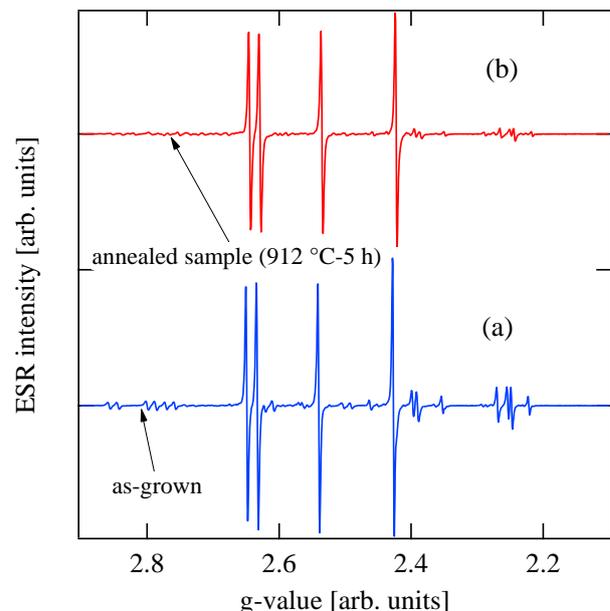


Fig. 1 ESR spectra of CaGa₂S₄:Ce³⁺ (a) as-grown and (b) post-annealed samples at 4.2 K.

CaGa₂S₄:Mn²⁺ 赤色発光の希土類元素共添加による増感現象の ESR 研究

ESR study of the origin of enhancing effect on the red emission of CaGa₂S₄:Mn²⁺ by codoping rare earth elements

日大¹, 東京理科大², 北嶋 一徹¹, 滝沢 武男¹, 日高 千晴¹, 野村 重孝²

Nihon Univ.¹, Tokyo Univ. of Science²,

Ittetsu Kitajima¹, Takeo Takizawa¹, Chiharu Hidaka¹, Shigetaka Nomura²

E-mail: takiz@phys.chs.nihon-u.ac.jp

遷移金属 (TM) や希土類元素 (REE) を添加した CaGa₂S₄ は、紫外線照射下において様々な発光を示す。特に、高輝度な青色・緑色の発光が Ce³⁺ と Eu²⁺ を添加することで得られており、同一母体を使用した白色発光の実現が期待されている。しかしながら、現在までに同程度の輝度を持った赤色蛍光体は見つかっていない。これまでに我々は、Mn²⁺ の弱い赤色発光に着目し、REE 共添加によりこの発光の増強を図り、このメカニズムの解明を行ってきた。この増感現象を説明するために、Suzuki らによって Ce³⁺ が複数の Mn²⁺ によって囲まれたクラスターモデルが提案された [1]。しかし、このクラスターの存在を示す実験的な証拠は未だ見つかっていない。そこで本研究では、上述の赤色発光に対し、添加 REE³⁺ が増感を示す場合と、示さない場合について ESR 測定を行った。ここで、増感を有する組み合わせとして La³⁺, Ce³⁺ を、増感の無いものとして Yb³⁺ を採用した。

Figure 1 に CaGa₂S₄:Mn²⁺, REE³⁺ (La, Ce, Yb) 単結晶試料の REE³⁺ 添加濃度の異なる試料の 4.2 K での ESR スペクトルを示す。増感のある試料では REE³⁺ の濃度の増加と共に、Mn²⁺ の信号が消失し、新たな信号が出現している事が分かる。また、増感の無い試料ではこれらの効果は表れていない。増感のある試料に現われる未知の信号の角度依存性の調査から、それらの信号は最大 8000 G まで変化する事が分かった。また、温度依存性からは、この信号は約 6 K の温度で消失する事が分かった。これらの結果から、Mn²⁺ が REE³⁺ とクラスターを形成する事により REE³⁺ から Mn²⁺ に電子が移動し、擬似的に Mn の価数が変化している事が示唆された。この Mn の価数変化により軌道角運動量が生じ、通常の Mn²⁺ の Landé の g 因子 $g_L = 2$ からずれたと考えられる。詳細な議論は、PL 測定の結果と併せ、当日行う。

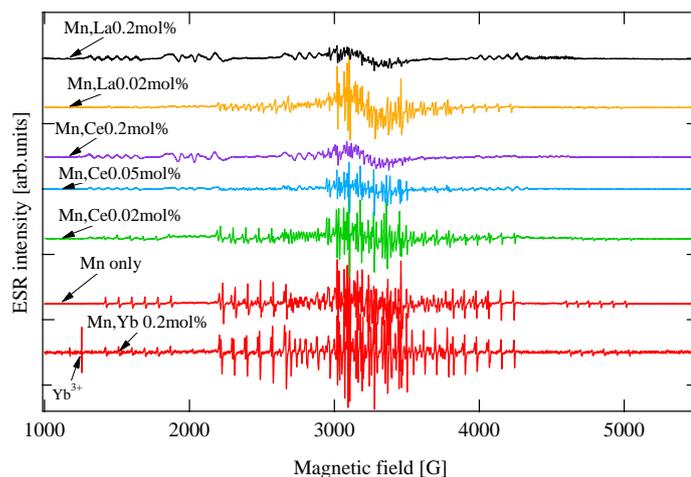


Fig.1 ESR spectra of CaGa₂S₄:Mn²⁺ for different codopants REE (La³⁺, Ce³⁺, Yb³⁺) with different codoping concentrations at 4.2 K.

Reference

[1] 鈴木昭宏 他, 第 59 回応用物理学関係連合講演会 予稿集 (2012) 17p-E2-3.

EuGa₂S₄ スパッタ膜の発光と透過率

Photoluminescence and transmittance of sputtered EuGa₂S₄ films

静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科
土肥稔
M. Dohi

Department of Electrical and Electronic Engineering
Shizuoka Institute of Science and Technology,

1. はじめに

化学量論組成比化合物である EuGa₂S₄ は、Eu 発光中心濃度が高く、発光量子効率や発光再結合確率も高いことから、レーザへの応用が期待されている^{1,2)}。一般的に EuGa₂S₄ スパッタ膜は、スパッタしたままでは発光を示さず、800~950 °C でアニールすることで発光が観察できる。しかし、このアニールにより表面が荒れ、レーザ応用への妨げとなる。今回、我々は、基板を加熱した状態でスパッタ膜を作製し、アニール無しで発光を観察するとともに、表面の荒れを抑えることができた。

2. 実験

EuGa₂S₄ ターゲットを用いた rf マグネトロンスパッタ装置 (ANELVA FP-21) を使用し、スパッタ出力は 400 W、スパッタ時間は 30 分とした。基板には石英ガラスを用い、冷却 (水冷)、または、セラミックヒーターで 550~800 °C で加熱して、成膜を行った。基板を冷却して作製した膜は、Ar 雰囲気中、800~900 °C でアニールした。

3. 結果および考察

冷却した基板で作製した膜は、850~900 °C のアニールで量子効率 17~22 % の強い発光を示したが、表面は荒れ、膜の透過率は 20 % 以下となった。一方、550~610 °C で加熱した基板上に作製した膜は、アニール無しで発光を示し、量子効率は約 7 % と低い値ではあったが、透過率が 2 倍以上に改善された。640 °C 以上で加熱した基板上に作製した膜は、無色透明となり、XDR の結果から Eu₃Ga₅O₁₂ 膜であることが分かった。この膜は、発光は示さないが全可視域で 70~90 % の高い透過率を示した。この膜を利用し高い透過率を示す EuGa₂S₄ 膜の作製を試みた。冷却した基板上に EuGa₂S₄ を 30 分間スパッタし、引き続き、640~700 °C で基板を加熱し、Eu₃Ga₅O₁₂ 膜を 10~30 分間スパッタした。その結果、作製した膜は、アニール無しで発光し、高い透過率を示した。しかし、レーザとして利用するためには、まだ十分な発光強度が得られていない。

参考文献

- 1) S. Iida et al.: J. Phys. Chem. Solids **64**(2003) 1815.
- 2) M. Dohi et al.: physica status solidi (c) **3** (2006) 2734.

スプレー熱分解硫化法により作製された SrGa₂S₄:Eu 薄膜の発光特性

Luminescence properties of SrGa₂S₄:Eu Films prepared by Spray Pyrolysis Sulfurization Method

長岡技術科学大学 電気系

°谷祐太郎, 加藤有行

Yutaro Tani, Ariyuki Kato

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

1. はじめに

チオガレート化合物は可視域での発光が高効率で得られるため、無機 EL 素子への応用が期待されている。無機 EL 素子は高い駆動電圧が必要なため、発光層の薄膜化や発光中心の高濃度化が検討されてきた。SrGa₂S₄:Eu は高濃度添加による濃度消光が小さいことが報告されている[1]。そのため、発光中心の量を保ったまま薄膜化して、無機 EL 素子の発光層に用いることで、駆動電圧を減少させることが期待される。これまで SrGa₂S₄:Eu 薄膜は、rf スパッタリング等によって作製されているが、高真空プロセスが必要である[2]。近年、製膜技術としてスプレー熱分解法が注目されている。この手法は、非真空プロセスで大面積堆積可能であり、太陽電池(CIS)、透明導電膜(ITO)、蛍光体(ZnS)といった酸化物や硫化物薄膜の作製に用いられている[3-5]。しかし、硫化物蛍光体膜に関しては二元系の報告しかなく、我々の知っている限りでは、三元系に関する報告はない。したがって、本研究では、スプレー熱分解法を用いて SrGa₂S₄:Eu 薄膜を作製し、高性能な無機 EL 素子の作製に応用することを目的とした。スプレー熱分解法による前駆体薄膜形成後に、硫化することで SrGa₂S₄:Eu 薄膜を作製し、その際の硫化条件や基板温度等に関する依存性を調査したので報告する。

2. 実験方法

出発材料として Sr(NO₃)₂ (0.005-0.01 M), Ga(NO₃)₃·8H₂O (0.01 M), EuCl₃·6H₂O (0.00005-0.0001 M), チオ尿素(0.02-0.16 M)を純水に溶解させてスプレー溶液を作製した。それぞれの組成比は Sr:Ga:Eu:S = 0.99~1.98:2:0.01:4~32 の範囲で変化させた。Fig.1 に示すスプレーシステムによって、この溶液 10 ml を加熱された Mo 基板上にスプレーすることで前駆体薄膜を得た。基板加熱用ホットプレートの設定温度は 300~500 °C の範囲で 50 °C ずつ変化させた。スプレーは大気圧下で行い、キャリアガスとして圧縮空気を用いた。溶液流量とガス流量は、それぞれ 1 ml/min と 8 l/min とした。また、ノズル-基板間距離は 20 cm, スプレー時間は 10 分とした。前駆体薄膜を硫化水素雰囲気 (H₂S(5%)+N₂)で 3 時間硫化することで SrGa₂S₄:Eu 薄膜を得た。硫化温度は 600~1000 °C の範囲で 100 °C ずつ変化させた。

XRD による結晶構造, EDX による組成比, PL 測定による発光特性の評価を行った。PL 測定は励起光源として 325 nm の He-Cd レーザーを用いて室温で行った。

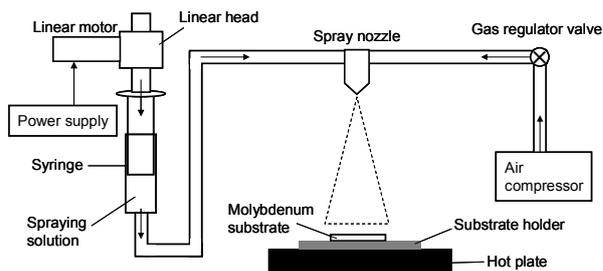


Fig.1 Schematic diagram of the spray apparatus.

