

応用物理学会
三元・多元機能性材料研究会
平成 14 年度成果報告集

平成 1 5 年 3 月

平成 14 年 11 月 1 日 (金)、2 日 (土)
青島太陽閣 (宮崎市)

応用物理学会
三元・多元機能性材料研究会
平成 14 年度成果報告集

平成 1 5 年 3 月

平成 14 年 11 月 1 日 (金)、2 日 (土)
青島太陽閣 (宮崎市)



三元・多元機能性材料研究会
平成14年度研究会プログラム
日時：平成14年11月1日（金）、2日（土）
場所：青島太陽閣（宮崎市）
主催：応用物理学会 三元・多元機能性材料研究会

第1日：11月1日（金）

12：30～13：30 受付

13：30～13：40 開会の挨拶

13：40～14：40 プレナリー講演（座長：滝沢）

[S-1] 「Spectroscopic tools for material characterization
--- focusing on EPR and Raman scattering ----」
C. Schwab (CNRS)

14：40～14：50 休憩

14：50～16：10 特別講演（座長：山本）

[S-2] 「機能性結晶の製造プロセスにおけるマルチスケール大規模数値計算」
柿本浩一（九州大学 応用力学研究所）

[S-3] 「第1原理計算による空孔化合物半導体の研究」
石川真人（横河電機 R&D フォトニクスデバイス PJT センター）

16：10～16：30 休憩

16：30～17：30 口答発表（座長：中西）

[O-1] 「Zincblende 型 $Zn_{1-x}Cr_xX$ ($X=Te, Se, S$) の電子状態と磁性」
望月和子（岡山理科大学理学部）

[O-2] 「サブミリ波 ESR による $LaCoO_3$ の Co スピン状態の同定」
野口悟、川又修一、奥田喜一、野尻浩之¹、本河光博²、石田武和
（大阪府立大学大学院工学研究科、岡山大学理学部¹、東北大学金研²）

[O-3] 「Extended Application of Light Figures to Optically Active
Materials with Transversally Isotropic Dielectric Function: New
Theoretical Approach and Comparison with Experimental Results on
 TeO_2 」

N. Mamedov、N. Yamamoto、T. Takizawa¹

（大阪府立大学大学院工学研究科、日本大学文理学部¹）

19:00～21:00 懇親会（青島太陽閣）

第2日：11月2日（土）

9:00～9:40 特別講演（座長：吉野）

[S-4] 「Hyperthermal エネルギーを持った III 族、V 族有機分子による III-V 族量子ドットの形成」
尾関雅志（宮崎大学工学部）

9:40～9:50 写真撮影

9:50～11:00 ポスター講演

[P-1] 「In 溶媒を用いた THM 成長による CuAlS_2 バルク単結晶作製」
采女賀彦、西良知紀、沈用球、山本信行

（大阪府立大学工学部）

[P-2] 「ホットプレス法による Sb-doped CuInS_2 の結晶成長」

小牧弘典、吉野賢二、碓哲雄

（宮崎大学工学部）

[P-3] 「ホットプレス法による AgInS_2 の結晶成長」

掛野崇、小牧宏典、吉野賢二、碓哲雄

（宮崎大学工学部）

[P-4] 「 SrIn_2Se_4 の単結晶作製」

久保雅和、日高千晴、滝沢武男

（日本大学文理学部）

[P-5] 「 CaGa_2S_4 単結晶の良質化 II」

日高千晴、滝沢武男

（日本大学文理学部）

[P-6] 「 SrGa_2Se_4 単結晶の良質化 II」

眞壁伸寧、日高千晴、滝沢武男

（日本大学文理学部）

[P-7] 「パルス電着法による CuInSe_2 薄膜の作製」

清水優介、魚屋皇作、遠藤三郎

（東京理科大学工学部）

[P-8] 「DESe による Se 化法を用いた CuInSe_2 薄膜の作成及び構造評価」

石附純、山本貴史¹、中村元宜、安藤静敏²、出口隆弘、中西久幸、
秩父重英²

（東京理科大学理工学部、筑波大学物理工学¹、東京理科大学工学部²）

- [P-9] 「DESe 化 CuInSe₂ 薄膜の構造評価」
中村元宜、山本貴史¹、石附純、安藤静敏²、出口隆弘、中西久幸
 秩父重英¹
 (東京理科大学理工学部、筑波大学物理工学¹、東京理科大学工学部²)
- [P-10] 「塗布熱分解法および DESe を用いたセレン化法による CuInSe₂ 薄膜の
 作成と評価」
高山直樹、宮地順子¹、山本貴史²、出口隆弘³、中西久幸³、
 秩父重英²、安藤静敏
 (東京理科大学工学部、東京理科大学理学部¹、筑波大学物理工学系²、
 東京理科大学理工学部³)
- [P-11] 「酸化・還元プロセスを導入した塗布熱分解法による CuInSe₂ 薄膜の
 作成」
 宮地順子、高山直樹¹、塚本桓世、安藤静敏¹
 (東京理科大学理学部、東京理科大学工学部¹)
- [P-12] 「超巨大磁気抵抗効果を示す Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3-δ} の金属絶縁体転移に伴う
 マイクロ波誘電応答」
山本益土、野口悟、川又修一、小山佳一¹、石田武和
 (大阪府立大学大学院工学研究科、東北大学金属材料研究所¹)
- [P-13] 「旋光性をもつ異方性結晶の分光コノスコープ干涉」
山本信行、マメドフ・ナジム、沈用球、日高千晴¹、滝沢武男¹、
 丹羽英二²、増本剛²
 (大阪府立大学工学部、日本大学文理学部¹、電気磁気材料研究所²)
- [P-14] 「広いバンドギャップを持つ CaGa₂S₄ 単結晶のバンド端および透過領
 域での偏光透過強度測定」
沈用球、マメドフ・ナジム、山本信行
 (大阪府立大学工学部)
- [P-15] 「Light Scattering and Ellipsometric Studies at and below Energy Gap: Polycrystalline
 Calcium and Strontium Thiogallates」
N. Mamedov、N. Yamamoto、S. Iida¹
 (大阪府立大学工学部、長岡技術科学大学¹)
- [P-16] 「CuInS₂ のフォトルミネセンスによる欠陥準位の評価」
岩井昌也、胡軻、松尾倫明、三好芳洋、脇田和樹
 (大阪府立大学工学部)
- [P-17] 「希土類を添加した CaGa₂S₄ の単結晶の光学特性」
山岸恵利、日高千晴、滝沢武男
 (日本大学文理学部)
- [P-18] 「偏光変調法による光学異方性結晶の光吸収端測定」
成松美里子、日高千晴、滝沢武男
 (日本大学文理学部)

- [P-19] 「希土類スピロ有機化合物 EuGa_2S_4 の光学特性」
加藤有行、田中正孝、ナジャホフ・ヒクメット、磯野裕文、
 飯田誠之
 (長岡技術科学大学電気系)
- [P-20] 「サイト選択的 Zn 添加 CuGaS_2 VPE 成長の伝導型とフォトルミネッセンス」
一ノ倉啓慈、加藤有行、飯田誠之
 (長岡技術科学大学電気系)
- [P-21] 「高周波スパッタ法により作製した GaAs 基板上 CIS エピタキシャル
 薄膜の評価」
長友健、渡部優子、田中徹、郭其新、西尾充弘、小川博司、
 若原昭浩¹、吉田明¹
 (佐賀大学理工学部、豊橋技術科学大学¹)
- [P-22] 「Mn 添加 ZnGeAs_2 の化学気相輸送法による結晶成長と磁氣的性質」
 木元一彦、後藤利樹、青木大輔、大坂宗一郎、望月勝美、新井敏弘¹
 (石巻専修大学理工学部、東北文化学園大学¹)

1 1 : 0 0 ~ 1 2 : 0 0 口答発表 (座長: 秩父)

- [0-4] 「炭素及び窒素をドーピングした酸素含有シリコン (Si:O) における酸素
 関連複合体欠陥の準熱平衡熱処理挙動」
金田寛、棚橋克人
 (富士通研究所ナノ電子材料研究部)
- [0-5] 「真空蒸着法による非晶質 GaN:Zn 薄膜の製作」
本田徹、天堀悠士、川西英雄
 (工学院大学電子工学科)
- [0-6] 「光電子スペクトルによる $\text{ZnGeP}_2\text{:Mn}$ の DMS 層の確認」
佐藤勝昭、石橋隆幸、G. A. Medvedkin¹、D. D. Sarma²、石田行章³、
 藤森淳³
 (東京農工大学、Ioffe physico-Technical Institute¹、
 Indian Institute of Science²、東京大学理学部³)

1 2 : 0 0 ~ 1 2 : 1 0 閉会の挨拶

1 3 : 3 0 ~ 1 5 : 0 0 宮崎大学見学

Annual Meeting of the Group of Ternary and Multinary Compounds (2002)
Miyazaki; November 1-2, 2002

Program

Friday, November 1, 2002

12:30- 13:30 Reception

13:30- 13:40 Opening Address

13:40- 14:45 Plenary Session

[S-1] Spectroscopic Tools for Materials Characterization Focusing on EPR and Raman
Scattering

C. Schwab

CNRS, France

14:45- 14:55 Coffee Break

14:45- 16:15 Symposium

[S-2] Multi-Scale Simulation on Production Process of Functional Crystals

K. Kakimoto

RIAM, Kyushu University

[S-3] Theoretical Study of Vacancy Compounds by Using the First Principles Pseudopotential
Method

M. Ishikawa

Photonics Device Project Dept, Corporate R&D Center, Yokogawa Electric Corporation

16:15- 16:30 Coffee Break

16:30- 17:30 Oral Session

[O-1] Theoretical Prediction for the Ferromagnetism of Zinc-blende-type Chromium
Chalcogenides

K. Motizuki

Department of Applied Physics, Okayama University of Science

[O-2] Identity of the Spin State in LaCoO_3 by Submillimeter-Wave ESR Measurements

S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri¹, M. Motokawa² and T. Ishida

Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University

¹Faculty of Science, Okayama University

²Institute for Materials Research, Tohoku University

[O-3] Extended Application of Light Figures to Optically Active Materials with Transversally
Isotropic Dielectric Function : New Theoretical Approach and Comparison with
Experimental Results on TeO_2

N. Mamedov, N. Yamamoto and T. Takizawa¹

Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University

¹Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University

19:00- 21:00 Welcome Party

Saturday, November 2, 2002

9:00- 9:40 Plenary Session

[S-4] Growth of Quantum Dots of III-V Compounds by Group III and V Source Molecules with Hyperthermal Energies

M. Ozeki

Department of Electrical and Electronic Engineering, Miyazaki University

9:50- 11:00 Poster Session

[P-1] The Growth of Bulk Single Crystal CuAlS₂ by THM Using In Solvent

N. Uneme, T. Nisira, Y. Shim and N. Yamamoto

Graduated School of Engineering, Osaka Prefecture University

[P-2] Growth of Group-V CuInS₂ Crystals by Using Hot-Press Method

H. Komaki, Y. Akaki, K. Yoshino and T. Ikari

Department of Electrical and Electronic Engineering, Miyazaki University

[P-3] Growth and Characterization of AgInS₂ Crystals Grown by a Hot-Press Method

T. Kakeno, K. Yoshino and T. Ikari

Department of Electrical and Electronic Engineering, Miyazaki University

[P-4] Single Crystal Growth of SrIn₂Se₄ Compounds

M. Kubo, C. Hidaka and T. Takizawa

Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University

[P-5] A Trial of the Single Crystal Growth of CaGa₂S₄ with High Quality II

C. Hidaka and T. Takizawa

Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University

[P-6] A Trial of the Single Crystal Growth of SrGa₂S₄ with High Quality II

N. Makabe, C. Hidaka and T. Takizawa

Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University

[P-7] Preparation of CuInS₂ Thin Films by Pulsed-Electro Deposition

Y. Shimizu, K. Uoya and S. Endo

Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science

- [P-8] Use of Diethylselenide for Preparation of CuInS_2 Thin Films by Selenization of Metal Precursors
 J. Ishiduki, T. Yamamoto¹, M. Nakamura, T. Deguchi, S. Ando², H. Nakanishi and S. F. Chichibu¹
 Department of Electrical, Electronics, and Computer Engineering, Tokyo University of Science¹
¹Institute of Applied Physics and Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba
²Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science
- [P-9] Observation of the growth process of CuInS_2 film by selenization using diethylselenide
 M. Nakamura, T. Yamamoto¹, J. Ishiduki, S. Ando¹, T. Deguchi, H. Nakanishi and S. F. Chichibu¹
 Department of Electrical, Electronics, and Computer Engineering, Tokyo University of Science¹
¹Institute of Applied Physics and Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba
²Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science
- [P-10] Preparation of CuInS_2 Thin Films by Thermal Decomposition of Metal-naphthenates and Subsequent Selenization using Diethylselenide
 N. Takayama, J. Miyaji¹, T. Yamamoto², T. Deguchi³, H. Nakanishi³, S. F. Chichibu² and S. Ando
 Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science
¹Department of Physics, Tokyo University of Science
²Department of Electrical, Electronics, and Computer Engineering, Tokyo University of Science¹
³Institute of Applied Physics and Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba
- [P-11] Preparation of CuInS_2 Thin Films by Metal-organic Decomposition with Oxidation-reduction Process
 J. Miyachi, N. Takayama, S. Ando and T. Tsukamoto
 Department of Physics, Tokyo University of Science
- [P-12] High Frequency Response of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$
 M. Yamamoto, S. Nocuchi, S. Kawamata, Y. Koyama¹ and T. Ishida
 Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University
¹Institute for Materials Research, Tohoku University