Table.1 Atomic composition of the films sulfurized at 600~1000°C.

sample	composition of elements (in at.%)				
	O	Ga	Sr	S	Eu
Stoichiometry	0	28.57	14.14	57.14	0.14
Solid-state	4.83	27.52	13.51	53.31	0.84
600 °C	30.06	27.47	4.85	37.05	0.56
700 °C	20.00	26.55	9.32	43.37	0.76
800 °C	7.43	27.06	9.05	55.69	0.76
900 °C	9.81	24.08	10.03	54.82	1.26
1000 °C	8.65	17.09	8.10	65.16	0.99

3. 実験結果及び考察

スプレー後に600~1000 °Cで硫化した試料のXRDパターンをFig.2に示す。これらの試料は、スプレー中のホットプレートの設定温度を400 °C、スプレー溶液中のSr(NO₃)₂とチオ尿素濃度をそれぞれ0.005 M、0.02 Mに固定して作製した。全ての試料でSrGa₂S₄のピークを確認できたが、Ga₂S₃とMoのピークが存在した。Moのピークは、膜が薄い、または基板が完全に覆われていないために発生したと考える。Table.1にEDXによって得られた組成比を示す。全ての試料でSr濃度が化学量論量より少なかった。そのため、Fig.2のGa₂S₃のピークは、膜中のSr不足によって生じたと考えられる。また、不完全な硫化による酸素の残留も少し存在した。Fig.3にPLスペクトルを示す。全ての試料で、530 nm付近にピークを持つEu²⁺の5d-4f遷移によるブロードな発光が観測された。ピーク強度は硫化温度が900 °Cに至るまで、硫化温度とともに増加し、1000 °Cで減少した。これらの結果から、硫化温度900 °Cが最適な硫化条件であることがわかった。また、基板温度やスプレー溶液の組成比等を変化させた結果については当日報告する。

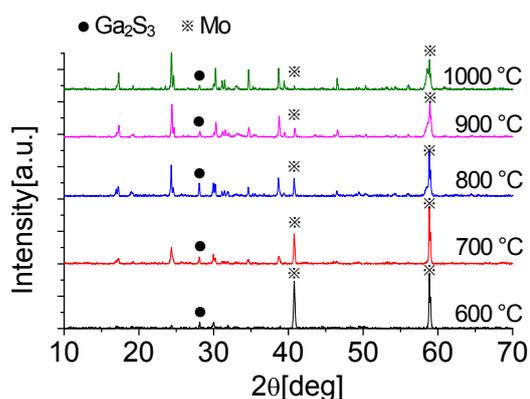


Fig.2 XRD patterns of the films sulfurized at 600~1000°C.

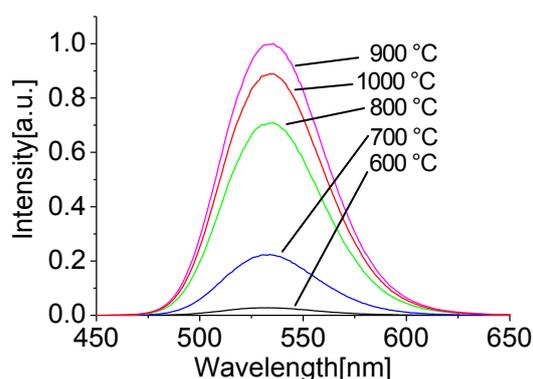


Fig.3 PL spectra of the films sulfurized at 600~1000°C.

参考文献

- [1] A. Kato, et al., Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. **66**, pp. 2076-2078, (2005).
- [2] M. Dohi, et al., Physica Status Solidi (C), Vol. **3**, pp. 2734-2738, (2006).
- [3] T. Sebastian, et al., Solar Energy, Vol. **83**, pp. 1683-1688, (2009).
- [4] M. Ait Aouaj, et al., Materials Research Bulletin, Vol. **44**, pp. 1458-1461, (2009).
- [5] C. Falcony, et al., Journal of Applied Physics, Vol. **72**, pp. 1525-1527, (1992).

マイクロエマルジョンを用いたポリオール法による YVO₄:Bi ナノ蛍光体の作製

Synthesis of YVO₄:Eu nanophosphor by microemulsion-mediated polyol method

長岡技術科学大学 電気系

池口 明良, 磯前 厚, 加藤 有行

Akira Ikeguchi, Atsushi Isomae, Ariyuki Kato

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

1. はじめに

近年、ナノ蛍光体は無機 EL 材料や生体標識など様々な分野で応用されている^[1]。ナノ蛍光体の作製にはソルボサーマル法が広く使われている。またソルボサーマル法を簡便にした方法としてポリオール法が提案されている^[2]。ポリオール法とは、OH 基を持つ溶媒を使用してナノ粒子を作製する方法で、配向能力の高い基を持つ溶媒分子がキレート剤として働き、粒子の成長を抑制する事が出来る。これらの方法の欠点の一つに作製した粒子は凝集が多い事があげられるが、ソルボサーマル法においてはマイクロエマルジョンを用いる事で凝集が抑えられるという報告がある^[3]。マイクロエマルジョンとは水や油などの混ざり合わない液体同士に界面活性剤を用いる事でミセルを生成している分散系のことで、ミセルにより反応領域を抑制し、粒子の凝集を防ぐことができる。今回はポリオール法にマイクロエマルジョンを用い高い量子効率を示すことが知られている黄色蛍光体 YVO₄:Bi_[4]の合成を試みた。

2. 実験方法

ポリオール法の合成において、まず化学量論量の Y₂O₃,V₂O₅,ドーパントとして Bi₂O₃をそれぞれ酢酸で溶解し、それらを 50ml のジエチレングリコール(SP 値:12.9)に投入した。その後、油として n-ドデカン(SP 値:7.9)を 50ml、共界面活性剤として 1-ブタノールを 50ml、界面活性剤として span60 を HLB 値 4.7 がとなるように加え乳化させ、得られたエマルジョンは 80~180°Cでオイルバスで 3 時間加熱還流した。(SP 値とは溶液同士の混ざりやすさを示す値で、SP 値が離れている溶液同士ほど混ざりづらいとされておりジエチレングリコールのミセルを作りやすいように n-ドデカンを採用した。)その後、沈殿物を遠心分離で取り出し、エタノールで洗浄し、表面の OH 基を取り除くため電気炉 650°C,30 分で熱処理した。また比較のためにソルボサーマル法にマイクロエマルジョンを用いた方法でも作製を行った。まず化学量論量の Y₂O₃,NH₄VO₃,ドーパントとして Bi₂O₃をそれぞれ酢酸で溶解し 20ml の純水(SP 値:23.4)に投入した。界面活性剤として span60 を HLB 値 4.7 となるように加え 80°Cで 30 分攪拌、次に共界面活性剤としてエタノールを 20ml 加え 80°Cで 1 時間攪拌、最後に油としてオレイン酸(SP 値:8.5)を 20ml 加え、80°Cで 1 時間攪拌した。その後、オートクレーブで 280°C、3 時間加熱した。その後、沈殿物を遠心分離で取り出し、エタノールで洗浄した後、電気炉 1000°C、2 時間で熱処理した。これらの方法で作製したナノ蛍光体を XRD,SEM,PL によって特性評価した。

3. 実験結果

Fig.1(a),(b),(c)に 80~180°Cの温度でポリオール法にて作製された試料、(d)に 280°Cでソルボサーマル法で作製された試料の SEM 画像を示す。粒径は合成温度(a)180°C, (b)100°C, (c)80°Cでそれぞれ 40nm,70nm,100nm となり、合成温度が高いほど粒径が小さくなる事が分かった。またソルボサーマル法で 280°Cで作製した場合(d)、粒径は 100nm となり、ポリオール法の方がより低い温度で小さく粒子を合成できている事が分かった。またマイクロエマルジョンの効果によりすべての粒子において凝集が抑えられていた。

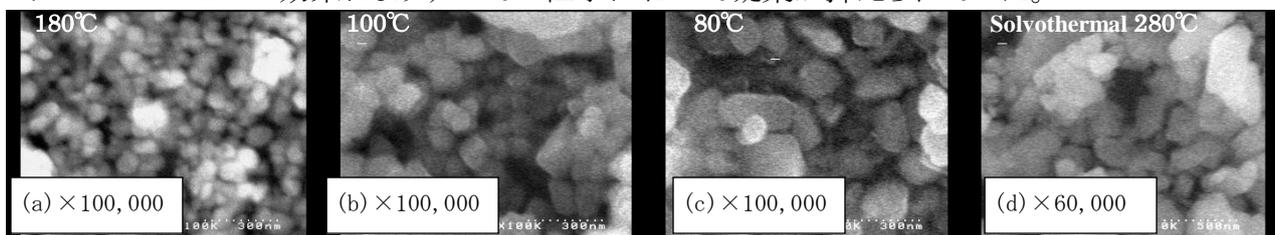


Fig. 1 SEM images of $\text{YVO}_4:\text{Bi}$ synthesized at (a)180°C, (b)110°C,(c)80°C by polyol method and (d) 280°C by solvothermal method.

次に Fig.2に PL スペクトルを示す。すべての試料から発光ピークが560nm の黄色発光が得られた。ポリオール法では80°Cの合成時に発光強度が一番強かった。合成温度の低下に伴って発光強度が強くなっているのは粒子サイズの増加に伴う表面欠陥の減少によるものと考えられる。ソルボサーマル法のは粒子サイズに近いポリオールの80°Cのものと同程度であった。発表当日にはマイクロエマルジョンの有無や溶媒比の影響等についても報告をしたい。

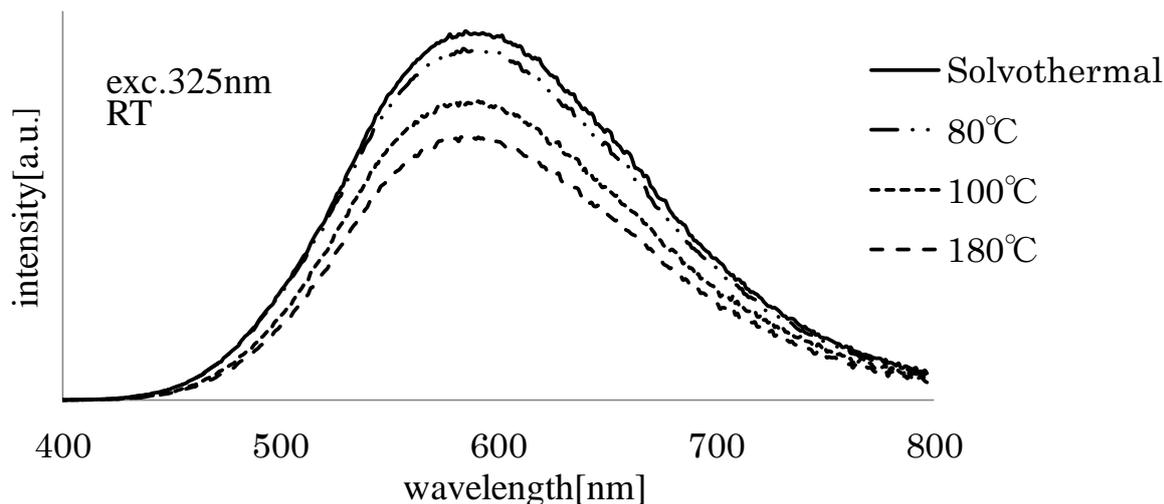


Fig. 2 PL spectra of $\text{YVO}_4:\text{Bi}$.

参考文献

- 1) R. Asakura, *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 5193.
- 2) C. Feldmann, *et al.* Adv. Funct. Mater. **2** (2003) 13.
- 3) 磯前 他, 第59回応用物理学会関係連合講演会,(2012)17p-E2-17.
- 4) 八木 他, 第72回応用物理学会学術講演会, (2011)31a-P5-3.

電気泳動堆積法によるペロブスカイト蛍光体薄膜の作製

Fabrication of perovskite phosphor thin film by Electrophoretic deposition method

長岡技術科学大学 電気系

加藤 陸, 加藤 有行

Riku Kato, Ariyuki Kato

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

1. はじめに

近年、蛍光体の応用として無機 EL, 白色 LED 等が注目を集めている。中でも、無機 EL は化学的安定性、応答速度、簡易な構造等の点で注目されている。しかし駆動電圧に 100 から 200V の高電圧が必要なことが問題であった。最近、ペロブスカイト型酸化物 $\text{CaSrTiO}_3:\text{Pr}$ を用いることで 14V という低電圧駆動に成功したという報告があった。[1] ペロブスカイト型化合物蛍光体は、強誘電性、化学的安定性の特徴があり、無機 EL 用蛍光体として期待されている。無機 EL 素子を作製する際の成膜方法として、パルスレーザ堆積法(PLD)やスパッタリング法等の報告が多く存在する。これらの方法の多くは真空を必要とし、無機 EL の特長である大面積化が困難という課題がある。それに対し電気泳動堆積法 (EPD) は堆積粒子の懸濁液に浸した電極板に電界を印加することで堆積を行う方法であり、熱処理を必要とせず、非真空、常温で成膜可能なため、大面積で高品質な薄膜を容易に低コストで得ることができる利点がある。[2, 3]

本研究では、EPD によりペロブスカイト蛍光体薄膜の作製を試みた。まず、RGB 発光を示すことで知られている Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} の希土類元素(RE)を添加したペロブスカイト型蛍光体 $\text{AZrO}_3:\text{RE}$ (A=Ca, Sr, Ba) をクエン酸錯体重合法で作製した。得られた蛍光体粉末に対して、結晶構造と発光特性の評価を行った。そして得られた蛍光体粉末を用いて EPD による薄膜化を行った。EPD を行う条件を変更(溶媒の種類, 電界強度, 懸濁液の pH 値, 堆積サイクル)させながら、膜質(堆積ムラ等)や膜厚(堆積量等)の評価を行ったので報告する。

2. 実験方法

蛍光体粉末の作製には優れた均一性, 組成制御, 低い合成温度で合成が可能なクエン酸錯体重合法を採用した。出発材料にはアルカリ土類金属塩 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (または CaCO_3 , SrCO_3), オキシジルコニウム塩 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (または $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 希土類酸化物 Eu_2O_3 , Tb_2O_3 , Tm_2O_3 を用いた。化学量論的に秤量した出発材料を希硝酸(または塩酸)で溶解させた後, クエン酸を加え 12 時間攪拌することでキレート化を行った。キレート化後, プロピレングリコールを加え加熱することでゲル化させ, ゲルを 350°C で熱分解することにより前駆体を得た。前駆体を大気中で 1000°C , 2 時間の焼成を行うことで $\text{AZrO}_3:\text{RE}$ (A=Ca, Sr, Ba; RE= Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+}) を得た。得られた粉末に対して XRD による結晶構造, PL による発光特性の評価を行った。EPD に用いる懸濁液として, エタノール等の有機溶媒 50ml に蛍光体粉末を 1wt% の濃度で懸濁させた。さらに pH 値を 4~14 の範囲で水酸化ナトリウム水溶液により調整後, 超音波洗浄機を用いて 20 分間分散処理を行った。幅 2cm のステンレス(SUS316)電極板 2 枚を電極間距離 1cm で平行に懸濁液内に 2cm の深さまで浸し(堆積面積 $2 \times 2\text{cm}^2$), DC 電圧を 20~60V の範囲で

10 分間印加することで蛍光体粉末を堆積させた。その後、堆積させた電極板を 100°C で 10 分間乾燥させ、蛍光体薄膜を得た。そして、有機溶媒の種類、印加電圧の大きさや時間、堆積回数を変化させ、膜質(堆積ムラ等)や膜厚(堆積量等)への影響について評価を行った。

3. 実験結果

Fig.1 に作製した $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}(2\%)$ と $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}(2\%)$ の XRD パターンを示す。(a)の $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ は斜方晶の ICDD と、(b)の $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ は立方晶の ICDD と一致し、異相は見られなかった。

Fig.2 に $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ と $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ の発光スペクトルを示す。いずれも 615nm 付近と、596nm 付近にピークを持つ発光が観測された。これらは、 Eu^{3+} による f-f 遷移の発光である。(a)の $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ と比較して(b)の $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ は 615nm 付近のピークが減少している。このピークは電気双極子遷移によるもので Eu^{3+} サイトに反転対称性がある場合には禁制となる。 $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ は Fig.1 の XRD のように立方晶であることから、このピークが抑制されていると考えられる。

Fig.3 に $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ を用いて EPD による成膜を行った際の写真を示す。溶媒にエタノール、印加電圧を 60V、pH を 13.3、堆積回数を 5 回とした条件で行った。(a)の室内灯照明下の写真より中心部に比べ端で厚く堆積しておりムラが見られる。これは懸濁液から電極を引き抜く際の、懸濁液の切れの悪さによるものであると考えられる。(b)の 254nm の紫外線照射下の写真のように堆積膜全体で一様な発光が確認された。 Fig.4 に堆積回数ごとの堆積量の変化を示す。堆積回数を増やすことで線形的に堆積量が増えていることがわかる。なお、強誘電体である BaTiO_3 についても EPD による成膜を試みたので、当日報告する予定である。

参考文献：

- [1] H.Takashima *et al.* : *Advanced Materials* **21** (2009) 3699-3702.
- [2] Min-Hsiung, Chia-Yi, : *Electrochemical and Solid-State Letters*, **15** (2012) H1-H4.
- [3] 八木他, 2011 秋応用物理学会, 31a-P5-3; 2012 春応用物理学会, 16p-E2-11.

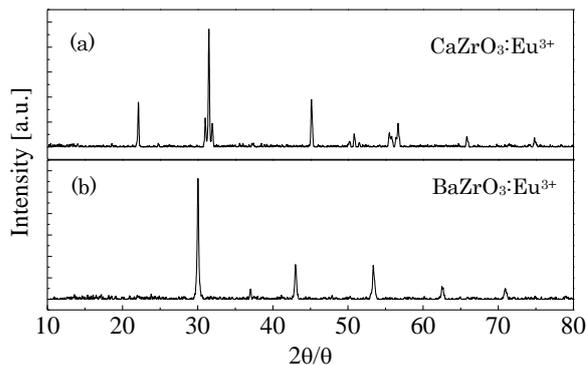


Fig.1 XRD patterns of (a) $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}(2\%)$ and (b) $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}(2\%)$.

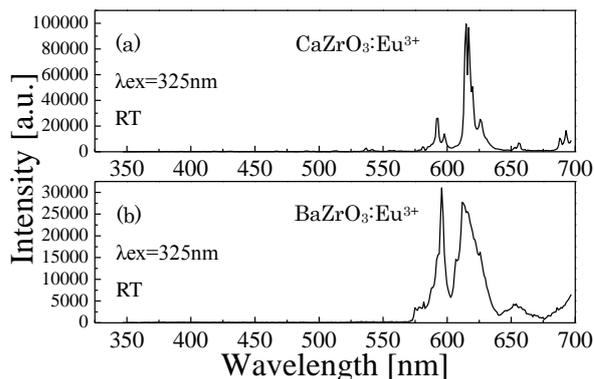


Fig.2 PL spectra of (a) $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}(2\%)$ and (b) $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}(2\%)$.

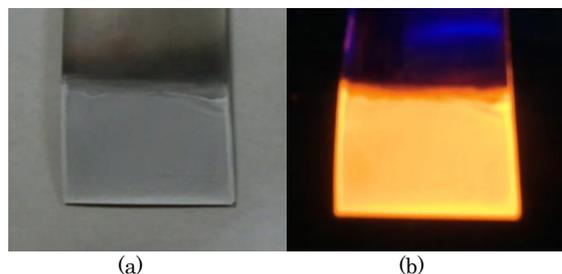


Fig.3 Photographs of $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ thin film by EPD (a) under room light, (b) under 254nm UV excitation.

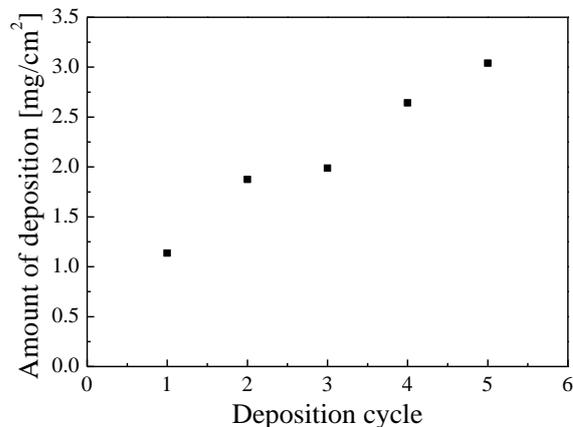


Fig.4 Amount of deposited $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ as a function of the deposition cycle.