- [P-13] Conoscopic Interference Figure of Optically Active Aisotropic Crystals
 N. Yamamoto, N. Mamedov, Y. Shim, C. Hidaka¹, T. Takizawa¹, E. Niwa² and
 T. Masumoto²
 Graduated School of Engineering, Osaka Prefecture University
¹Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University
²Research Institute for Electric and Magnetic Materials
- [P-14] Polarized Pransmission Intensity Measurements at and below Energy Gap of Wide-Gap
 Single Crystalline CaGa₂S₄
 Y. Shim, N. Mamedov and N. Yamamoto
 Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University
- [P-15] Light Scattering and Ellipsometric Studies at and below Energy Gap: Polycrystalline
 Calcium and Strontium Thiogallates
 N. Manedov, H. Toyota¹, N. Yamamoto and S. Iida¹
 Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University
¹Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology
- [P-16] Photoluminescence Characterization of Defects in CuInS₂
 M. Iwai, G. Hu, M. Matsuo, Y. Miyoshi and K. Wakita
 Department of Physics and Electronics, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture
 University
- [P-17] Optical Properties of Rare Earth Element Doped CaGa₂S₄ Single Crystals
 E. Yamagishi, C. Hidaka and K. Takizawa
 Department of physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University
- [P-18] Study of the Optical Absorption Edge of Optically Anisotropic Crystals by Means of the
 Polarization Modulation
 M. Narimatsu, C. Hidaka and K. Takizawa
 Department of physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University
- [P-19] Optical Properties of Stoichiometric Rare-earth Compounds of EuGa₂S₄
 A. Kato, M. Tanaka, H. Hajafov, H. Ikuno and S. Iida
 Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology
- [P-20] Conduction Type and Photoluminescence of Site-selectively Zn-doped CuGaS₂ VPE
 Layers
 H. Ichinokura, A. Kato and S. Iida
 Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology
- [P-21] Characterization of CuInSe₂ Epitaxial Thin Films Fabricated by RF Sputtering on GaAs
 Substrates

T. Nagatomo, Y. Watanabe, T. Tanaka, Q. Guo, M. Nishio, H. Ogawa, A. Wakahara¹ and
A. Yoshida¹

Saga University, ¹Toyohashi University of Technology

[P-22] Magnetical Properties of Mn-doped ZnGeAs₂ Crystals Grown by CVT Method

K. Kimoto, T. Goto, D. Aoki, S. Ohsaka, K. Mochizuki and T. Arai¹

Ishinomaki Senshu Univeristy, ¹Tohoku Bunka Gakuen University

11:00- 12:00 Oral Session

[O-4] Quasi-thermal Equilibrium States of Formation-dissociation of C-O and N-O Complexes in
Heat-treated Czochralski Silicon doped with Carbon and Nitrogen: Determination of
Atomic Compositions of the Complexes

H. Yamada-Kaneta and K. Tanahashi

Nano-electronic Materials Lab., Fujitsu Laboratories Ltd.

[O-5] Fabrication of GaN:Zn Films Deposited by Vacuum Evaporation

T. Honda, Y. Amamori, and H. Kawanishi

Department of Electronic Engineering, Kohgakuin University

[O-6] Observation of a DMS Layer in ZnGeP₂:Mn Using Photoelectron Spectroscopy

Y. Ishida, J. Okabayashi, A. Fujimori, T. Ishibashi¹, K. Sato¹, G. A. Medvedkin² and
D. D. Sarma³

University of Tokyo, Tokyo University of Agriculture and Technology¹, Ioffe physico-
Technical Institute², Indian Institute of Science³

12:00- 12:10 Closing Address

13:30- 15:00 Study Tour in Miyazaki University

目次

1 Spectroscopic tools for material characterization --- focusing on EPR and Raman scattering --- C. Schwab (CNRS)	1
2 機能性結晶の製造プロセスにおけるマルチスケール大規模数値計算 柿本浩一 (九州大学応用力学研究所)	7
3 第1原理計算による空孔化合物半導体の研究 石川真人 (横河電機R&DフォトリクスデバイスPJTセンター)	11
4 Zincblende 型 $Zn_{1-x}Cr_xX$ ($X=Te, Se, S$) の電子状態と磁性 望月和子 (岡山理科大学理学部)	17
5 サブミリ波 ESR による $LaCoO_3$ の Co スピン状態の同定 野口悟、川又修一、奥田喜一、野尻浩之 ¹ 、本河光博 ² 、石田武和 (大阪府立大学大学院工学研究科、岡山大学理学部 ¹ 、東北大学金研 ²)	21
6 Extended Application of Light Figures to Optically Active Materials with Transversally Isotropic Dielectric Function: New Theoretical Approach and Comparison with Experimental Results on TeO_2 N. Mamedov、N. Yamamoto、T. Takizawa ¹ (大阪府立大学大学院工学研究科、日本大学文理学部 ¹)	25
7 Hyperthermal エネルギーを持った III 族、V 族有機分子による III-V 族量子ドットの形成 尾関雅志 (宮崎大学工学部)	29
8 In 溶媒を用いた THM 成長による $CuAlS_2$ バルク単結晶作製 采女賀彦、西良知紀、沈用球、山本信行 (大阪府立大学工学部)	33
9 ホットプレス法による Sb-doped $CuInS_2$ の結晶成長 小牧弘典、吉野賢二、碓哲雄 (宮崎大学工学部)	37
10 ホットプレス法による $AgInS_2$ の結晶成長 掛野崇、小牧宏典、吉野賢二、碓哲雄 (宮崎大学工学部)	41
11 $SrIn_2Se_4$ の単結晶作製 久保雅和、日高千晴、滝沢武男 (日本大学文理学部)	45

12	CaGa ₂ S ₄ 単結晶の良質化Ⅱ 日高千晴、滝沢武男（日本大学文理学部）	49
13	パルス電着法によるCuInSe ₂ 薄膜の作製 清水優介、魚屋皇作、遠藤三郎（東京理科大学工学部）	53
14	DESeによるSe化法を用いたCuInSe ₂ 薄膜の作成及び構造評価 石附純、山本貴史 ¹ 、中村元宜、安藤静敏 ² 、出口隆弘、中西久幸、 秩父重英 ² (東京理科大学理工学部、筑波大学物理工学 ¹ 、東京理科大学工学部 ²)	57
15	DESe化CuInSe ₂ 薄膜の構造評価 中村元宜、山本貴史 ¹ 、石附純、安藤静敏 ² 、出口隆弘、中西久幸、 秩父重英 ¹ (東京理科大学理工学部、筑波大学物理工学 ¹ 、東京理科大学工学部 ²)	61
16	塗布熱分解法およびDESeを用いたセレン化法によるCuInSe ₂ 薄膜 の作成と評価 高山直樹、宮地順子 ¹ 、山本貴史 ² 、出口隆弘 ³ 、中西久幸 ³ 、 秩父重英 ² 、安藤静敏 (東京理科大学工学部、東京理科大学理学部 ¹ 、筑波大学物理工学系 ² 、 東京理科大学理工学部 ³)	65
17	酸化・還元プロセスを導入した塗布熱分解法によるCuInSe ₂ 薄膜の作成 宮地順子、高山直樹 ¹ 、塚本桓世、安藤静敏 ¹ (東京理科大学理学部、東京理科大学工学部 ¹)	69
18	超巨大磁気抵抗効果を示すPr _{0.5} Ca _{0.5} MnO _{3-δ} の金属絶縁体転移に伴う マイクロ波誘電応答 山本益士、野口悟、川又修一、小山佳一 ¹ 、石田武和 (大阪府立大学大学院工学研究科、東北大学金属材料研究所 ¹)	73
19	旋光性をもつ異方性結晶の分光コノスコーピー干渉 山本信之、マメドフ・ナジム、沈用球、日高千晴 ¹ 、滝沢武男 ¹ 、 丹羽英二 ² 、増本剛 ² (大阪府立大学工学部、日本大学文理学部 ¹ 、電気磁気材料研究所 ²)	77
20	広いバンドギャップを持つCaGa ₂ S ₄ 単結晶のバンド端および 透過領域での偏光透過強度測定 沈用球、マメドフ・ナジム、山本信之（大阪府立大学工学部）	83

21	Light Scattering and Ellipsometric Studies at and below Energy Gap: Polycrystalline Calcium and Strontium Thiogallates	87
	N. Mamedov、N. Yamamoto、S. Iida ¹ (大阪府立大学工学部、長岡技術科学大学 ¹)	
22	CuInS ₂ のフォトルミネセンスによる欠陥準位の評価	91
	岩井昌也、胡舸、松尾倫明、三好芳洋、脇田和樹 (大阪府立大学工学部)	
23	希土類を添加した CaGa ₂ S ₄ の単結晶の光学特性	95
	山岸恵利、日高千晴、滝沢武男 (日本大学文理学部)	
24	希土類サイトメトリック化合物 EuGa ₂ S ₄ の光学特性	99
	加藤有行、田中正孝、ナジャホフ・ヒクメット、磯野裕文、飯田誠之 (長岡技術科学大学電気系)	
25	サイト選択的 Zn 添加 CuGaS ₂ VPE 成長の伝導型とフォトルミネセンス	103
	一ノ倉啓慈、加藤有行、飯田誠之 (長岡技術科学大学電気系)	
26	高周波スパッタ法により作製した GaAs 基板上 CIS エピタキシャル薄膜の評価	107
	長友健、渡部優子、田中徹、郭其新、西尾充弘、小川博司、 若原昭浩 ¹ 、吉田明 ¹ (佐賀大学理工学部、豊橋技術科学大学 ¹)	
27	炭素及び窒素をドーブした酸素含有シリコン (Si:O) における酸素関連複合体欠陥の準熱平衡熱処理挙動	111
	金田寛、棚橋克人 (富士通研究所ナノ電子材料研究部)	
28	真空蒸着法による非晶質 GaN:Zn 薄膜の製作	115
	本田徹、天堀悠士、川西英雄 (工学院大学電子工学科)	
29	光電子スペクトルによる ZnGeP ₂ :Mn の DMS 層の確認	119
	佐藤勝昭、石橋隆幸、G. A. Medvedkin ¹ 、D. D. Sarma ² 、 石田行章 ³ 、藤森淳 ³ (東京農工大学、Ioffe physico-Technical Institute ¹ 、 Indian Institute of Science ² 、東京大学理学部 ³)	

Contents

1. Spectroscopic Tools for Materials Characterization Focusing on EPR and Raman Scattering 1
C. Schwab
CNRS, France
2. Multi-Scale Simulation on Production Process of Functional Crystals 7
K. Kakimoto
RIAM, Kyushu University
3. Theoretical Study of Vacancy Compounds by Using the First Principles
Pseudopotential Method 11
M. Ishikawa
Photonics Device Project Dept, Corporate R&D Center, Yokogawa Electric Corporation
4. Theoretical Prediction for the Ferromagnetism of Zinc-blende-type
Chromium Chalcogenides 17
K. Motizuki
Department of Applied Physics, Okayama University of Science
5. Identity of the Spin State in LaCoO₃ by Submillimeter-Wave ESR Measurements 21
S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri¹, M. Motokawa² and T. Ishida
Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University
¹Faculty of Science, Okayama University
²Institute for Materials Research, Tohoku University
6. Extended Application of Light Figures to Optically Active Materials with Transversally
Isotropic Dielectric Function : New Theoretical Approach and Comparison with
Experimental Results on TeO₂ 25
N. Mamedov, N. Yamamoto and T. Takizawa¹
Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University
¹Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University
7. Growth of Quantum Dots of III-V Compounds by Group III and V Source Molecules
with Hyperthermal Energies 29
M. Ozeki
Department of Electrical and Electronic Engineering, Miyazaki University
8. The Growth of Bulk Single Crystal CuAlS₂ by THM Using In Solvent 33
N. Uneme, T. Nisira, Y. Shim and N. Yamamoto
Graduated School of Engineering, Osaka Prefecture University

9. Growth of Group-V CuInS₂ Crystals by Using Hot-Press Method 37
 H. Komaki, Y. Akaki, K. Yoshino and T. Ikari
 Department of Electrical and Electronic Engineering, Miyazaki University
10. Growth and Characterization of AgInS₂ Crystals Grown by a Hot-Press Method 41
 T. Kakeno, K. Yoshino and T. Ikari
 Department of Electrical and Electronic Engineering, Miyazaki University
11. Single Crystal Growth of SrIn₂Se₄ Compounds 45
 M. Kubo, C. Hidaka and T. Takizawa
 Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University
12. A Trial of the Single Crystal Growth of CaGa₂S₄ with High Quality II 49
 C. Hidaka and T. Takizawa
 Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University
13. Preparation of CuInS₂ Thin Films by Pulsed-Electro Deposition 53
 Y. Shimizu, K. Uoya and S. Endo
 Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science
14. Use of Diethylselenide for Preparation of CuInS₂ Thin Films by Selenization of Metal Precursors 57
 J. Ishiduki, T. Yamamoto¹, M. Nakamura, T. Deguchi, S. Ando², H. Nakanishi and S. F. Chichibu¹
 Department of Electrical, Electronics, and Computer Engineering, Tokyo University of Science
¹Institute of Applied Physics and Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba
²Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science
15. Observation of the growth process of CuInS₂ film by selenization using diethylselenide 61
 M. Nakamura, T. Yamamoto¹, J. Ishiduki, S. Ando¹, T. Deguchi, H. Nakanishi and S. F. Chichibu¹
 Department of Electrical, Electronics, and Computer Engineering, Tokyo University of Science
¹Institute of Applied Physics and Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba
²Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science
16. Preparation of CuInS₂ Thin Films by Thermal Decomposition of Metal-naphthenates and Subsequent Selenization using Diethylselenide 65
 N. Takayama, J. Miyaji¹, T. Yamamoto², T. Deguchi³, H. Nakanishi³, S. F. Chichibu² and S. Ando
 Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science

¹Department of Physics, Tokyo University of Science

²Department of Electrical, Electronics, and Computer Engineering, Tokyo University of Science