層状結晶GaSeのフォトルミネッセンススペクトル

The layered semiconductor GaSe of photoluminescence spectra

岡山理科大学¹, 石川工業高等専門学校², 宮崎大学³
°大杉信斗¹, 米田 稔¹, 瀬戸 悟², 神谷なお美³, 吉野賢二³
Okayama Univ.of Science¹, Isikawa National College of Technology², Miyazaki Univ³
°N.Ohsugi¹, M.Yoneta¹, S.Seto², N.Kamiya³, K.Yosino³
E-mail : s12pm04on@std.ous.ac.jp

1. はじめに

GaSeは、室温で2.0eV付近にバンドギャップをもつ層状半導体である。また、層状構造に起因する結晶異方性を有することから、太陽電池活性層およびバッファ層をはじめとする各種デバイス、赤外線検出器などの光電変換素子材料として期待されている[1~3]。本研究ではGaSeの多様な可能性を見出すために、ブリッジマン法にてGaSeバルク結晶を成長し、その基礎物性の研究を進めてきた。これまでに透過測定および吸光度測定より、ブリッジマン法で成長したGaSeは層間に高い平坦性を有し、バンド端に励起子吸収を示すことを明らかにしてきた[4]。今回はGaSeの発光特性を明らかにするためにフォトルミネッセンスを調べた結果を報告する。

2. 実験方法

GaおよびSe金属元素からGaSe化合物を合成し、その後、ブリッジマン法にてGaSeバルク結晶を成長した。GaSeは層状結晶として高い壁界性を有することから、as-grown結晶を壁界して試料薄片を作製した。光学的特性を調べるためにフォトルミネッセンス (PL) 法を用いた。PL測定には励起光源にHe-Cdレーザー (波長 : 441.6nm) を使用し、測定温度4.2Kで、波長間隔0.2nmとして、波長範囲580~680nmにて実施した。また、PLスペクトルの測定温度依存性を温度可変型クライオスタットを用いて13.5Kから273Kまでの温度範囲で調べた。

3. 測定結果と考察

GaSeのPLスペクトルをFig.1に示す。PLスペクトルより2つの発光ピークが観察され、それぞれの発光位置は2.07eVおよび2.03eVであった。PLスペクトルの測定温度依存性より2.07eVの発光ピークと2.03eV発光ピークは、測定温度の上昇にてその発光強度が指数関数的に減少することにより、これらの発光は何れも励起子に関わるものだと考えられる。一方、1.6eVまでの測定範囲にて深い準位からの発光は観察されなかった。

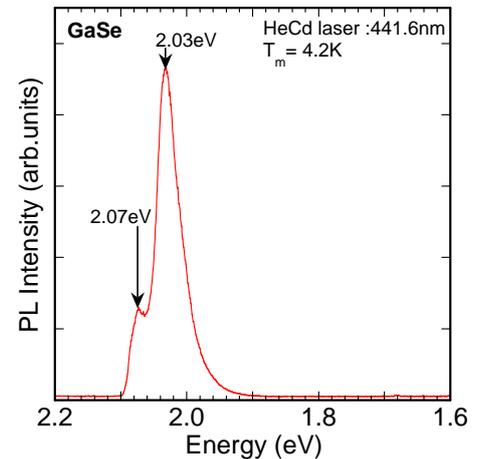


Fig.1 GaSe結晶の低温PLスペクトル

参考文献

- 1) A. Mercier, E. Mooser, and J. P. Voitchovsky, *J. Lumin.* **7** (1973) 241..
- 2) N. M. Gasanly, A. Aydinli, H. Ozkan, C. Kocabas, *Mater. Res. Bull.* **37** (2007) 169.
- 3) M. M. Abdullah, M. Ajmal Khan, G. Bhagavannarayana, M. A. Wahab, *Sci. Adv. Mater.* **3** (2011) 239.
- 4) 大杉信斗他、2012年第59回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 16a-E2-10.

ゾルゲル法により作製した有機/無機ハイブリッド薄膜と 発光ダイオードへの応用

大谷直毅、實井祐介、木村慎平、中川諒、殿井將史
同志社大学理工学部電子工学科 光デバイス研究室

1. はじめに

高分子系有機発光ダイオード(PLEDs)は、既存の印刷技術が応用でき、大面積化が可能かつ生産性に優れるといった特徴を持つ。しかし、PLEDsは一般に単層または2層構造で用いられ、多層構造を作ることは困難である。また有機デバイスは大気下では酸化作用による素子の劣化が問題となっている。

そこで我々は、ゾルゲル法により SiO₂ 中に有機材料を分散した無機有機ハイブリッド薄膜を導入し発光ダイオードの作製を行い、発光効率の改善を試みた[1]。

2. 実験方法

洗浄済み ITO 基板上へ poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS)、poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine)(Poly-TPD)、poly(9,9-dioctyl-fluorene-co-N-4-butylphenyl-diphenylamine) (TFB) が 30 wt% で分散された perhydropolysilazane (PHPS)、BCP または BCP が 50 wt% で分散された PMMA、Cs₂CO₃ の順にスピニング法により積層する。無機有機ハイブリッド薄膜成膜条件は、50 °C、90%RH、3 時間で湿度処理とする。また、無機有機ハイブリッド薄膜合成後、サンプルにより無機有機ハイブリッド薄膜表面に残存した TFB をキシレンによりリンスする。そして、各層の塗布を終えたら、陰極アルミニウム(Al)の蒸着をする。以下に素子構造を示す。

A) ITO/PEDOT-PSS/Poly-TPD/TFB : PHPS/BCP :

PMMA(1:1)/Al

B) ITO/PEDOT-PSS/Poly-TPD/TFB : PHPS/BCP :

PMMA(1:1)/Cs₂CO₃/Al

発光層であるハイブリッド薄膜は回転数を 1000, 2000, 4000, 7000 rpm という 4 つの条件により作製した。

3. 実験結果と考察

サンプルA~CのELスペクトルをFig.1, 2に示す。TFBの発光波長は420 nm程度である。しかし、全サンプルが620 nm付近に発光波長を持っている。この波長のエネルギーはBCPのLUMO準位とTFBのHOMO準位の差に等しい。つまり、この発光はexciplex発光であると思われる。

サンプルAはリンスすることにより、膜表面のグラデーション構造が無くなり exciplex の影響はリンス

なしの場合より小さい。すなわち、ハイブリッド層内部で発光しやすくなっていることを示している。回転数を高くすることで膜表面での発光が強くなり、exciplex の影響が強くなっていることから分かる。

サンプルBは、塗布法では困難である5層積層に成功した。電子注入が改善され高速回転時においても exciplex の影響がやや低減できた。

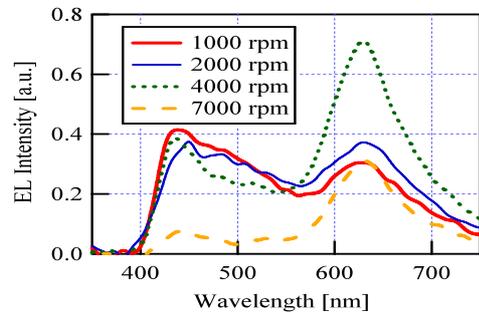


Fig.2 EL spectra of sample A

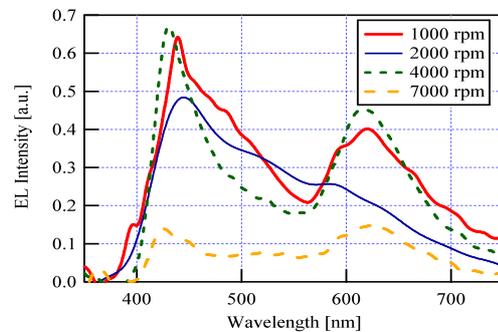


Fig.3 EL spectra of sample B

4. まとめ

無機有機ハイブリッド材料を用いた塗布法による多層型 EL 素子の作製を行い5層積層型の EL 素子に成功した。すなわち、蒸着法による多層型と同じような取り扱いができ、なおかつガラスの封止効果により、高効率化、長寿命化への可能性を示唆することができた。ハイブリッド層の TEM 観察により色素分散の様子が明らかになっている。詳細は当日報告する。

[1] Y. Jitsui and N. Ohtani: ICPS31, 32.3, Zurich, Switzerland (July 2012).

ZnSnAs₂/InAlAs 積層構造の作製および評価

Preparation and analysis of ZnSnAs₂/InAlAs layered structure

長岡技術科学大学 電気系

○ 鈴木 晶子, 大前 洗斗, 豊田 英之, 内富 直隆

Akiko Suzuki, Hiroto Oomae, Hideyuki Toyota, Naotaka Uchitomi

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

E-mail: s093149@stn.nagaokaut.ac.jp

1. 序論

近年、半導体中の電子のスピンと電荷の両方の自由度を利用する半導体スピントロニクスが注目されている。その重要な課題の1つとして室温強磁性半導体がある。

本研究ではこれまで希薄磁性半導体 ZnSnAs₂:Mn 薄膜が 333K のキュリー温度をもつ室温強磁性を示すことを報告してきた[1]。本研究では ZnSnAs₂:Mn を用いて磁気トンネル接合(MTJ)素子及び量子井戸(QW)構造を作製し、高感度磁気センサーや光通信用レーザーの実現を目標にしている。これらを作製するためには、バリア層の役割を果たす絶縁層が必要となる。今回は ZnSnAs₂ の 0.73eV と比べて 2 倍以上の高いバンドギャップを持つ In_{0.52}Al_{0.48}As[2]をバリア層に用い、ZnSnAs₂/InAlAs 積層構造により作製した MTJ 素子および QW 構造の評価を行った。

2. 実験方法

MTJ 構造および QW 構造は MBE 法により InP(001) 基板上に成長温度 340°C で作製した。作製したサンプル構造を Fig. 1 に示す。QW 構造では Mn 濃度を 0%、3%と変化させて作製した。フラックス比はそれぞれ Zn:Sn:As₄=24:1:52、In:Al:As₄=2:1:63 とした。

3. 結果及び考察

Fig. 2 は電子線を InP[110]方向に入射したときの RHEED パターンである。Mn をドーピングしていない QW1 はストリークを示し、平坦に成長していることがわかる。MTJ, QW2 はスポットパターンとなり、3次元成長となっていることが予想される。