³Institute of Applied Physics and Graduate School of Pure and Applied Sciences,
University of Tsukuba

17. Preparation of CuInS₂ Thin Films by Metal-organic Decomposition with Oxidation-reduction Process 69
J. Miyachi, N. Takayama, S. Ando and T. Tsukamoto
Department of Physics, Tokyo University of Science
18. High Frequency Response of Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3-δ} 73
M. Yamamoto, S. Nocuchi, S. Kawamata, Y. Koyama¹ and T. Ishida
Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University
¹Institute for Materials Research, Tohoku University
19. Conoscopic Interference Figure of Optically Active Aisotropic Crystals 77
N. Yamamoto, N. Mamedov, Y. Shim, C. Hidaka¹, T. Takizawa¹, E. Niwa² and T. Masumoto²
Graduated School of Engineering, Osaka Prefecture University
¹Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University
²Research Institute for Electric and Magnetic Materials
20. Polarized Pransmission Intensity Measurements at and below Energy Gap of Wide-Gap Single Crystalline CaGa₂S₄ 83
Y. Shim, N. Mamedov and N. Yamamoto
Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University
21. Light Scattering and Ellipsometric Studies at and below Energy Gap: Polycrystalline Calcium and Strontium Thiogallates 87
N. Manedov, H. Toyota¹, N. Yamamoto and S. Iida¹
Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University
¹Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology
22. Photoluminescence Characterization of Defects in CuInS₂ 91
M. Iwai, G. Hu, M. Matsuo, Y. Miyoshi and K. Wakita
Department of Physics and Electronics, Graduate School of Engineering,
Osaka Prefecture University
23. Optical Properties of Rare Earth Element Doped CaGa₂S₄ Single Crystals 95
E. Yamagishi, C. Hidaka and K. Takizawa
Department of physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University

24. Optical Properties of Stoichiometric Rare-earth Compounds of EuGa_2S_4 99
 A. Kato, M. Tanaka, H. Hajafov, H. Ikuno and S. Iida
 Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology
25. Conduction Type and Photoluminescence of Site-selectively Zn-doped CuGaS_2
 VPE Layers 103
 H. Ichinokura, A. Kato and S. Iida
 Nagaoka University of Technology
26. Characterization of CuInSe_2 Epitaxial Thin Films Fabricated by RF Sputtering on
 GaAs Substrates 107
 T. Nagatomo, Y. Watanabe, T. Tanaka, Q. Guo, M. Nishio, H. Ogawa, A. Wakahara¹
 and A. Yoshida¹
 Saga University,
¹Toyohashi University of Technology
27. Quasi-thermal Equilibrium States of Formation-dissociation of C-O and N-O Complexes in
 Heat-treated Czochralski Silicon doped with Carbon and Nitrogen: Determination of
 Atomic Compositions of the Complexes 111
 H. Yamada-Kaneta and K. Tanahashi
 Nano-electronic Materials Lab., Fujitsu Laboratories Ltd.
28. Fabrication of GaN:Zn Films Deposited by Vacuum Evaporation 115
 T. Honda, Y. Amamori, and H. Kawanishi
 Department of Electronic Engineering, Kohgakuin University
29. Observation of a DMS Layer in ZnGeP_2 :Mn Using Photoelectron Spectroscopy 119
 Y. Ishida, J. Okabayashi, A. Fujimori, T. Ishibashi¹, K. Sato¹, G. A. Medvedkin²
 and D. D. Sarma³
 University of Tokyo,
¹Tokyo University of Agriculture and Technology,
²Ioffe physico-Technical Institute,
³Indian Institute of Science

Spectroscopic tools for materials characterization focusing on EPR and Raman scattering

C. SCHWAB

Strasbourg (France)

By characterization of a material, I understand an experimental assessment method (or tool) that is *relevant* to the property of this material under investigation. Provided the considered tool is supported by an accepted understanding (i.e. theoretical background), any physical or chemical method may serve the purpose of characterizing a material. To this end, the relevance reservation in the above definition aims only at limiting the all too numerous methods that could otherwise be used. It is indeed desirable that a suitable causality is demonstrated between the studied property and the material description.

Actually, the real issue is that of the adequate identification and, then the selection of some qualified tool(s) among a larger set of possible methods, whose number steadily increases with scientific instrumentation progress. These technical arguments aside, mere availability, time or cost are often the determining factors in the actual choice of a tool.

Selecting a characterization tool always remains a matter of individual case, the more so as the investigated property may simultaneously depend on several parameters. This fact, along with the possibility of different experimental approaches, is often at the origin of much disputed controversies on hot subjects.

The recourse to the adjective *spectroscopic* for qualifying the tools dealt with in this talk means that we restrict ourselves to methods involving some kind of electromagnetic radiation. In the above context, this has every advantage since spectroscopic methods are inherently non-destructive, thus reserving the possibility of checking a hypothesis with another tool. Spectroscopic tools may, however, require specific sample shape and size depending on the selected tool. Sometimes these constraints will act as the limiting factors impeding a comparison of approaches.

According to the above definition, spectroscopic characterization tools cover a fairly broad range of methods. It is much too vast even to be only shortly described within our allocated time. So what are the ideas behind to specifically focus on the two tools mentioned in the title of this lecture, namely Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and Raman Scattering (RS)?

As a matter of fact, there are two main views when one has to deal with the problem of characterization of a solid, namely the local description and the collective one. In a single crystal, this may be illustrated by the notion of a point defect identification as opposed to that of the lattice perfection assessment. I will try to demonstrate that EPR and RS are indeed good matches in this regard.

EPR is a tool well suited for the identification of point defects, whether these are of extrinsic or intrinsic nature. It enables the determination of both their local electronic configuration and their amount present from which the concentration may be derived. In

essence, EPR rests on the measure of the interaction of an external magnetic field on a local magnetic moment using microwave absorption, *i.e.* on measuring the strength of magnetic dipole transitions between energy levels split by the Zeeman effect. The method dates back half a century and was initially developed for the study of the electronic configuration of transition metal ions hosted in ionic crystals.

The underlying theoretical background of EPR is based on the atomic level theory as influenced by the crystal field theory. For the present purpose, this background may be reduced to the picture of an unpaired electron, the magnetic probe, sensing both a central hyperfine interaction and ligand hyperfine interactions.

The first interaction results from the predominant interaction of the electron with the defect nucleus. The latter may correspond to a dopant added on purpose or a spurious impurity (or any other point defect). Owing to the unavoidable stoichiometry deviations present in compounds, particularly in covalent ones, intrinsic defects are often the predominant species in this kind of materials. Typical intrinsic (or native) defects are represented by vacancies, interstitials or antisites, the latter being specific to materials with more than two atomic species. The second interaction corresponds to the effect of the surrounding nuclei of the lattice. These are assumed to be located at their normal lattice sites, and thus mirror the local crystal field symmetry.

Both effects may be summed up by an effective spin Hamiltonian, conveniently pictured by an energy diagram as shown on fig.1. It may be regarded as a representation of the different possible ways to lift the degeneracy of the initial electronic level of the free ion under specific perturbation conditions. The selection rules for the magnetic transitions between sub-levels are given by those on the quantum numbers, respectively defining the electronic and nuclear spin states:

$$\Delta M_S = \pm 1 \text{ and } \Delta I_S = 0$$

In a conventional EPR spectrometer, the microwave transitions between Zeeman-effect-split levels are recorded at a fixed microwave frequency and thus the « resonance » (or absorption) lines appear at different values of the external applied magnetic field (fig.2). Of course, these values will precisely depend on the actual value of the microwave frequency utilized. Common spectrometers work around 10 Ghz (X-band spectrometers).

As the energy diagram depicted on fig.1 depends on the relative orientation of the crystal and external magnetic fields, it is necessary to plot the so-called rotation pattern (fig.3). This is the data from which the symmetry of the electronic configuration is derived. Analyzing powder spectra, *i.e.* orientation-averaged spectra, with powerful computational approaches is sometimes an alternative to the lengthy data acquisition process at different orientations.

At this stage, some comments can already be made on using EPR as a characterization tool. Even though EPR allows to precisely determine the electronic configuration through the spin states analysis, the initial information content of the periodic table of elements has been lost. Indeed its different chemical elements, including their isotopes, have now been replaced by a much poorer (or limited) table of quantum numbers. To illustrate this statement, assume a nuclear spin state $I = 0$ state. It may as well correspond

to a vacancy (no nucleus) or any other isotope with zero nuclear spin. Fortunately, the context generally helps things to be sorted out though it may require some additional chemical analysis. In this respect the use of enriched isotopes, stable or radioactive, can sometimes be an elegant means to circumvent the previous limitations. An illustration is given by fig.4, where the substitution of natural nickel with a predominant $I=0$ isotope by an isotope-enriched nickel (^{61}Ni) reveals the fine structure expected for an $I=3/2$ nucleus. Thus the origin of the initial single EPR line may be ascribed in a reliable manner, both in terms of a chemical identification and ionization state, but it comes at the cost of an additional sample preparation. While such a check might be satisfying in an academic research context, it may be considered rather a hindrance elsewhere, setting a limit for a wider use of EPR for a characterization.

As seen before, EPR evidence for the presence a defect requires it to be in a paramagnetic state. This has some implicit consequences. For instance, the absence of an EPR signal doesn't necessarily mean that the material is actually defect-free since an existing defect may not be in the right magnetic state. Also, a quantitative determination of the total numbers of defects requires all of them being in the paramagnetic state. Translated into semiconductor physics language, this means that the involved defect, independent of its electrical nature (donor or acceptor), must be in the proper occupancy (or ionization) state. The latter is known to only depend on the Fermi level position so that this issue boils down to on how to control the position of the Fermi level in a given sample, preferably by a physical method. This may be best achieved by photo-excitation. However, use of an *in-situ* illumination has even more possibilities than just revealing hidden defects. These features are particularly interesting because they are able to bridging the usual gap between different characterization approaches because they bear on the same physical parameters.

There are several ways to perform *photo-EPR* experiments. We keep this coinage for EPR experiments where the recorded signal stems from the microwave channel of the experimental set-up. With experiments combining both microwave and light irradiation, it is indeed possible to detect the induced effects on either the microwave or the optical channel.

For a first example, assume a dual-beam photo-excitation as depicted on fig.5. The first « red » illumination at a fixed energy E_1 is selected to simultaneously populate and depopulate the donor $D^{0/+}$ (or acceptor $A^{0/-}$) state of some defect. Irrespective of which state of occupancy is the paramagnetic one, EPR probes only those defects that remain in the paramagnetic state under this steady illumination. The second « blue » illumination at an energy E_2 is tuned over a suitable energy range chosen so as to modify the former equilibrium situation, either by a quenching or an enhancement of the population of paramagnetic centres. Hence with both light beams on, a novel equilibrium is reached. It can be shown that it depends only on a limited number of parameters. These are related to different optical transitions rates and recombination processes as sketched on fig.5.

It is then possible to define a quenching rate Q as the percentage of change of the initial population N_0 of paramagnetic defects under the E_1 illumination induced by the second illumination E_2 . Under favourable conditions, Q has a rather simple dependence on the optical capture cross-section σ^p of the defect and the intensity I_2 of the tuneable beam E_2 :

$$Q = \Delta N_0/N_0 \sim \sigma_p^0(E_2) I(E_2)$$

Fig.6 sketches how to use the above relationship for deriving the energy dependence of σ^0 . The upper diagram shows several plots of Q vs. $I_2(E_2)$ as drawn for different E_2 values in log-log scales. The intersection of this set of curves at a constant Q yields then numerical values inversely proportional to the cross-section values for different photon energies. These are then drawn as a function of the corresponding photon energy as shown on the lower curve of fig.6. From this energy dependence of the optical capture cross-section, the position of the defect with respect to the top of the valence band is ultimately derived.

But there is another way to get the energy depth of a defect. It is based on the low-temperature trapping of the photo-generated carriers, which may too change the occupancy state of defects. Low temperature (4 K) EPR spectra are recorded one after another in the dark, but after several cumulative light exposures. The persistent intensity change of any signal present is then plotted as a function of the total illumination duration (fig.7a). Since such an experiment must usually be carried out over several time decades, it is convenient to combine exposure times and light intensities and to rescale them in equivalent duration units. The signal strength changes are a consequence of the initial Fermi level splitting into two pseudo-(or quasi-) Fermi levels. There is one for each kind of defect type, *i.e.* donor or acceptor. These quasi-Fermi levels in turn control the occupancy of each defect type. This out-of-equilibrium situation results from the fact that, if the trapping level is deep enough with regard to the actual temperature, the trapped carriers cannot be thermally re-emitted. Thus they hinder any return to thermal equilibrium that is implied in the definition of a single Fermi level.

To get the energy depth information, it is best to start from the above « final-state » situation and to progressively warm up the sample in temperature steps from 4 K to room temperature. During the experiment, care must be taken to avoid any temperature overshoot at intermediate temperatures since this would otherwise blur the steepness of the carrier release. Furthermore, the heating time at each step must be long enough to reach the corresponding equilibrium state. This remark is important as the time constant of the process may vary with each temperature step. Finally to keep a constant sensitivity during the whole of the measurements, the sample is cooled down to 4 K between each heating step before recording its EPR spectrum. Again the persistent intensity change of each individual EPR signal is then plotted as a function of the intermediate temperature step values (fig.7b). The abrupt variations of the different curves correspond to sudden thermal releases of trapped carriers. The temperature step at which these occur yields a value for the thermal activation energy of the involved defect.

Raman scattering is probably the best optical tool to use when there is need for a characterization beyond the local environment of a defect and get specific information on the whole of a crystal or a thin film. Even more than EPR, it has benefited from recent instrument progress, whether it is optical (lasers, fibers, filters, etc..) or electronic (PMS, CCDs, etc..). In contrast to EPR, it has easily moved from the academic laboratory to the industrial plant for on-line process controls. It is also spreading into a number of new areas including art and biology to name a few recent ones.

In a solid, light scattering occurs with the participation of quasi-particles such as the phonons, plasmons, etc... The phonons stem from the mechanical vibrations of the atoms. Their properties are therefore directly related to the crystal symmetry and the extension of its three-dimensional periodicity. In compound materials, one distinguishes acoustical and optical phonon modes, longitudinal and transverse, according to the relative displacement of the different kinds of atoms under the electromagnetic field. In similarity with the single electron band structure representing its energy vs. its momentum in the reciprocal lattice of the crystal, the phonon states may be represented in an energy vs. momentum curve, the phonon dispersion curve. For both representations, states in the « forbidden gap » are hinting at the presence of localized defects, but these will not be addressed here.

In an actual experiment, the optical scattering response is spread over a broad energy range with respect to the monochromatic excitation (fig.8). Depending on the energy shift of the scattered light, one may distinguish:

(1) the elastic scattering spectrum in vicinity of the excitation energy, corresponding to the Rayleigh scattering.

(2) the inelastic scattering spectrum farther off the excitation energy. It consists of the Brillouin scattering region due to the acoustical phonons and the Raman scattering region due to the optical phonons at the higher energy shift.

The lines of the inelastic range are symmetrical with respect to the excitation; the Stokes lines are characterized by an energy loss whereas the anti-Stokes lines have higher energies with respect to the excitation energy. This results from the phonon emission or absorption that are involved in these scattering mechanisms. Since phonons may be emitted at any temperature, the Stokes lines have greater intensity.

The first order RS is a second order process during which a single phonon is either created or annihilated. There is energy (ω) and momentum (k) conservation only between the initial and final states:

$$\omega_I - \omega_S = \pm \omega_V$$

$$k_I - k_S = \pm k_V$$

with the momentum vector defined as:

$$q^2 = k_I^2 + k_S^2 - 2 k_I \cdot k_S \cdot \cos \psi$$

Since the modulus of $k = 2\pi n/\lambda$. remains always small compared to the extension of the first Brillouin zone, only excitations close to the zone centre may be observed.

The actual scattering geometry determines the momentum conservation scheme. A few usual examples are depicted on fig.8. The $\psi = 90$ and $\psi = 180$ degrees configurations are typical for transparent and opaque materials, respectively.

Aside from the above configuration, the scattered intensity is also determined by the scattering cross-section σ . This is the factor that is involving the crystal properties. One parameter is its dependence on the incident beam wavelength (or corresponding energy). It may greatly vary with the incident energy for a given material. In particular, it is enhanced at energy values close to resonances in the electronic band structure (fig.9). As a result, the requirements for depth profiling and signal enhancement may sometimes be contradictory. A second parameter is related to the crystal axis orientation with respect to the incoming and scattered light directions. This leads to selection rules that are derived from group theory considerations.

In altogether, the RS process may be described as a peculiar optical response of a system of oscillators, which may be described by a general Lorentz function. Ultimately, the RS characterization of a crystal, whether bulk or thin film, rests on an analysis of lines in terms of their position, shape and intensity.

This may be illustrated by the study of the damage induced by ion implantation in GaAs seminsulating substrates (fig.10). The upper figure shows a typical Raman spectrum of GaAs consisting of the TO and LO modes. The lower figure shows the « red » shift of the predominant LO mode vs. its linewidth for different ion doses. These data are accounted for by a correlation model assuming that the phonon has a limited extension L in real space. The variable L is infinite for the « perfect » crystal where the damping of the Lorentzian is minimum. The damage reduces the value of L till a lower limit corresponding to the disappearing of the crystal order (amorphous state).

Hydrostatic pressures result in a stiffening of the crystal lattice that turns out in a high energy shift of the TO and LO modes or even into a crystal structure change. This is an example of why RS is of paramount interest in high pressure studies. But uniaxial or bidirectional strain effects are important too, in particular in the area of epitaxial growth. The lowering of the crystal symmetry under strain lifts the possible degeneracy of the phonon modes and thus alters the original symmetrical Lorentzian lineshape of the unperturbed material. The individual components in the distorted Raman line may be retrieved by a suitable numerical analysis of the data, thus enabling to derive the magnitude of the perturbation.

However there exists an additional possibility for the LO mode to be revealed in a RS spectrum. In a polar semiconductor including a plasma of free carriers, there is possibility for the longitudinal oscillations of the plasma to couple with the LO optical phonon mode when their respective frequencies become close enough. This induces a repulsive interaction between the density of charges of either mechanism, resulting in the occurrence of two LO-plasmon modes, L_+ and L_- . This situation is depicted on fig.11. At low carrier concentration, the lower branch L_- is of plasmon type, becoming progressively of TO phonon type. The L_+ branch is first of LO phonon type transforming into plasmon type at higher concentrations. The modelling depends on carrier properties, concentration and mobility. Fig.12 shows that optically and electrically derived parameters may be in quite good agreement.

A major difficulty in a characterization based on a lineshape analysis is often to confirm the true effect being involved. For the involvement of a plasmon effect instead of any other effect liable to cause a line broadening, one may choose to vary the temperature. Fig. 12 shows how the « anomalous » broadening of the LO mode in comparison of the TO mode in the upper curve (a) may be clearly ascribed to the underlying LO-plasmon component. Lowering the temperature mainly affects the plasmon properties; this shifts the plasmon-related line to higher energy with respect to the « pure » LO phonon line (see curve (b)). This is a nice confirmation that the initial « number crunching » was indeed justified!

機能性結晶の製造プロセスにおけるマルチスケール大規模数値計算

Multi-scale simulation on production process of functional crystals

九州大学 応用力学研究所
柿本浩一

Koichi KAKIMOTO

RIAM, Kyushu University, 6-1, Kasuga-Koen, Kasuga, 816-8580, Fukuoka

Abstract This paper aims to study mechanism of heat and mass transfer in silicon melt under electromagnetic Czochralski growth (EMCZ). The EMCZ method is a one of the candidate method to reduce density of voids in which a lot of vacancies are agglomerated. The experimental works revealed that heat and mass of oxygen impurity was enhanced in the EMCZ method, while the mechanism of such enhancement is not clarified. The object of the present work is to clarify the enhancement mechanism of heat and mass transfer.

1. はじめに

情報化社会を担うシリコン単結晶への要求は、年々厳しくなりさらなる高品質化が求められている。シリコン結晶の内部には、原子スケール欠陥である原子空孔が凝集して形成した空洞欠陥が、大きさと密度がそれぞれ約 100 nm と 10^5cm^{-3} 程度で存在している。この空洞欠陥を除去することが、超高密度の電子デバイスを実現させるためには必須である。

この空洞欠陥は固液界面付近において原子空孔の凝集により形成されているために、固液界面近傍の温度が高い領域での空孔濃度を精密に制御することが、問題解決には必要である。空孔濃度はほぼ平衡濃度であるために、空孔濃度そのものは温度によって決定される。したがって、空洞欠陥の除去には、結晶育成中の結晶内の温度分布、特に子液界面近傍の温度分布を精密に制御する必要がある。

一般に凝固問題を考える場合、融液の対流と固液界面形状は強くリンクしているために、固液界面形状を制御するためには融液の対流を制御する必要がある。

今までにも融液対流の制御に関する報告は多数見られるが、主に強力な静磁場を印加する方法が採用されてきている。しかし、この方法のみでは融液対流の変化の領域は限られており、大きな固液界面形状の変化をもたらすにはいたらなかったのが現状である。これは、従来は主に融液対流を抑制する方向に対流を制御する方策がとられてきたが、最近、渡辺ら^①により静磁場と電流印加の効果を同時に利用することにより、電磁力による制御された融液対流を実現することが可能となってきている。これは、従来の融液対流の抑制により対流を制御しよとするものではなく、

意図的に融液を攪拌することにより、従来では達成できなかった固液界面形状を実現することが特徴である。これにより、空洞欠陥形成の確率を低く抑えることに成功している。

本研究の目的は、数値計算により EMCZ 法の特徴である熱と不純物の輸送が促進されるメカニズムについて明らかにすることである。特に、温度、速場、電場、不純物である酸素の各分布についての特徴を明らかにし、特に数種類の電極は位置の場合を考慮に入れ、EMCZ法の特徴を明らかにする。さらに、分子動力学法を用いて原子レベルの欠陥の拡散係数を推定し、ナノスケールの欠陥発生抑制の例を述べる。

2. 数値モデル

本研究では、有限体積法を用いて3次元非定常の計算を行い、EMCZの条件下におけるシリコン融液対流現象の3次元構造を明らかにした。図1は3つの異なるEMCZの配置を示す。ここでは、印加した磁場は一様な垂直磁場とした。(a) (b) (c)は、それぞれ電極配置が異なり、(a)の場合は電極から電流を注入し融液中を通過して結晶へながれる。したがって、電極・融液界面と固液界面では電流密度が異なることとなり、非対称はローレンツ力の分布が期待できる。

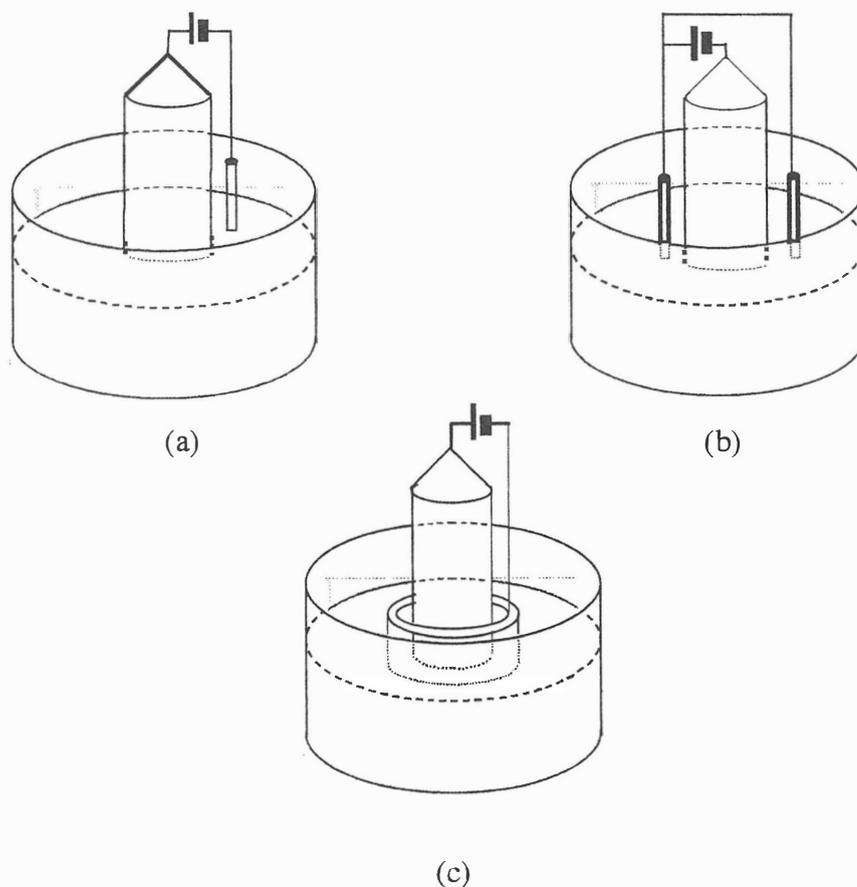


Fig.1 Schematic diagrams of EMCZ. (a) asymmetric electrode, (b) symmetric electrodes, (c)

cylindrical electrode.

(b) の場合は、2回対称に電極を配置した構成であり、結晶には電流が流れず2本の電極に逆方向に等量の電流が流れることとなり、この場合も(a)の場合と同様非対称なローレンツ力の分布が期待できる。(c)は、電極が結晶の周囲に対象に配置され、結晶中を流れてきた電流は等方的に電流が流れ、対称性のよいローレンツ力の分布が期待できる。

3. 流動解析結果

図2と図3の(a)(b)(c)はそれぞれ融液表面近傍の速度分布と温度分布を図1の(a)(b)(c)の場合について計算した結果を示す。(a)の場合は、電極近傍で時計回りの大きな渦が生じていることがわかる。これは電極近傍に電流密度が大きな領域が形成されるために、磁場との結合によるローレンツ力が大きくなったためである。また、電極近傍の渦に加えて、反時計回りの渦も回転軸が坩堝中央部からずれた位置に形成されていることがわかる。このために、坩堝から結晶への流れが形成されていることがわかる。

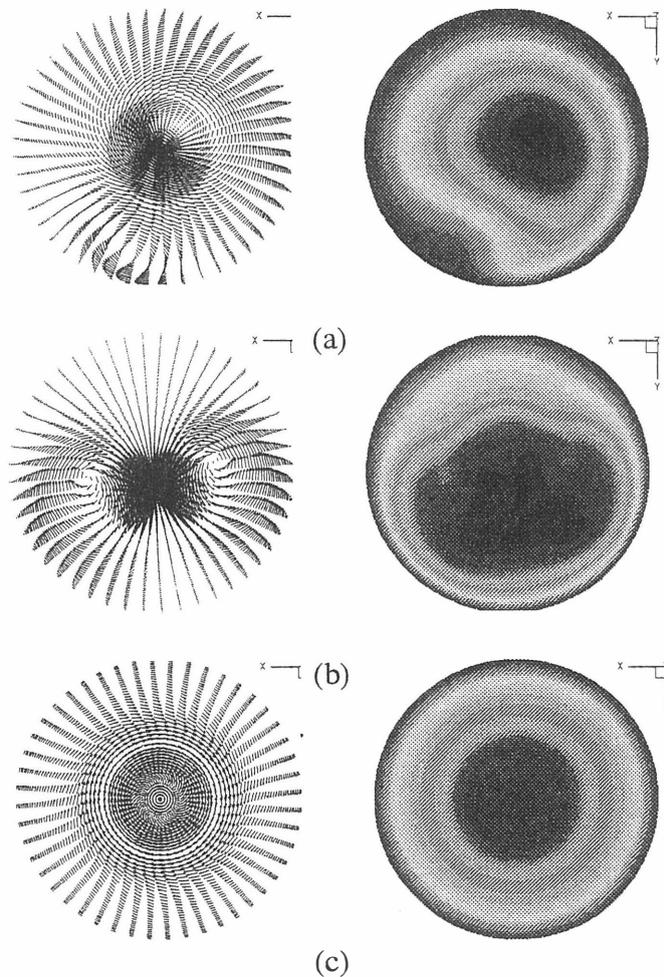


Fig. 2 Velocity and temperature profiles at the top of the melt of EMCZ. (a) asymmetric

electrode, (b) symmetric electrodes, (c) cylindrical electrode.