当日の発表では構造特性と電気的特性について述べる。また、量子井戸構造サンプルでは光学測定の結果について考察する。

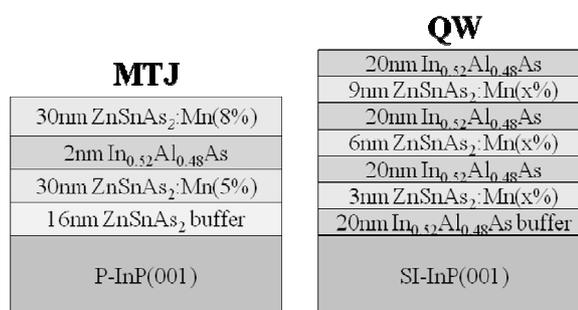


Fig. 1 作製した MTJ 構造および QW 構造 (QW1: x=0%, QW2: x=3%)



(a)MTJ



(b)QW1(x=0%)

(c) QW2(x=3%)

Fig. 2 RHEED パターン

参考文献

- [1] J.T. Asubar et.al., J. Cryst. Growth **311**, 929(2009)
- [2] G. J. Davies et.al., J. Vac. Sci. Technol. B **2**, 219 (1984)

Si(111) 面上 GaSb ヘテロエピタキシャル薄膜の構造評価

Structural study of high quality heteroepitaxial GaSb thin films grown on Si(111) substrates

長岡技術科学大学 工学部 電気系
豊田英之、神保良夫、内富直隆

アンチモン系化合物半導体 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ は $1.31\sim 1.55\mu\text{m}$ の光通信波長帯をカバーし、InGaPAs 系材料と並ぶ赤外発光材料として注目されている材料である。この材料の Si 基板上へテロエピタキシーの高品質化は、近年注目を集めているシリコンフォトンクスに必要とされる、シリコン上赤外発光素子実現につながることを期待される。

本研究ではこのような背景に基づき、分子線エピタキシー法 (MBE) による Si(111) 面上 GaSb 薄膜の作製とその評価を行った。Si-GaSb 間格子不整合によるミスフィット転位抑制のため、従来用いられてきた AlSb 緩衝層 [1, 2] に代わる新しい試みとして、Sb 吸着 Si(111) 表面 (Sb テンプレート) を使用し、AlSb 緩衝層を使用した薄膜との比較を行なった。

各試料の表面観察において、Si(111) 面の 3 対称性に由来する三角形状の特徴的なパターンが観測された。AlSb 緩衝層試料ではこのパターンによる凹凸が顕著である (RMS=14.7 nm) のに対し、Sb テンプレート試料においてはこのような凹凸が低減しており、良好な表面モホロジー (RMS=7.4nm) が得られることが明らかとなった。

GaSb{224} 面に関する ϕ -scan XRD 測定 (図 1) による詳細な結晶構造評価により、作製した GaSb 薄膜は単結晶膜ではなく、Si(111) 基板と同一の結晶方位を持つ領域 (主ドメイン)、及びそれに対して (111) 面に垂直な軸の回りに 180 度回転した領域 (副ドメイン) から構成される 2 ドメイン構造となっていることが明らかとなった。副ドメインは、[111] 方向への閃亜鉛鉱構造結晶成長における積層欠陥 (図 2) により発生していると考えられる。副ドメイン比率は AlSb 緩衝層試料、Sb テンプレート試料においてそれぞれ 31%, 21% となっており、Sb テンプレートには副ドメインの生成 (積層欠陥) を抑制する効果があることが明らかとなった。さらに GaSb, Si 224 逆格子点周辺の逆格子マップ測定より、Sb テンプレートを使用した薄膜はほぼ無歪みであること、RHEED パターン解析より、成長初期には AlSb 緩衝層に類似した 3 次元成長となっており、積層欠陥がこの時点で発生していること等が明らかとなった。

これらの結晶評価により、Sb テンプレートを使用することにより高品質 GaSb/Si ヘテロエピタキシーが可能であることが明らかとなった。さらにこの成膜法では Al 原料が不要となるメリットもあり、赤外光デバイスに使用できるようなシリコン上高品質 GaSb 薄膜につながることを期待される。

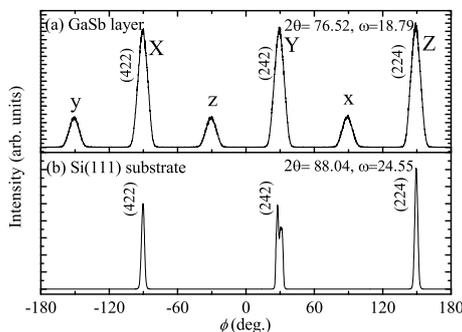


図 1 Sb テンプレートを使用した GaSb 薄膜試料の ϕ -scan XRD パターン。(a) GaSb 薄膜、(b) Si(111) 基板。副ピーク x,y,z は副ドメインの {224} ピークに対応する。

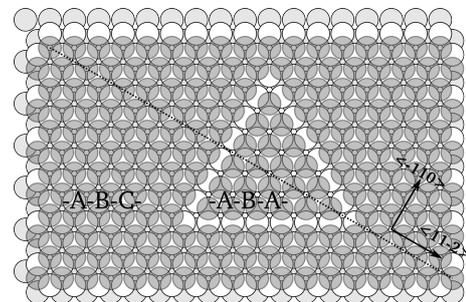


図 2 副ドメイン形成の要因となる積層欠陥の模式図 (V 族原子のみ表示)

[1] K. Akahane *et al.*, J. Cryst. Growth **264** (2004) 21.
[2] G. Balakrishnan *et al.*, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 034105.

鎖状タリウム化合物における光照射による表面形状変化

梅崎美重¹, 沈用球¹, 脇田和樹², Nazim Mamedov³,
大阪府大院工¹, 千葉工大工², アゼルバイジャン科学アカデミー³

1. はじめに

光によって物質に変形が誘起される現象は、他の光利用技術と同様に、空間的・時間的制御が容易、非接触で操作可能であるなどの利点を有する。これらを活かし、光駆動アクチュエータ[1]や微細加工技術[2]など、多岐にわたる分野への応用が期待されている。本研究グループは最近、無機材料である3元タリウム化合物において局所的で巨大な光誘起変形現象を見出した[3][4]。しかし、この現象の起源は明らかにされておらず、また、光誘起変形に関する特性評価も十分には行われていない。そこで本研究は、この現象の原因解明および光駆動装置等への応用を目指し、光照射による鎖状タリウム化合物表面形状の変化を定量的に評価した。

2. 実験方法

サンプルとして、鎖状タリウム化合物である TlInSe_2 のバルク単結晶、ポンプ光として、半導体レーザー（波長：408nm）を使用した。

表面形状測定は、次のように行った。サンプルの(100)面を測定面とし、測定面内におけるc軸方向をx軸、c軸と垂直な方向をy軸と定義した。共焦点レーザー変位計により、x軸上の測定ライン（最大測定範囲1100 μm ）におけるサンプル高さ（h）を測定し、2次元的な表面形状をた。また、測定ラインをy軸方向に手動でシフトすることで、3次元的な表面形状評価を実現した。

3. 結果・考察

ポンプ光照射前と、照射後十分に時間が経過した時点で、それぞれ表面形状を測定し、その差を求め、変位形状を評価した。図1に、ポンプ光照射前後のサンプル表面形状を示す。測定は、ポンプ光照射位置を中心として、x軸方向が5 μm 間隔、y軸方向が100 μm 間隔で行われた。また、図1から、各点におけるポンプ光の照射前後のhの差（ Δh ）を計算し、変位形状を求めた。結果を図2に示す。この結果から、ポンプ光スポット中心で特に大きな膨張が生じていることがわかる。

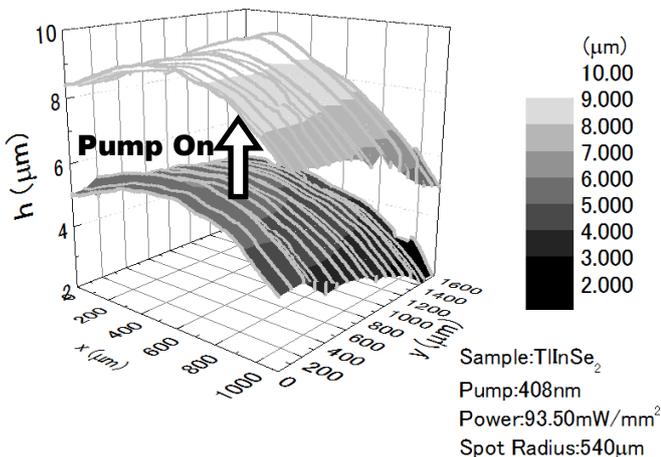


図1 光照射による表面形状変化

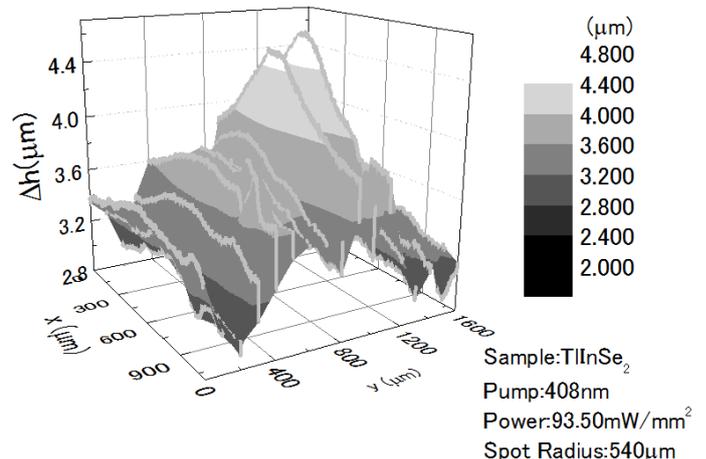


図2 光照射による変位の位置依存性

次に、変位のポンプ光強度依存性を評価した。この実験では、y 軸の値をポンプ光スポット中心に固定し、2 次元的な変位形状を測定した。 Δh のポンプ光強度依存性を図 3 に、測定範囲内で最大の Δh (Δh_{\max}) のポンプ光強度依存性を図 4 にそれぞれ示す。図 4 から、 Δh は、測定した領域では、ポンプ光強度に比例して増大することがわかる。また、光学顕微鏡を用いて測定した TIInSe_2 の光損傷閾値は $2.250\text{W}/\text{mm}^2$ であることから、より高強度のポンプ光を用いることで、さらに大きな変位が可能と考えられる。

また、変位形状の局所性を評価した。図 3 の各測定結果において、測定範囲内で最小の Δh をバックグラウンドとして、ピーク形状の半値全幅を求めた。そのポンプ光強度依存性を図 5 に示す。この図から、ポンプ光強度が増大する程、半値全幅は減少し、より局所的に膨張していることがわかる。これを利用すると、光強度による変形の形状操作が可能であると考えられる。

4. まとめ

本研究では、光照射による鎖状タリウム化合物表面形状の変化を、定量的に評価した。表面形状変化の 3 次元的再現、および変位局所性のポンプ光強度依存性評価により、変形現象の空間制御性を示した。また、 Δh_{\max} のポンプ光強度依存性を評価した結果、さらに大きな変位が生じる可能性が示された。今後は、層状タリウム化合物における同様の特性評価を進めるとともに、この光誘起変形現象の原因解明、光駆動装置の開発などを試みる。

参考文献

- [1] S. Kobatake *et al.*, Nature **446** (2007) 778.
- [2] M. L. Trunov *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 111908.
- [3] N. Mamedov, K. Wakita, Y. Shim, K. Abe, N. Ogushi, Thin Solid Films, **517** (2008) 1434.
- [4] 朝日 隆志 他, 多元系機能材料研究会平成 22 年度成果報告集, p.86 (2010).