一方、(b) の場合は2つの電極の周囲に回転方向が異なる渦が形成され手いることがわかる。これは電流の流れる方向がお互いに異なるために、ローレンツ力の方向が逆になったためである。(c) の場合は、電流が軸対称的に流れるためにローレンツ力の分布も軸対称となり、結果として周方向の流れも軸対称流となることがわかる。

4. 分子動力学法によるナノスケール欠陥形成解析

分子動力学法を用いて代表的な半導体であるシリコン中の欠陥の輸送現象に関する検討を行った。本研究では、等温等圧アルゴリズムの中で等方的なスキームであるアンデルセン法と、異方的スキームであるパリーネロ・ラーマン法の両方を用いた。

図3は、空孔と格子間原子欠陥の拡散係数の推定値である。この係数を用いて、空孔と格子間原子欠陥の生成消滅を含む拡散方程式を解くことにより、半導体中に存在するナノスケール欠陥の分布を定量的に予想することが可能となった。

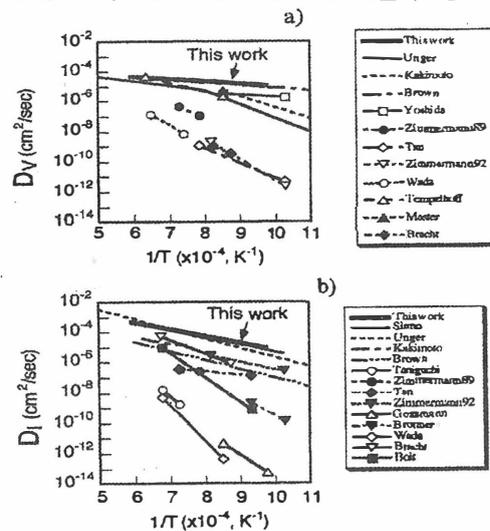


図 空孔 a) と格子間シリコン b) の拡散係数。

Fig. 3 Calculated diffusion constants of vacancy (a) and interstitial.(b).

5. 結論

EMCZ結晶成長における電極の非対称性による熱と物質の輸送の促進効果を明らかにした。さらに、原子レベルの数値計算を併用し、欠陥形成予測を行った。

参考文献

(1)M. Watanabe et al., Jpn. J. Appl. Phys, **38** (1999), L10.

第 1 原理計算による空孔化合物半導体の理論的研究

Theoretical Study of Vacancy Compounds by using the first principles pseudopotential method

横河電機 R & Dセンター フォトニクスデバイス PJT センター

石川真人

Photonics Device Project Dept, Corporate R&D Center, Yokogawa Electric Corporation

Masato Ishikawa

Abstract Due to misvalency between III and VI atoms, III_2VI_3 and $\text{II}_1\text{III}_2\text{VI}_4$ compounds often have vacancies at cation site in the zincblende structure and show a variety of crystal polymorphism depending on the positions of vacancies and the cation-anion atom combination. We clarified such origins of crystal polymorphism theoretically, by using the first principles pseudopotential method.

1. はじめに

半導体の原子空孔欠陥は従来その機能を劣化させるものとして嫌われ、欠陥を排除することに多大な研究がなされてきた。ところが近年になって負の特性考えられてきた空孔が大量に存在すると空孔は直線、平面、ドットに配列しナノ構造を自然形成することが実験的研究から明らかになってきた。本研究で取り扱う III-VI 族半導体は体積の 1/6 が原子空孔であるという特徴をもつ系であり、空孔を内包した結晶構造であることがら、空孔化合物半導体と呼ばれている。この系の特徴として、ナノ構造を反映した低次元電子系、光学異方性が実現され、光、ナノデバイスの応用が期待される。しかしこの系においてはまだ不明な点が多く、実験結果から空孔化合物半導体の全体像を理解するのは困難である。そこで第一原理計算を用いて、空孔化合物の全体像について理論的なアプローチを行った。

2. 空孔化合物半導体とは

化合物半導体のカチオンとアニオンの組成はゾンマーフェルトルールに従い、構成する原子平均電荷数は 4 で定義される。例えば IV 族をカチオンとアニオンに分割すれば III-V 族, II-VI 族になり、さらに II 族のカチオンを I 族と III 族に分割すると I-III-VI₂ 族になる。ここで II-VI 族の II 族を 0 族と III 族に分割すると 0-III₂-VI₃ 族となりルールを満たす。同様に I-III-VI₂ 族の I 族を 0 族と I 族に分割すると 0-I I₁-I I I₂-V I₄ となる。すなわち空孔を 0 族の原子のように捉えることにより III-VI 族、I I-III-VI 族はゾンマーフェルトルールに従う。以上から空孔を 0 族の原子として取り扱う半導体を空孔化合物半導体と定義する。また III-VI 族は III₂VI₃ 族空孔化合物半導体、I I-III-VI 族は II₁III₂VI₄ 族空孔化合物半導体として説明する。[1]

3. III₂VI₃ 空孔化合物半導体

3-1. 秩序空孔相

秩序空孔相を示す Ga₂Se₃ の結晶構造はジンクブレンド構造のカチオンサイトの 1/3 が空孔を占める。この空孔は規則的に 1 次元に配置するが、その配置の仕方は結晶の作製方法によって異なる。MBE 法では空孔が直線に配置する Orthorhombic 型、ブリッジマン法では空孔がジグザグに配置する Monoclinic 型となる。電気的性質は共に半導体を示し、特に Orthorhombic 型では光学異方性を示す。

Orthorhombic 型で観られる光学異方性のメカニズムを解明するため、バンド構造、光学吸収について数値計算による解析を行った。バンド構造から電子状態は半導体であり、価電子帯の最上端のバンドに注目すると [110] 方向のみに分散が観られ 1 次元バンド構造を示す。Γ 点の電荷密度を観ると空孔周りの 2 配位 Se のダングリングボンドに電荷が集中し [110] 方向へ直線に配置する。光学吸収はバンド構造の性質を受け、実験結果と同じ [110] 方向で光学異方性を示すことを確認した。通常、価電子帯のバンドは sp 混成であるが、空孔の存在により空孔周りの 2 配位 Se にあるダングリングボンドのエネルギー順位が上昇して価電子帯の最上端に現れる。ここで Orthorhombic 型はダングリングボンドの配置が直線であるため、1 次元のバンド構造を起源とする光学異方性を示す。

ナノデバイスへの応用として Orthorhombic 型で P ドープが可能になれば、量子細線の可能性が期待できる。そこで V 族原子による p ドープの可能性について検討を行った。ドープした原子のサイト依存性を観るため、各サイトにドープした場合で系のエネルギー比較を行ったところ、Se サイトのドープが安定であり、p ドープが可能であることが分かった。また V 族原子を As、P、Sb の 3 種類で系のエネルギー比較を行った所、P (リン) が安定であることが分かった。ただし計算ではリン原子同士で凝集する効果を取り入れていないため、実験に移行する場合には再度 As 等の原子と比較する必要がある。バンド構造は 1 次元方向に分散を示し、量子細線への応用が可能であることが示せた。[2]

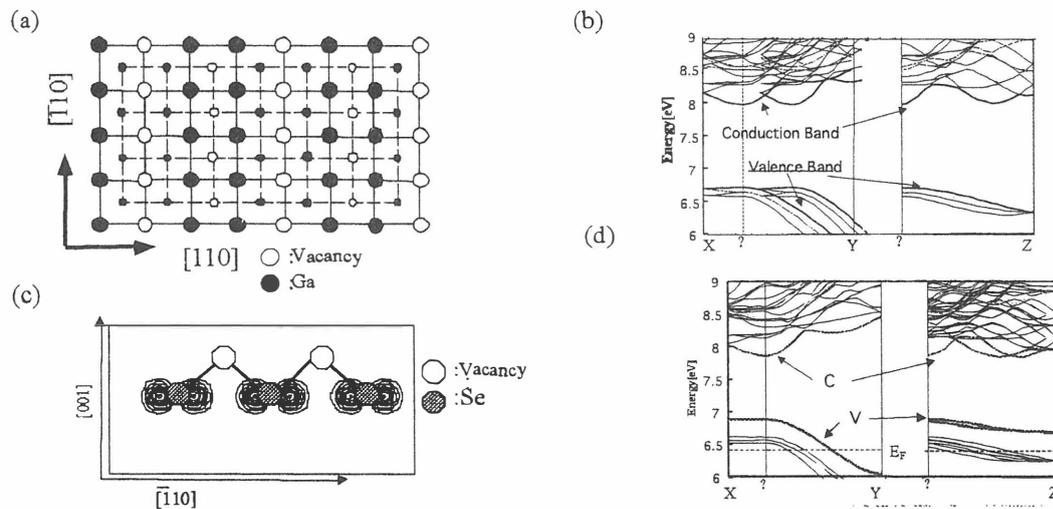


Fig.1 Crystal Structure and Electric structure of Orthorhombic Ga₂Se₃: (a) Schematic(001)-plane views of crystal structure and vacancy ordering, (b) Calculated band structure, (c) Charge density plots of the highest valence band state at Γ. (d) Calculated band structure of P-doped Ga₂Se₃.

3-2. 層状構造

In_2Se_3 の結晶構造は In サイトの 1/3 が空孔の層状構造を示し、空孔が 2 次元に配置するため「空孔面」を形成する。電気的性質は半導体であり、光学異方性を示す。原子配置はジンクブレンド、ウルツァイトを基本とするが、すべて 4 配位とすると、空孔面周りでは 1 配位の Se と 3 つのダングリングボンドが存在することになる。しかしダングリングボンドが集中すれば価電子帯のエネルギーが上昇するため、電子状態が半導体を示すか疑問が残る。そこで空孔面側の In を 6 配位にし、空孔面に接するダングリングボンドを 1 つになる 4 配位+6 配位モデルを提案した。原子配置は「空孔面-Se=In-Se-In-Se」 (=6 配位、-4 配位) となる。

計算結果からバンド構造は半導体を示す。また価電子帯最上端バンドでの Γ 点の電荷密度では、電荷が空孔面に垂直に向いているダングリングボンドに集中することが分かる。光学吸収は空孔面の垂直方向に光学異方性を確認し、実験結果と一致する。以上から 4 配位+6 配位モデルが層状構造の結晶構造であることが分かった。[3]

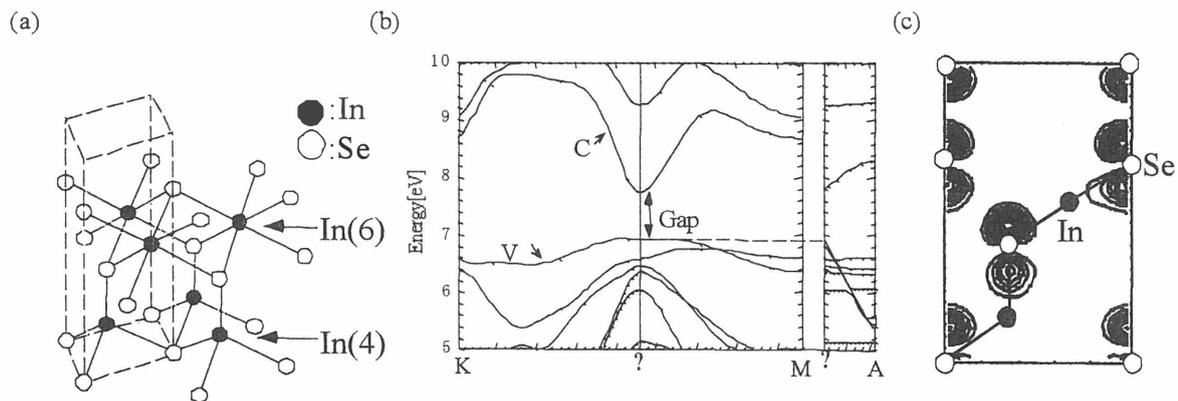


Fig2. Crystal Structure and Electric structure of In_2Se_3 : (a) Schematic views of Layer structure of tetra-octahedral configuration. The basic structure is the zincblende, (b) Calculated band structure, (c) Charge density plots of the highest valence band state at Γ .

3-3. 電気陰性度差と結晶構造の比較

構成する原子種が In と Se では 4 配位と 6 配位の原子配置が混在する層状構造であり、Ga と Se では全て 4 配位の秩序空孔相であるように、空孔化合物半導体の結晶構造は構成原子種によって異なる。そこで構成原子種の III 族と VI 族の電気陰性度差と結晶構造の安定性の比較を行った。

電気陰性度差は、その値が高くなるにつれ共有結合 (4 配位) からイオン結合 (6 配位) へ近くなることを意味する。結晶構造の安定性は III-VI 族それぞれの原子種で秩序空孔相と層状構造で系のエネルギーを求めて比較を行った。その結果、電気陰

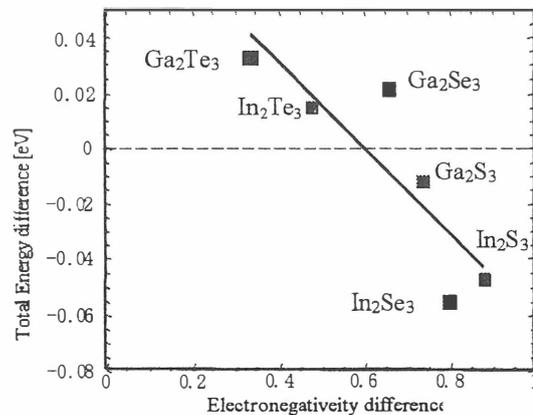


Fig3. Calculated total energy of III-VI layered phase (Negative) relative to that of ordered-vacancy phase (Positive) as a function of the electronegativity difference between cation and anion atoms.