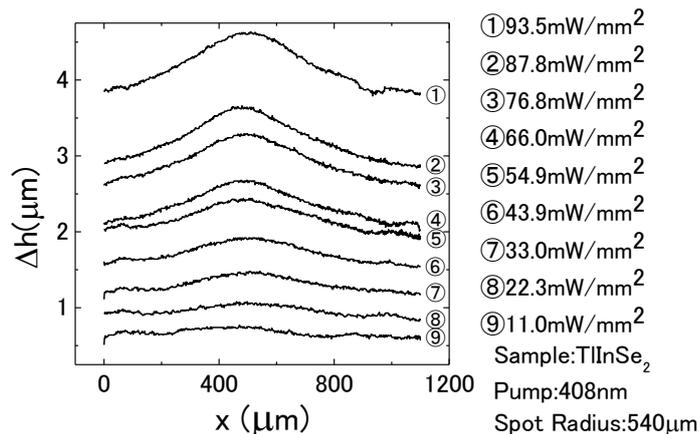


図 3 Δh のポンプ光強度依存性

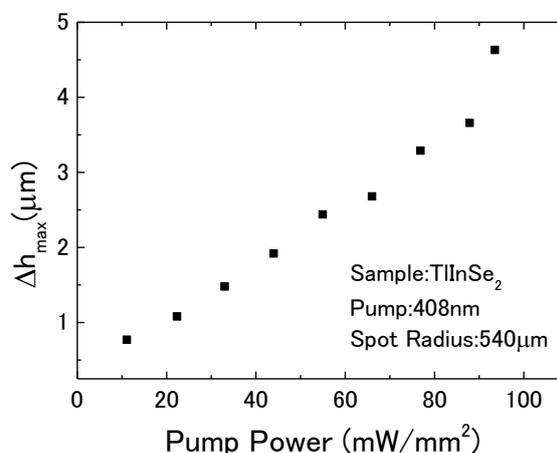


図 4 Δh_{\max} のポンプ光強度依存性

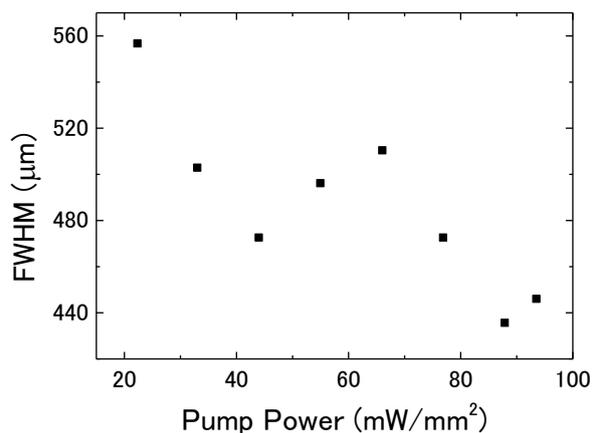


図 5 半値全幅のポンプ光強度依存性

層状 TlGaS₂ の誘電率スペクトルの温度特性

Temperature dependence of dielectric function spectra in layered TlGaS₂

阪府大院工¹, 千葉工大工², アゼルバイジャン科学アカデミー³

○川端 利幸¹, 沈 用球¹, 脇田 和樹², Nazim Mamedov³

Osaka Pref. Univ.¹, Chiba Inst. Tech.², Azerbaijan Nat. Acad. Sci.³

°Toshiyuki Kawabata¹, YongGu Shim¹, Kazuki Wakita², Nazim Mamedov³

背景

3元タリウム化合物は、温度の変化に伴い、ノーマル相、インコメンシュレート(IC)相、コメンシュレート相へと構造相転移を起こす物質である¹⁾。IC相では、空間変調構造に基づく新たな電子準位が形成されることが報告されており²⁾、基礎物性面で興味深い特徴を持つ。また、光誘起メモリー効果、光誘起変形現象、光音響波発生、巨大ゼーベック係数等の様々な特異的性質が報告されているが³⁻⁶⁾、その原因については明らかにされていない。そのため、基礎物性評価が重要な課題となっている。

3元タリウム化合物の中で、主に層状構造を形成するのは、TlInS₂, TlGaSe₂, TlGaS₂である。これまで、我々の研究室では、この層状3元タリウム化合物について、相転移によるバンド構造の変化に着目し研究を進めてきており、TlInS₂, TlGaSe₂に関しては、相転移による光学定数や光学遷移の温度変化を通して、相転移温度やバンド構造変化に関する新たな知見を得てきた^{7,8)}。

本研究では、TlGaS₂の基礎物性として、誘電率スペクトルの温度特性に着目し、IC相転移が光学定数やバンド構造に与える影響を明らかにすることを目的とした。

実験方法

測定試料には層状TlGaS₂のバルク単結晶を用いた。また、誘電率スペクトルの測定には、温度可変の分光エリプソメーターを用いた。

室温での測定では、測定面に(001)面、(100)面を用いて誘電率スペクトルにおけるE_⊥c*成分、E_∥c*成分を測定した(c*:層面に垂直な方向)。入射角φは65度で、測定エネルギー範囲は1.5~6.0eVで測定を行った。バンド間光学遷移の決定には、標準臨界点モデルを用いた⁹⁾。

さらに80~400Kの温度範囲で、(001)面を用いて室温時と同様に測定した。測定温度範囲は80~400K間で5K Stepで行った。

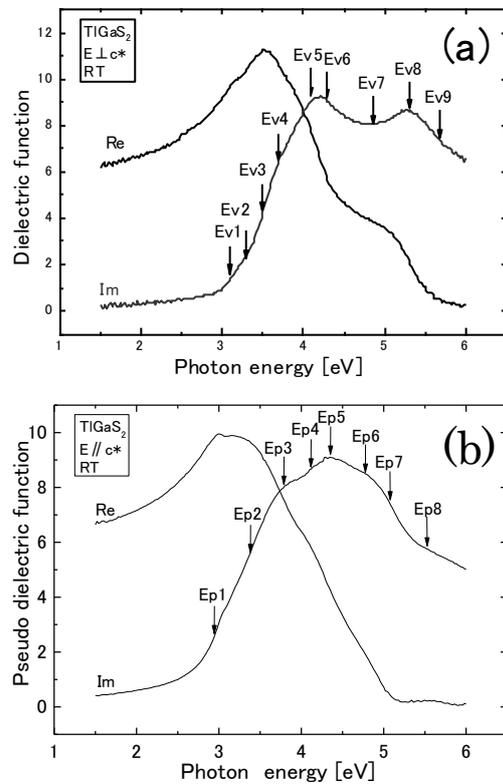


図1 室温におけるTlGaS₂の誘電率スペクトル
矢印は特異点位置
(a)E_⊥c*成分 (b)E_∥c*成分

結果・考察

室温における誘電率スペクトルの測定結果を図1に示す。図中の矢印は標準臨界点モデル⁹⁾の特異点解析によって求めた各特異点エネルギー位置である。

結果から明らかなように、層状構造を反映してE \perp c*とE//c*で強い異方性があることが確認出来た。また、室温におけるTiGaS₂の直接遷移のバンドギャップは、2.38eV¹⁰⁾であるが、本実験では観測されなかった。これは、試料表面の酸化物やラフネスが原因で、バンド端付近の誘電率スペクトルが正確に測定できなかつたためと考えられる。

図2に80~400Kの誘電率スペクトル(虚部)の測定結果を示す。スペクトル構造を見ると温度低下に伴う各ピーク構造の先鋭化が確認できる。特に、3.2eV, 3.8eV付近では、低温では明確なピーク構造が確認できた。これらは、主に、温度低下に伴う各光学遷移のブロードニングの減少によるものであると考えられる。

図3に2.6eVにおける誘電率(実部)の温度特性を示す。280K付近で誘電率の温度勾配が急激に変化していることが確認できた。これらエネルギー領域の誘電率は電子準位構造と密接な関係があるため、これらの温度で電子準位構造に変化が生じたと考えられる。実際、TiGaS₂では、T_i=280Kとの報告があり¹¹⁾、この温度付近で構造相転移による電子準位構造の変化が生じたと考えられる。

まとめ

TiGaS₂の基礎物性として、光学定数およびバンド構造の温度変化や相転移による影響を明らかにするため、誘電率スペクトルの温度特性を測定した。そこから、構造相転移による電子準位の変化を反映したと考えられる温度勾配の変化を観測した。

今後、バンド端付近の光学遷移の温度特

性や構造相転移と光学遷移の温度特性の関係について、さらに検討を行う。

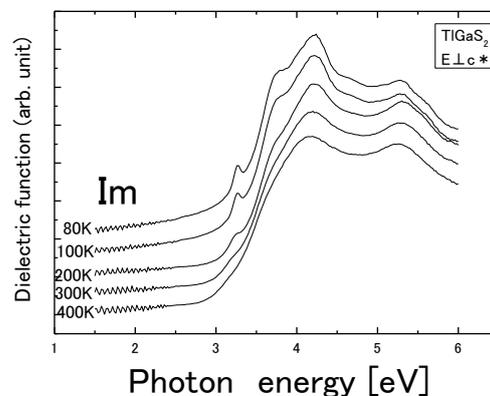


図2 TiGaS₂の誘電率スペクトル温度特性(虚部)

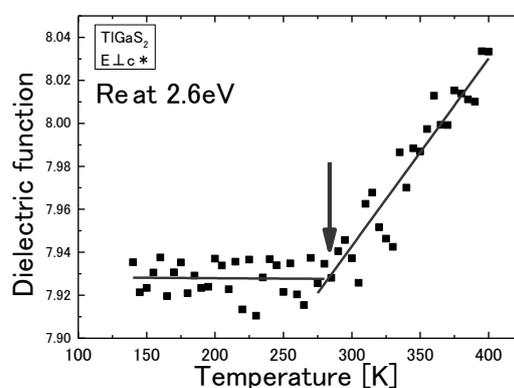


図3 TiGaS₂の誘電関数の温度特性 (2.6eV 実部)

参考文献

- 1) N. T. Mamedov, Y. Shim and N. Yamamoto, Jpn. Appl. Phys. **41** (2002) 7254.
- 2) Th. Rasing, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 388.
- 3) A. Kato, M. Nishigakii, N. Mamedov, M. Miyazaki, S. Abdullayeva, E. Kerimova, H. Uchiki, S. Iida, J. Phys. Chem. Solids **64** (2003) 1713.
- 4) 岸杭 薫 他, 平成20年度春季応用物理学会 (27a-ZD-2).
- 5) V. Grivickas, V. Bikbajevs, V. Gavrzusinas, Mat. Science **12** (2006) 279.
- 6) N.Mamedov, K. Wakita, A. Ashida, T. Matsui, K. Morii, Thin Solid Films **499** (2006) 275.
- 7) 田代 亮 他, 多元系機能材料研究会平成20年度成果報告集, p.20 (2009).
- 8) 伊東 良晃 他, 平成22年度秋季応用物理学会 (16p-NB-16).
- 9) M.Cardona, *Modulation Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1969.
- 10) B. Gurbulak, S. Duman, A. Ates, Czechoslovak Journal of Physics **55** (2005) 93.
- 11) Ates A, Gurbulak B, Yildirim M, Dogan S, Duman S, Yildirim T and Tuzemen S, Turk. J. Phys. **26** (2002) 127.

三元 Tl 系化合物の光第二高調波発生法による結晶構造の評価

Characterization of crystal structure of ternary Tl compounds by the optical second harmonic generation

千葉工大¹, 大府大院工², アゼルバイジャン物理研³

°荒木祥人¹, 宮本桂¹, 浅葉亮¹, 沈用球², 三村功次郎², 脇田和樹¹, Nazim Mamedov³

Chiba Inst. Tech.¹, Osaka Pref. Univ.², Azerbaijan Inst. Phys.³

°Y. Araki¹, K. Miyamoto¹, R. Asaba¹, Y. Shim², K. Mimura², K. Wakita¹, N. Mamedov³

E-mail: s0722011VS@it-chiba.ac.jp

三元 Tl 系化合物 TlMeX₂ (Me:Ga, In, X:S, Se, Te) は低次元構造をもち、電気特性、熱電特性に特異な特性を示すため大きな関心を集めている^{1,2)}。加えて、この化合物の特性は温度変化によって強誘電相へ転移することを示しており^{3,4)}、半導体材用への応用が期待されている。さらに Tl 系化合物の一つである TlInSe₂ において光照射による光誘起メモリ効果⁵⁾、巨大体積膨張⁶⁾および室温で低空間分散をもつ強大な音響パルス生成^{6,7)}などが報告されている。しかし、これらの特性の起源は、まだ十分に明確にされていない。

光第二高調波発生(SHG)は中心対称性をもたない材料において起こるため、SHG 法は結晶構造を評価するための有効な手法の一つである。TlInS₂、TlGaSe₂ などの層状 TlMeX₂ は室温において空間群 C_{2h}^6 であり結晶構造は中心対称性をもつ。しかし、結晶構造の中心対称性は強誘電相転移の温度で著しく低下しており、強誘電相である空間群 C_2^3 となったときに中心対称性は失われる。TlInSe₂ や TlGaTe₂ のような鎖状 TlMeX₂ の場合はより複雑になる。室温での空間群は D_{4h}^{18} であり室温付近の温度領域で相転移が起こる可能性はあるが^{8,9)}、どちらも相転移の原因については、はっきりと解明されていない。これらのことから、SHG の温度依存性測定は TlMeX₂ の結晶構造の評価に有効であると考えられる。

今まで層状結晶である TlInS₂ の SHG 測定についていくつかの報告^{10,11)}がなされてきたが、今回層状結晶である TlInS₂、TlGaSe₂ の他に鎖状結晶である TlInSe₂、TlGaTe₂ において共焦点レーザー顕微システムを用いて反射型 SHG の温度依存性の測定を行い、温度変化による構造相転移時の結晶構造の中心対称性の変化の観点から議論を行った。

SHG測定に使用したTlMeX₂の試料はブリッジマンストックバーガー法により作成されたバルク単結晶である。各試料はクライオスタットに取り付け、励起光源として Ti:sapphireレーザー (パルス幅100 fs、波長850nm) のレーザー光を試料表面に照射し反射光を測定した。測定温度の範囲は77-325Kである。

Figure 1, 2はそれぞれ層状結晶であるTlInS₂とTlGaSe₂結晶のSHGの温度依存性である。

TlInS₂については77Kで強いSHG信号が観測される。信号強度は160K付近において急激に減少し192Kで信号は消滅する。TlInS₂の低温強誘電（コメンシュレート）相と中間層のインコメンシュレート相との相転移温度は200Kであると報告されている⁴⁾。したがってSHG測定によって相転移温度は192Kとより正確な値が与えられた。今後不整合相の結晶構造が中心対称性をもつかを検証する。TiGaSe₂のSHG強度は80Kで最大で120Kで信号が消滅する。TlInS₂の低温強誘電相とインコメンシュレート相との相転移温度は107Kであると報告されている¹²⁾。弱強度のSHG信号が98-120Kの範囲で観測されたためインコメンシュレート相は完全ではないといえる。

Figure 3, 4は鎖状結晶であるTlInSe₂とTiGaTe₂のSHG強度の温度依存性である。理論通りであれば低温領域においてSHG信号が観測され、室温では測定できない。しかし、結果はどちらも室温ではSHG信号を観測し、TlInSe₂では270K以下、TiGaTe₂では294K以下においてSHGが消滅している。TlInSe₂、TiGaTe₂の対称性の空間群は D_{4h}^{18} と正方晶で中心対称性をもつ。したがって、二次の光学非線形特性は結晶構造と一貫性をもたないことになる。SHG信号の発生する温度は相転移の指標となり、TlInSe₂については相転移温度の報告と類似しているが⁸⁾、TiGaTe₂では説明できない⁹⁾。今後、詳細な解析と検証を行っていく。

Ref.

- 1) M. Hania *et al.*, Phys. Rev. B. **43** 4135 (1991).
- 2) N. Mamedov *et al.*, Thin Solid Films **499** 275 (2006).
- 3) Henkel *et al.*, Phys. Rev. B, **26**, 3211 (1982).
- 4) N. Mamedov *et al.*, Thin Solid Films **517** 1434 (2008).
- 5) H. Uchiki *et al.*, Journal of Luminescence **87-89** (2000) 664-666
- 6) V. Grivickas *et al.*, Materials Science, **12** 279 (2006).
- 7) V. Grivickas *et al.*, Journal of Physics: Conference Series **100** 042007 (2008).
- 8) K. Mimura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 8188 (2008).
- 9) V. A. Aliev *et al.*, JETP Lett. **45**, 534 (1987).
- 10) R. Yamabi and H. Uchiki, *Accomplishment Report of Professional Group of Ternary and Multinary Compounds* [in Japanese], 50 (2001).
- 11) K. R. Allakhverdiev *et al.*, Solid State Commun. **96**, 827 (1995).
- 12) B. Gürbulak and S. Duman, Phys. Scr. **77**, 025702 (2008).

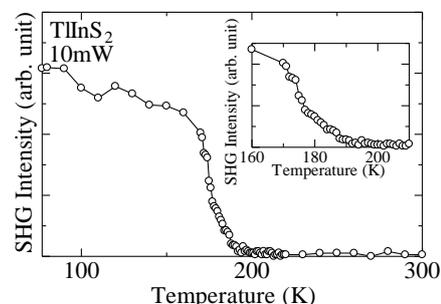


Figure 1. Temperature dependence of SHG intensity in TlInS₂

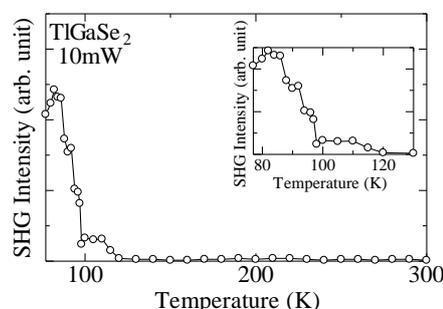


Figure 2. Temperature dependence of SHG intensity in TiGaSe₂.

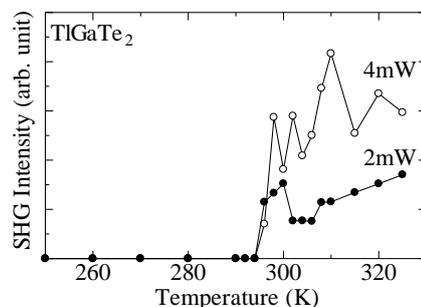


Figure 3. Temperature dependence of SHG intensity in TiGaTe₂

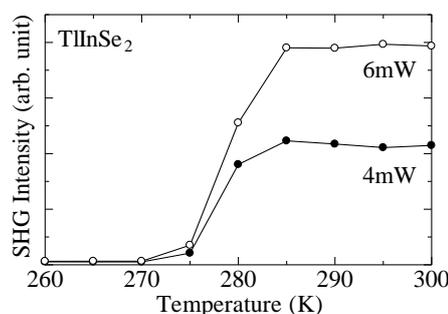


Figure 4. Temperature dependence of SHG intensity in TlInSe₂.