性度差が高くなると結晶構造は秩序空孔相よりも層状構造が安定であることが分かった。すなわち結晶構造は電気陰性度差で分類が可能であり、 Ga_2Te_3 や Ga_2Se_3 のように電気陰性度が低いものは共有性（4配位）が強い結晶構造を示し、 In_2S_3 では6配位が結晶構造の25%、さらに In_2S_3 では6配位が75%である欠陥スピネル構造を示す。[3]

3-4. メゾスコピック相

Ga_2Te_3 や Ga_2Se_3 のように共有性が強い原子種で構成されるこの構造は、空孔の無い4配位の構造（バルク領域）が体積の大部分を占め、空孔面によって500以上の原子に分割される。この構造は規則的に空孔面で分割される Ga_2Te_3 とランダムに分割される Ga_2Se_3 の2種類があり、電気的性質は共に半導体を示す。これらは量子ドットを自己形成する構造である。これらの結晶構造の単位胞は大型であるため、全体像-空孔面周辺や空孔の無いバルク領域の原子配置-を正確に把握することは困難である。しかし液相ではバルク領域で $\text{II}_1\text{I}_2\text{VI}_3$ の構造を示す報告があることから、バルク領域の結晶構造としてアニオンサイトに III 族 (Ga) を挿入した $\text{II}_1\text{I}_2\text{VI}_3$ 構造を提案し、その妥当性について検討を行った。

バンド構造の結果から Ga_2Te と Ga_2Se はともに半導体を示す。さらに $\text{II}_1\text{I}_2\text{VI}_3$ 構造と電気陰性度の関係を観るため、他の III-VI 族の原子種でのバンドギャップ値と電気陰性度差で比較を行った。その結果、 Ga_2Te と Ga_2Se のみがバンドギャップ値が正になり、電気陰性度差との相関を示すことができた。この結果はメゾスコピック相全体の電子状態について説明することはできないが、バルク状態を知る手がかりとなる。[4]

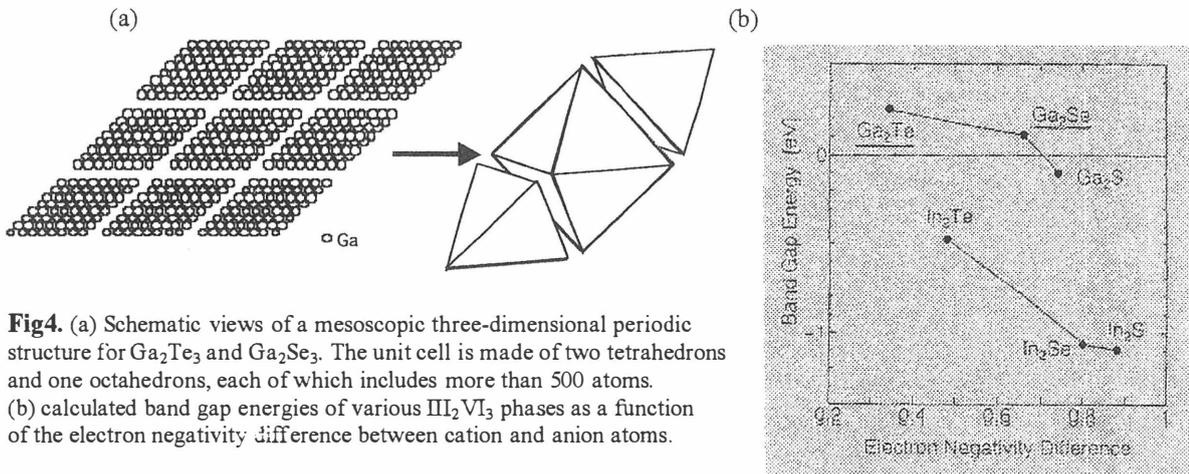


Fig4. (a) Schematic views of a mesoscopic three-dimensional periodic structure for Ga_2Te_3 and Ga_2Se_3 . The unit cell is made of two tetrahedrons and one octahedrons, each of which includes more than 500 atoms. (b) calculated band gap energies of various III_2VI_3 phases as a function of the electron negativity difference between cation and anion atoms.

4. $\text{II}_1\text{III}_2\text{VI}_4$ 族空孔化合物半導体

$\text{II}_1\text{III}_2\text{VI}_4$ 族空孔化合物半導体の CdGa_2Se_4 は作製方法の違いから Defectstannite と Defect chalcopyrite の2種類の結晶構造をとる。これら2種類の結晶構造でバンド構造の解析を行い、結晶構造とバンド構造の関係を調べた。

バンド構造を比較すると Defect chalcopyrite 構造のバンドギャップ値が Defect stannite 構造よりも広い。Γ点での電荷密度を観ると、伝導体最下端のバンドでは両構造で空孔周りの Se のダングリングボンドに電荷が集中している。 III_2VI_3 族では価電子帯の最上端であったが $\text{II}_1\text{III}_2\text{VI}_4$ では伝導体に移行する。価電子帯最上端のバンドを観ると共に、Ga と Se

周りに電荷が局在するが、Cd周りには電荷は集中しない。そこで各結晶構造でカチオンのGaの配置について比較を行うと Defect chalcopyrite ではGaは1次元に配置し、Defect stannite では2次元に配置する。これらの結果から $\text{II}_1\text{III}_2\text{VI}_4$ 族のバンド構造はカチオン原子のGaの配置によって決まる。これはGaの配置のネットワークが2次元から1次元へ自由度が狭まるにつれバンドギャップが広がる低次元性の特徴を示す。[5]

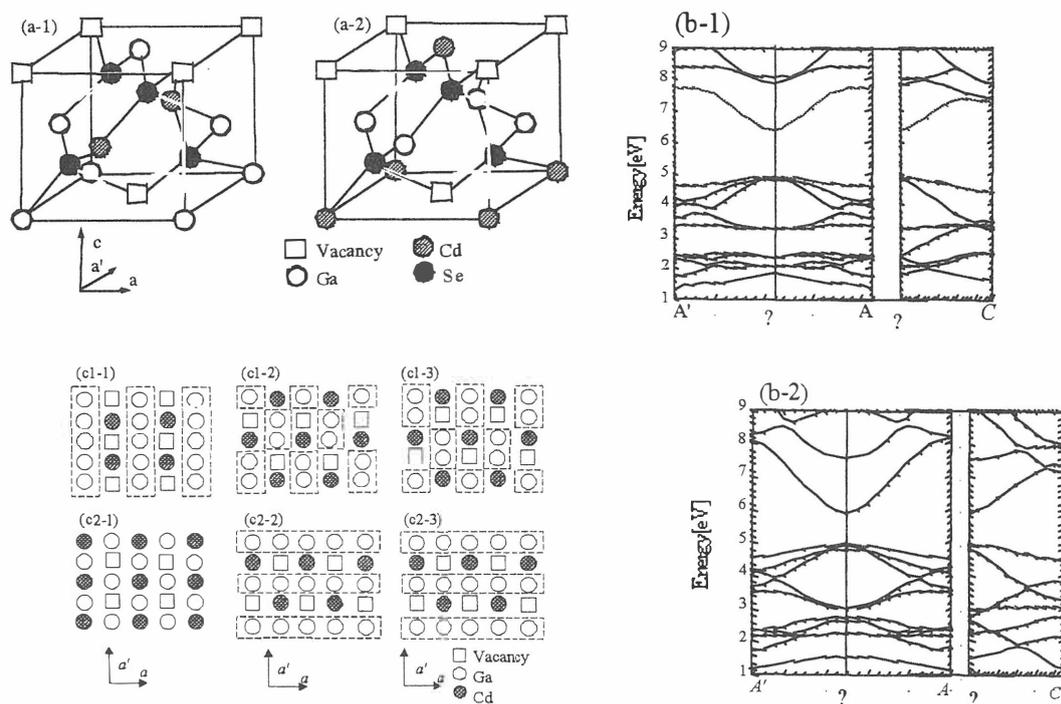


Fig5. (a) Schematic picture of CdGa_2Se_4 : (a-1)defect stannite,(a-2)defect chalcopyrite, (b) Calculated band structure:(b-1)defect stannite, (b-2)defect chalcopyrite, (c) Schematic picture of cation atom arrangement viewed from three different directions, a and a' and c : (c1)defect stannite, (c2)defect chalcopyrite.

5. まとめ

空孔化合物半導体の全体像を理解するために第 1 原理計算によって電子状態を中心に解析を行った。その結果、結晶構造はイオン性（電気陰性度差）によって、アニオンの配位数が 4 配位（共有結合）から 6 配位（イオン結合）へ変化する。そのため空孔の配置が変化し、結晶構造は多形を示す。また、電子状態は空孔周りのダングリングボンド、カチオン原子の配置によって低次元性を実現する。これは自然が創る究極のナノ構造であり、光・ナノデバイスへの応用が期待できる。

References

- [1] H.G.Grimm and A.Sommerfeld, Z.Phys.**36** (1926) 36.

- [2] M.Ishikawa and T.Nakayama, Phys.stat.sol. (b) **229** (2002) No1,301.
- [3] M.Ishikawa and T.Nakayama, Jpn.J.Appl.Phys.**36** (1997)L1576.
- [4] M.Ishikawa and T.Nakayama, J.Phys.Low Dimensional Struct **11/12**(1997)95.
- [5] M.Ishikawa and T.Nakayama, J.Crystal.Growth.**214/215** (2000)452.

Zinc-blende 型クロムカルコゲナイドの強磁性発生の理論的予言

Theoretical Prediction for the Ferromagnetism of Zinc-blende-type Chromium Chalcogenides

岡山理大 理学部 応用物理学科
望月和子

Department of Applied Physics, Faculty of Science
Okayama University of Science
Kazuko Motizuki

Abstract Possibility of ferromagnetism of the hypothetical Zinc-blende-type CrX (X=Te, Se, S) is studied by the first principle band calculation using the LAPW method for the non-magnetic (NM), ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AF) states. The ferromagnetic bands of CrTe and CrSe show the half-metallic behavior and CrS the metallic behavior. The FM state is most stable in CrTe, CrSe and $Zn_{1-x}Cr_xTe$, but in CrS the AF state is most stable.

1. はじめに

III-V 族稀薄磁性半導体 (In, Mn) As, (Ga, Mn) As は carrier のホールを媒介とする Mn スピン間の交換相互作用によって強磁性を示すことが宗像¹⁾、大野²⁾、により見出されて以来、スピントロニクスの関点から多くの人々の注目をあびている。理論的には FLAPW 法や、KKR-CPA 法によるバンド計算がなされ³⁾、⁴⁾、全エネルギーの比較から強磁性状態が安定であることがしめされている。バンド計算の結果では強磁性バンドは half-metallic で強磁性発生の機構は二重交換相互作用によるものと考えられている。As サイトには Mn のモーメントと逆向きのモーメントが誘起されていて As の p と Mn の d の相互作用は反強磁性的である。さらに、白井は (Ga, Cr) As のバンド計算をおこない強磁性が安定であることを示した⁵⁾。秋永は MB 法でこれらの試料をつくり磁化のヒステリシス曲線を観測して、室温で強磁性を示すことを報告している⁵⁾。II-VI 族稀薄磁性半導体については安藤ら⁶⁾による MCD の測定、我々のグループによるバンド計算があり⁷⁾、強磁性の可能性が調べられている。

2. 計算の手法

バンド計算はセルフコンシステントフルポテンシャル LAPW 法を用いておこない、交換相関項に対しては局所密度近似法を用いた。用いたプログラムコードは TSPACE 関西 9 2 である。LAPW の基底関数は、マッフインテン球内では $l = 7$ までの球面調和関数の項で展開し、球外では平面波であらわす。

3. 計算結果および考察

CrX (X=Te, Se, S) および $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ($x = 0.5, 0.25$) について NM, FM, AF 状態のバンド計算を行った。CrX (X=Te, Se, S) については反強磁性状態のバンド計算も行った。エネルギー分散曲線、状態密度を求め、さらに全エネルギーを格子定数の関数として計算することによりエネルギーの極小値を与える格子定数の平衡値 a_0 をさだめた。NM, FM, AF 状態の全エネルギーの比較から各物質の最も安定な磁性状態を調べた。

1) Zn-blende 型 CrTe, CrSe, CrS

第 1 図に NM 状態のバンドの状態密度を示す。格子定数の平衡値に対して求めたものである。 -0.2Ryd と 0.5Ryd の領域が X の p 軌道と Cr の d 軌道からつくられる p-d 混成バンドで、これは主に 3 つの部分からできている。即ち X の p 成分を主とする結合バンド、高エネルギー領域の Cr の d 成分を主とする反結合バンド、中間領域の殆んど Cr の d 成分からなる非結合バンドである。フェルミレベルは非結合バンドに位置し、CrTe, CrSe では状態密度のピーク位置にあって大きな状態密度をもつが、CrS ではフェルミレベルは状態密度のくぼみに位置している。このことは CrTe と CrSe は強磁性になりやすく、CrS は反強磁性になりやすいことを示唆している。