第一原理計算によるII-VI族化合物半導体の 酸素ドーピングの電子構造の解析

First-principles study of oxygen-dope states in II-VI semiconductors

横河電機 イノベーション本部¹, 千葉大学 理学部²

○石川 真人¹, 中山 隆史²

○M.Ishikawa¹, T.Nakayama²

Yokogawa Electric Corp., Department of Physics, Chiba Univ²

E-mail: Masato.Ishikawa@jp.yokogawa.com

【背景・目的】 III-V 族半導体に窒素をドーピングするとバンド構造はリダクション(縮む)を起こすことが実験的・理論的に知られているが、近年の研究によって II-VI 族化合物半導体に軽原子の酸素をドーピングしても同様な現象が見られることが報告されている[1-4]。II-VI 族半導体はイオン性が強く、ワイドギャップ材料として光デバイスへの応用が期待される材料系であり、特に酸素ドーピングした ZnTe, ZnSe では太陽電池材料に向けた研究も行われている。しかし、酸素ドーピングを行ったバンド構造がどのようにリダクションを起こしているかは不明な点が多い。そこで我々は酸素ドーピングによる II-VI 族半導体のバンド構造のリダクションのメカニズムについて数値計算を用いた解析を行った。

【方法】 数値計算は密度汎関数法に基づいた第1原理計算を使用した。用いた結晶のモデルはII族原子を 32 個,VI 族原子 31 個とし、VI 族サイトに1個の酸素原子をドーピングした計 64 個から構成されるジックブレンド構造を用いた。(濃度:3%)II 族原子には Zn を使用するがd電子系を考慮して価電子数を 10(=2+8)にして計算を行った。また、VI 族原子には S, Se, Te を用いてイオン性との相関が及ぼす影響を見ることにした。計算結果からバンド構造、電荷密度を求め、III-V 族半導体の窒素ドーピングの結果[5]と比較検討を行う。

【結果】 ZnTe の酸素ドーピングの結果は、バンドギャップ間に酸素が局在したリダクションの構造となり、III-V 族の GaP 等の間接遷移型と同じ傾向を示すことが分かった。これに対し ZnSe, ZnS では伝導帯と酸素原子の3s準位が重なった結果、伝導帯下端の準位が下がり、リダクションを引き起こす。これは III-V 族の InP, GaAs 等の直接遷移と同じ傾向である。リダクションの違いの解析として、価電子帯と伝導帯エネルギー準位でバンド構造の比較を行うと、価電子帯とのエネルギー順位に相違が観られ、計算結果を説明出来ることが分かった。発表では2原子をドーピングした場合の系のエネルギー計算から、原子間の相関と安定性の比較の報告も行う予定である。

本研究の一部は日本学術振興会科研費(奨励研究C、No24914007)により助成を受けたものである。

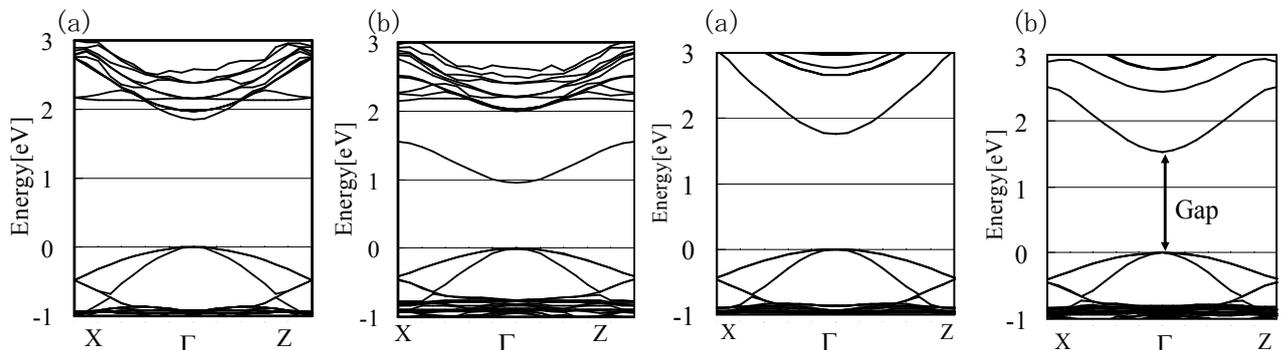


図1.ZnTe バンド構造(a)バルク、(b)酸素ドーピング

図2.ZnSe バンド構造(a)バルク、(b)酸素ドーピング

[1] P. R. C.Kent and A. Zunger :Phys.Rev.B 64, 115208 (2001).

[2] W. Waluciewicz et al, Phys.Rev Lett.91.Vol.24.246403(2003)

[3] H.Yaguchi, S.Miyoshi, G.Biwa, M.Kibune, K.Onabe, et.al, J.Crystal Growth 189/190(1998)49.

[4] T. Tanaka et al. Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 082304

[5] M.Ishikawa et al, Phys.St.Solidi C8, 352 (2011).

(Pb,M)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O_z (M : Co, Ni, Zn) の 組成と電気的性質

Chemical composition and electrical properties of

(Pb,M)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O_z (M: Co, Ni or Zn)

高知工科大環境理工 °前田 敏彦, 田代 大陸, 春田 正和, 堀井 滋

Kochi Univ. Tech. °T. Maeda, T. Tashiro, M. Haruta, S. Horii

E-mail: maeda.toshihiko@kochi-tech.ac.jp

【はじめに】

(Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O_z ((Pb,Cu)-"1-2-1-2")¹⁾ は、いわゆる "1-2-1-2" 型の結晶構造を持つ超伝導物質である。その組成は $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ で表され、Y サイトの Ca 置換量 x と電荷貯蔵層である (Pb,Cu)O 層中の Pb/Cu 比とが相関を持って変化する。"1-2-1-2" 型構造は多くの銅酸化物高温超伝導物質にみられ、多様な元素置換が可能である。これまで我々は、(Pb,Cu)-"1-2-1-2" とその類縁物質である (Bi,Cu)-"1-2-1-2" について種々の元素置換を試みてきた。今回、(Pb,Cu)-"1-2-1-2" の構造中に含まれる (Pb,Cu)O 層中の Cu の Co, Ni, Zn による置換を試みた結果と得られた "1-2-1-2" 相の電気的性質について報告する。

【実験方法】

試料は、PbO, SrCO₃, Y₂O₃, CaCO₃, Co₃O₄, NiO, ZnO の粉末試薬の固相反応により作製した。 $(\text{Pb}_{0.5}\text{M}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ 及び $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{M}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($x=0\sim 0.5$, M : Co, Ni, Zn) を配合組成とし、原料混合粉末を大気中、850°C で 10 時間仮焼し、粉砕混合後、大気中、900~1050°C で 1 時間の本焼成を行った。単一相が得られているかを X 線回折 (XRD) 法 (CuK α) により評価し、電気抵抗率 (ρ) の温度依存性を 4 端子法により評価した。

【結果と考察】

Fig. 1 に M=Ni, 配合組成 $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Ni}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ の場合の XRD パターンを示す。 $x=0\sim 0.5$ のいずれの配合組成においても "1-2-1-2" が主相であり、 $x=0\sim 0.3$ で "1-2-1-2" のほぼ単一相が得られた。また、M=Zn の場合も同様の挙動が見られた。一方 M=Co の場合は、配合組成を $(\text{Pb}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ とした場合に $x=0\sim 0.5$ で "1-2-1-2" 単一相が得られた。これらの結果は、"1-2-1-2" 相の生成が相中の遷移金属イオンの価数状態と密接に関連していることを示唆した。今後、M の CuO₂ 面上の Cu サイト置換についての検討が必要である。

今回作製した試料は超伝導を示さなかったが、いずれの M についても x の増加とともに ρ は急激に低下した。 ρ に及ぼす酸素不定比性の影響は M=Co の場合と M=Ni 及び M=Zn の場合とで異なっていた。

(参考文献)

1) T. Maeda *et al.*, Phys. Rev. **B43**, 7866 (1991).

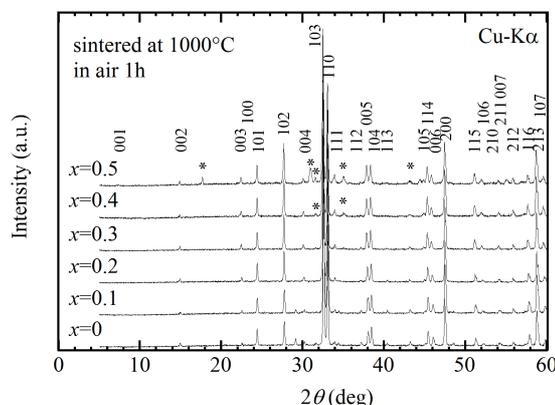


Fig. 1. Powder XRD patterns for samples of $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Ni}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($x=0\sim 0.5$).

歪環境下における Ni シリサイドの相図

Phase diagram of Nickel silicide in strain field

千葉大学 理学研究科 °飯塚将太, 中山隆史

°S.Iizuka, T.Nakayama, Department of Physics, Chiba Univ.

E-mail: iizuka@chiba-u.jp

[背景・目的] ナノ構造のデバイスでは界面から巨大な歪場が発生し、通常の成長では存在できない結晶相が現れることがある。最近、東工大の岩井グループでは、Si ナノワイヤーに Ni シリサイド電極を形成した場合、同条件で平坦な Si 基板上に形成する時には現れない組成のシリサイドが成長することを見出した。その原因として、ワイヤーを囲む SiO₂ 酸化膜から大きな歪場を受けていることや、ワイヤー断面積の小ささに起因して成長過程に変化が起こることなどが考えられる。しかし、未だその起源は明らかでない。そこで本研究では、熱平衡時の各相の自由エネルギーの観点から、歪場が Ni シリサイドの安定相に与える効果とその原因を数値計算により検討した。

[方法] 数値計算は密度汎関数法に基づく第一原理計算を用いた。本研究では、Ni シリサイド Ni_xSi_y のうち、組成比が x:y=3:1, 2:1, 1:1, 1:2 の 4 つの相を考慮した。歪場としては、シリサイドは歪んだ Si と格子整合して界面を形成していると仮定し、2 軸性の伸長及び圧縮歪の両方を考える。こうした歪環境下でのシリサイドの最安定構造を決定し、安定組成の相図を、Si と Ni の供給量、すなわち化学ポテンシャルの関数として求めた。

[結果] 数値計算により、一般的には、伸長歪を受けると Ni 組成の高い相が安定になる傾向が見られた。これは、上記の実験においてシリサイドが SiO₂ から引っ張り歪を受けていることを示唆する。また、各組成相のエネルギーを成分に分けて検討すると、全ての相に共通して、圧縮歪では主に電子の運動エネルギーと電子-イオン間相互作用エネルギーが損をし、また伸長歪では主にイオン間相互作用エネルギーが損をすることがわかった。この結果は、各相の共有結合性と金属結合性の割合がどの組成相を安定にするかに関係することを示唆する。発表では、変動したエネルギーと各組成相に生じる共有・金属結合との関係から、組成の相図境界が歪環境とともに移動する原因を議論する。

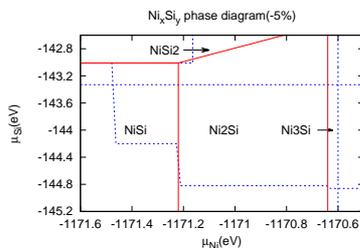


図 1 圧縮歪環境下における Ni_xSi_y の相図

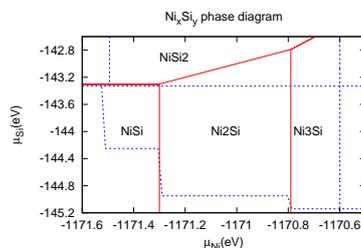


図 2 バルクにおける Ni_xSi_y の相図

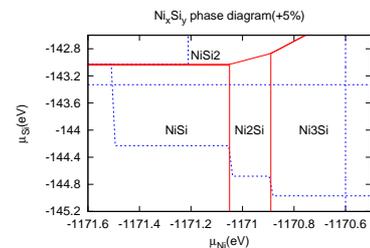


図 3 伸長歪環境下における Ni_xSi_y の相図