強磁性バンドの状態密度を第 2 図に示す。Majority スピンバンドと minority スピンバンドは交換分裂を示す。CrTe と CrSe はいずれも half-metallic, CrS は metallic である。磁気モーメントは CrTe, CrSe では half-metallic であるため $4\mu_B$ 、CrS は metallic であるため $1.1\mu_B$ である。さらに、Te, Se, S サイトに小さな磁気モーメントが Cr のモーメントと逆向きに誘起されていて p-d 交換相互作用は反強磁性的である。誘起モーメントの絶対値は Te, Se, S の順に減少している (図 4)。反強磁性状態 (c 面内では Cr のモーメントは平行で隣りあう c 面内では反平行) のバンド計算もおこなった。

格子定数の関数として NM, FM, AF のバンドを計算し、全エネルギーを格子定数の関数として求めた結果からきめた格子定数の平衡値は CrTe, CrSe, CrS の順に小さくなっている (図 5)。NM, FM, AF の全エネルギーの比較を図 3 に示す。CrTe では FM のエネルギーが最低で強磁性の実現が期待される。CrSe では FM と AF のエネルギー差は小さいが FM

のほうがエネルギーが低く強磁性が期待される。CrSではAF状態が最低エネルギーをもつ。これらの結果は非磁性状態のバンド計算の結果から示唆されたものと矛盾しない。

2) $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ($x=0.5, 0.25$)

CrはZnTeのZnの位置を占めるとし、 $x=0.5$ の場合に対してはZnTe構造でc軸方向の隣り合うZnの面が交互にZnとCrで占められた構造を、 $x=0.25$ の場合に対してはTeによって正四面体的に囲まれたZnの1つがCrで置きかえられた超構造を仮定した。NMとFM状態のバンドを計算した。F状態の状態密度はhalf-metallicである。Teサイトに誘起されたモーメントはCrのモーメントと反平行、Znサイトに誘起されたモーメントはCrのモーメントと平行である。いずれの物質も全エネルギーを比較した結果は強磁性状態が安定であることを示している。

4. 結論

バンド計算の結果、Zn-blende型CrTe、CrSeおよび混晶系 $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ($x=0.5, 0.25$)は強磁性が、CrSは反強磁性が最も安定であることが示された。

参考文献

- 1) H. Munakata et. al., Phys. Rev. Lett., **63**, 1847 (1989)
- 2) H. Ohno et. al., Appl. Phys. Lett., **69**, 363 (1996)
- 3) M. Shirai et. al., J. Magn. Magn. Mater., **177-181**, 1383 (1998)
- 4) H. Akai, Phys. Rev. Lett., **81** 3002 (1998)
- 5) H. Akinaga, T. Manago and M. Shirai, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L1118 (2000)
- 6) K. Ando, A. Twadowski, Proc. of 23rd. ICPS, Berlin, (1996)
- 7) H. Shoren et. al., Physica E, **10** 242 (2001)

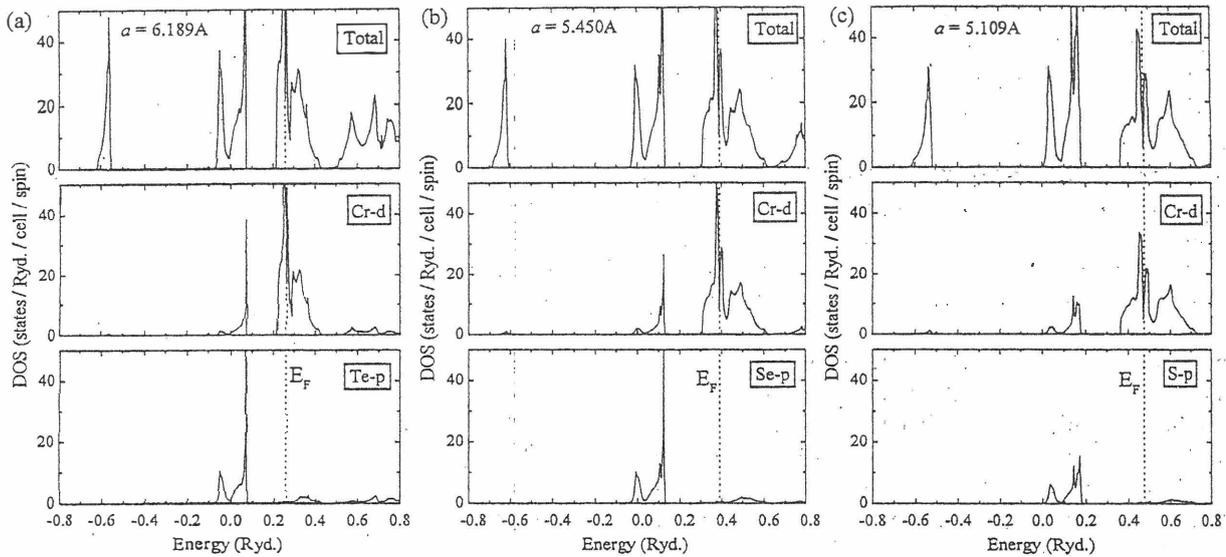


Fig. 1. Density of states of non-magnetic ZB type (a) CrTe, (b) CrSe and (c) CrS.

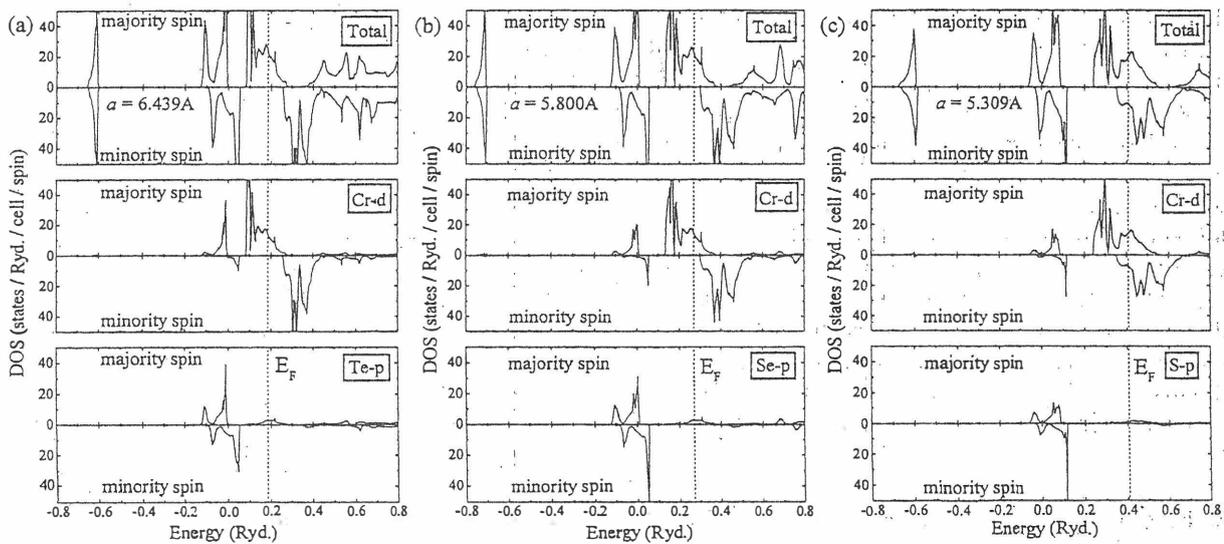


Fig. 2. Density of states of ferromagnetic ZB type (a) CrTe, (b) CrSe and (c) CrS.

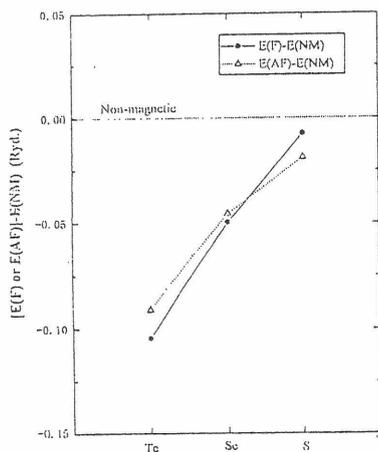


Fig. 3

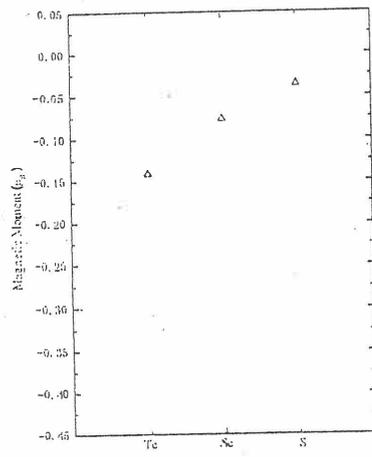
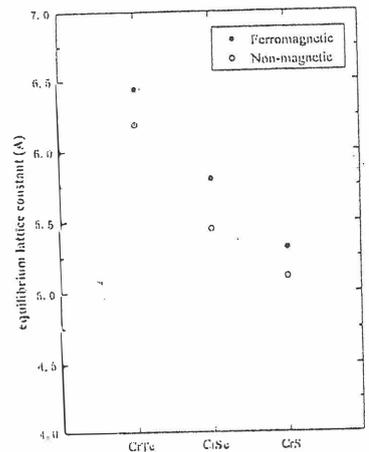


Fig. 4 Induced magnetic moment of X site



	CrTe	CrSe	CrS	Zn _{0.5} Cr _{0.5} Te	Zn _{0.5} Cr _{0.5} Se
• Ferromagnetic	6.189 Å	5.401 Å	5.209 Å	6.289 Å	6.289 Å
○ Non-magnetic	6.189 Å	5.450 Å	5.109 Å	6.189 Å	6.289 Å

	ZnTe	ZnSe	ZnS
•	6.089 Å	5.67 Å	5.11 Å
○	6.289 Å	5.73 Å	5.51 Å

(a.u. atomicity mag.)

Fig. 5

サブミリ波ESRによるLaCoO₃のCoスピン状態の同定

Identity of the Spin State in LaCoO₃ by Submillimeter-Wave ESR Measurements

大阪府立大学工学研究科、岡山大学理学部¹、東北大学金属材料研究所²

野口悟、川又修一、奥田喜一、野尻浩之¹、本河光博²、石田武和

S.Noguchi, S.Kawamata, K.Okuda, H.Nojiri¹, M.Motokawa² and T.Ishida

Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University

¹Faculty of Science, Okayama University

²Institute for Materials Research, Tohoku University

Abstract The state excited from the ground singlet of Co³⁺ in LaCoO₃ was investigated by submillimeter-wave ESR measurements. The frequency and angular dependence of the signals were successfully analyzed by an effective spin-Hamiltonian with uniaxial anisotropy. The results reveal that the first excited state is a triplet with a zero-field splitting of Co³⁺ in LaCoO₃.

1. はじめに

LaCoO₃ は、低温で非磁性絶縁体であるが、100K付近で常磁性に、また500K付近で金属に転移し、特異なスピン転移を示す系として古くから研究されている。Laの一部をSrで置き換えると強磁性金属に移行し、Mn酸化物と同様な巨大磁気抵抗を示す。また、異なるスピン状態のエネルギーレベルが接近しているため大きな状態密度をもち、熱起電力が大きい。このような特長から磁気抵抗素子、熱電素子等、電子材料として着目され、それに伴い最近、基礎物性研究もリバイバルしている。

基礎物性としてLaCoO₃のCo³⁺のスピン状態は特異である。即ち、100K以下で低スピン状態 (L S、 $S=0$, t_{2g}^6) になり、500K以上で高スピン状態 (H S、 $S=2$, $t_{2g}^4 e_g^2$) になると考えられているが、100Kから500Kのスピン状態はH Sもしくは中間スピン状態 (I S、 $S=1$, $t_{2g}^5 e_g^1$) 或いはそれらの混成状態などと諸説紛々でいずれかは決着していない。この問題に対し、我々はサブミリ波ESR測定により、L Sから熱的に励起された準位のスピン状態を調べた[1]。

2. 実験方法

LaCoO₃ 単結晶は赤外線加熱イメージ炉を用いてフローティングゾーン法で作製した。粉末X線回折により、単一相を確認し、ラウエカメラで方位を決定した。測定に用いた試料は厚さ1 mm直径2 mmの半円形で、単一ドメインである。サブミリ波ESR測定はパルス電磁石を用いて周波数1400GHz、最高磁場30T、温度4.2Kから70Kの範囲で行った。サブミリ波入射強度及び印加磁場は、測定試料の近くにおいた標準試料のDPPHからの信号によって常時モニターされる。

LaCoO₃ の結晶構造を図1に示す。ペロブスカイト立方晶が1 1 1方向に少し縮んだ菱面晶構造である。この方向が六方晶系のc軸、即ち、[001]軸に対応する。Coイオンはc軸の上下3つの酸素で囲まれている。周波数依存性測定においては磁場をc軸、c面及び立方晶軸方向に印加した。角度依存性は、周波数を429 GHzに固定して、(110)面内で10度おきに試料を回転して測定した。

3. 測定結果

図2に温度を変えて測定したESR吸収スペクトルの一例を挙げる。図2(a)に示すように、[001]方向では20K以上で f_1 、 f_2 と記した2つの大きな共鳴吸収が観測された。これらは、温度上昇とともにその強度及び吸収幅が増大するが、共鳴磁場は変わらない。また、30K以下で16T付近に観測される鋭い信号は温度上昇とともに急速に強度が減少するため、何らかの磁気不純物によるものと考えられる。即ち、ESR信号は帯磁率測定と異なり、不純物信号と本質的な信号とを明確に分離観測できることが特長である。このことから、基底状態は非磁性一重項状態であると結論できる。大きな吸収は励起状態による信号が温度によって誘起されたものと考えられる。一方、磁場を立方晶軸に印加した場合は図2(b)に示すように、 f_1, f_2 と記した大きな吸収と、その約半分の磁場付近に見られる f_0 と記したサテライト吸収が観測された。これらの共鳴吸収の温度依存性も[001]方向と同様で、温度上昇とともにその強度及び吸収幅が増大する。不純物信号についても同様である。

さて、共鳴吸収が励起状態によるものならば熱活性型の温度依存性を示すはずである。これを確認するため、吸収強度と吸収幅の対数を取り、横軸温度の逆数でプロットした結果を図3に示す。積分強度は50K以下で熱活性型に従うが50K以上で飽和する傾向を示す。これは大きなエネルギー吸収によりスピン格子緩和時間が長くなるためである。これに対し、吸収幅の2乗は30K以上で熱活性型に従う。これは、双極子ブ

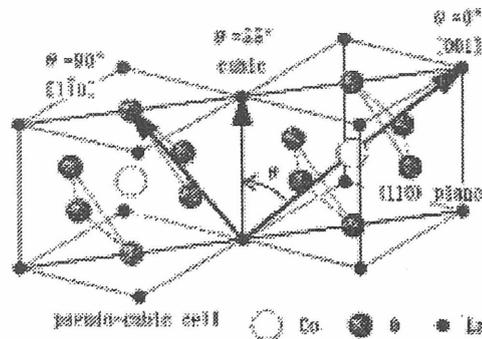


Fig.1. Crystal structure, local coordinates around Co³⁺, and notation of the angle θ between the field direction and [001] axis in the (110) plane of LaCoO₃.

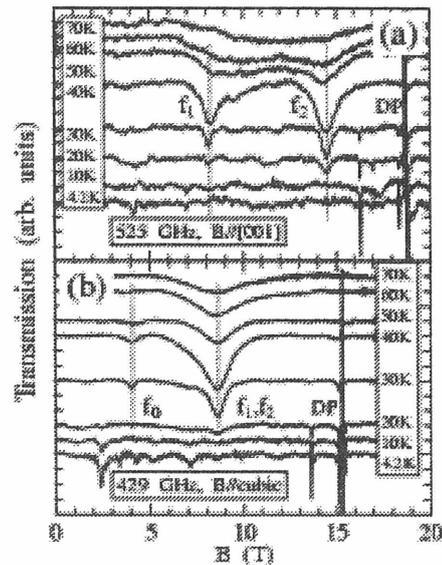


Fig.2. ESR spectra of LaCoO₃ at various temperatures between 4.2 and 70 K: (a) with a frequency of 525 GHz for $B \parallel [001]$, and (b) with a frequency of 429 GHz for $B \parallel \text{cubic}$. The sharp signals labeled DP are from DPPH.

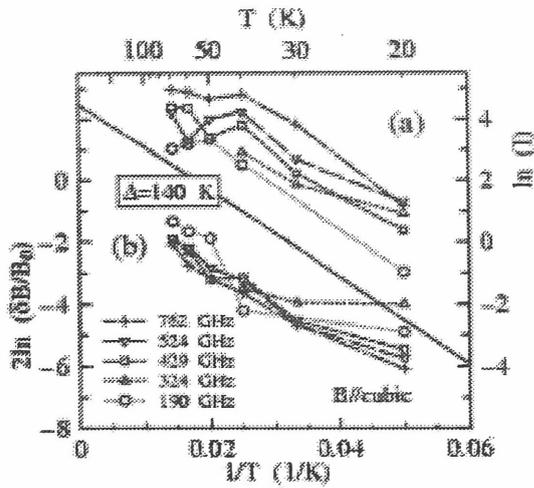


Fig.3. Temperature dependence of (a) the absorption intensity and (b) the resonance-width as logarithmically plotted against $1/T$ at several frequencies for $B//\text{cubic}$. The solid line corresponds to the activation energy $\Delta = 140$ K.

ロードニングに起因する吸収幅がスピンの濃度の平方根に比例することによる。これらの結果から、熱活性エネルギーはおおよそ 140 K と評価された。この値はこれまで帯磁率[2]、NMR測定[3] から求められた値にだいたい一致しており、妥当である。

次に、共鳴磁場の周波数依存性を図4、図5に示すような周波数-磁場ダイアグラムに整理した。先ず、図4からきれいな直線関係が読みとれる。このことは、[001]軸が主軸であることを意味する。この直線の傾きと切片から g 値、 $g=3.4$ とゼロ磁場分裂エネルギー、 $D=4.9\text{cm}^{-1}$ が求まった。他の軸は図5に示すように直線にはならないが、後で示す詳細な解析結果と非常によく一致する。

最後に、共鳴磁場の角度依存性を図6に示す。 f_1 及び f_2 はおおよそ $\sin^2\theta$ の角度依存性を示し、互いに対称的であるが、 f_0 はほとんど角度依存性を示さず、その共鳴磁場は f_1 と f_2 の平均値の約半分である。即ち、 f_0 は $\Delta M=2$ の選択則をもった弱い

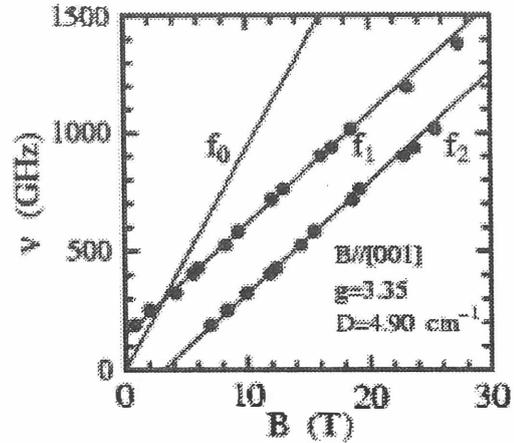


Fig.4. Frequency-field diagram for [001] of LaCoO_3 at 50 K. The solid lines represent calculated curves.

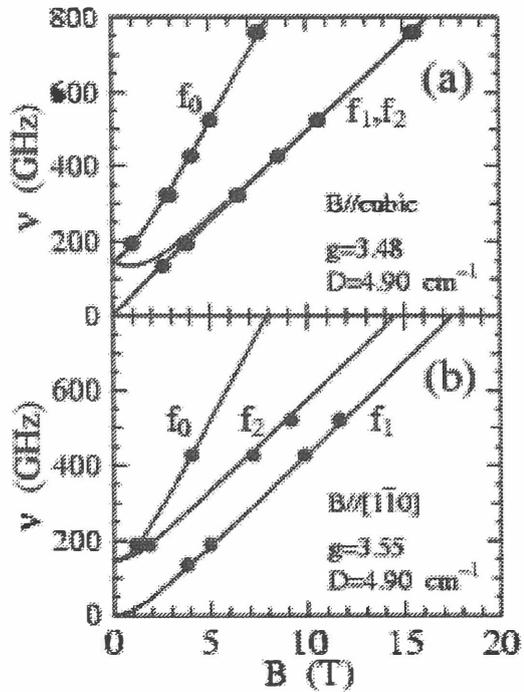


Fig.5. Frequency-field diagram of LaCoO_3 ; (a) for the "cubic" axis and (b) for [110]. The solid lines represent calculated curves.

許容遷移に起因した信号であることが判る。

これらの実験結果を、以下のような有効スピンハミルトニアンで解析した。

$$H = \mu_B S g H_0 + D \{ S_z^2 - S(S+1)/3 \}$$

ここで、 S と S_z は有効スピン $S=1$ のスピン行列である。 z は $[001]$ 方向である。 H_0 は外部磁場、 μ_B はボーア磁子である。 g は一軸異方性を仮定した g テンソルで (g_{\perp} , g_{\perp} , g_{\parallel}) で与えられ、 D はゼロ磁場分裂エネルギーである。この g_{\perp} , g_{\parallel} , D がフィッティングパラメータである。このハミルトニアンで実験データをベストフィットした結果が図4, 5, 6の実線であり、このとき、 $g_{\parallel} = 3.35$, $g_{\perp} = 3.55$, $D = 4.90 \text{ cm}^{-1}$ が得られた。

この結果を元に、 $[001]$ 方向のエネルギー準位を描いたのが図7である。これより、励起状態が3重項であることが判る。その g 値は以前に報告されているNMR測定[4]とも矛盾なく、また、低温で観測された60 T付近のメタ磁性転移もよく説明する。 g 値が2から大きくはずれていることは、スピンだけではなく、スピン軌道相互作用によるスピンと軌道の結合が重要であることを意味する。このときのスピン状態は $I S$ ではなく、 $H S$ を仮定しなければ定量的に説明できない。一方、 D 値については、定量的な議論はほとんどなく、その理論的な解析は今後に残された重要な課題である。

参考文献

- [1] S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri and M. Motokawa: Phys. Rev. B **66**, 094404 (2002).
- [2] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi and Y. Tokura: Phys. Rev. B **53**, R2926 (1996).
- [3] Y. Kobayashi, N. Fujiwara, S. Murata, K. Asai and H. Yasuoka: Phys. Rev. B **62**, 410 (2000).
- [4] M. Itoh, M. Sugahara, I. Natori and K. Motoya: J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 3967 (1995).

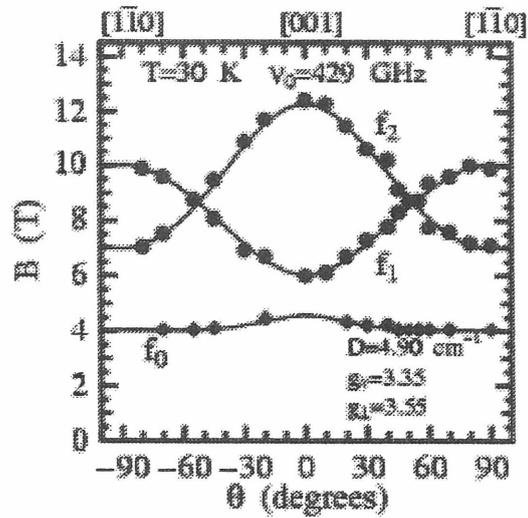


Fig.6. Angular dependence of the resonance-fields for 429 GHz at 30 K. The solid lines represent calculated curves.

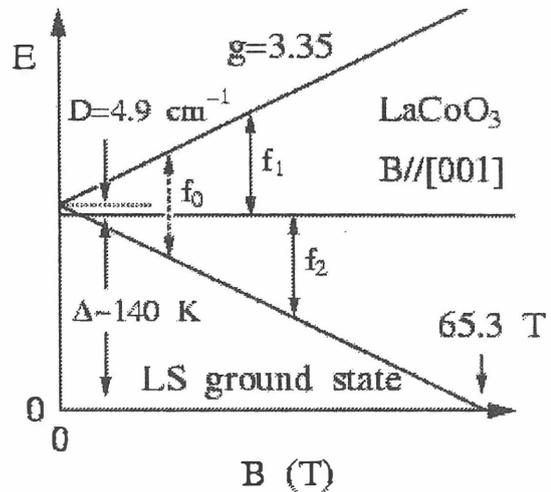


Fig.7. Energy level scheme of LaCoO_3 for $B//[001]$.

Extended Application of Light Figures to Optically Active Materials with Transversally Isotropic Dielectric Function: New Theoretical Approach and Comparison with Experimental Results on TeO₂

- (a) *Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University, Gakuen-cho 1-1, Sakai, Osaka 599-8531, Japan*
- (b) *Department of Physics, Nihon University, 3-25-40 Sakura-josui, Setagaya-ku, 156-8550 Tokyo, Japan*

Nazim Mamedov (a), Nobuyuki Yamamoto (a), and Takeo Takizawa (b)

Extended application of optic-axis light figures to optically active transparent materials with transversally isotropic linear dielectric function is considered. The parameter of anisotropy of this function is shown to be essential for the scale of the effect of optical activity on light figures. An algorithm for determination of all material-related optical parameters is proposed in the form covering both symmetries possible for optical activity in uniaxial materials. Comparison with experimental results on a thick 1420 μm -plate of TeO₂ shows that, in full agreement with the performed theoretical analysis, the shrinking of the low interference order curves into zero-size isochromates is observed at multiples of π for rotation angle. Using above-mentioned algorithm, transversal component of the gyration pseudo-tensor of TeO₂ has been recently obtained for the first time.

1. Introduction

Light figures have recently been applied for determination of the group-to-phase velocity ratio of light in an anisotropic medium.¹⁾ The new analytical developments and preliminary experimental results¹⁾ have then been verified by a work²⁾ concerning with the well-known uniaxial material, CaCO₃.

At the time light figures have also been applied for optical characterization of the ferroelectric incommensurate (I) phase transitions³⁾ with spontaneous formation of an I-structure whose correlation length is of the order of tens of nanometers. Influence of the space dispersion effects related with this correlation length has then been found to give a very large optical anisotropy of the refraction indices, such as $\sim 10^{-3}$ in the order of magnitude versus $\sim 10^{-6}$ in the periodic structures with usual inter-atomic distances.⁴⁾

For the first order space dispersion effects, such as optical activity, light figures are able to sense excitingly small variations of refraction indices, such as 10^{-6} . This fact has already received a comprehensive, theoretical and experimental verification in a very

recent work⁵⁾ concerning with absolute and relative light figure methods.

Optical activity, which is impossible in the center-symmetrical materials, nevertheless, becomes possible in I-structures even if the center of symmetry is one of their average symmetry elements.⁶⁾ Light figures become then very important for differentiation of various space dispersion effects developing in the I-structure.

The wide use of new extended applications of light figures for can be foreseen for ternary and multinary compounds in the nearest future. One of such applications, related with full determination of the optical parameters of the anisotropic, optically active materials, is described in the present work. A comparison with experimental results on TeO₂ is also given.

2. Analytical Approach

Analytical approach to light figures of optically active materials has been developed just recently⁵⁾. Until then, any analytical approach allowing for treatment of the data from light figures of optically active materials was lacking.⁶⁾ Within the frames of the developed approach, the effect of optical activity on light figures is mainly governed by the ratio

$$\frac{\gamma_G}{\gamma} = 1 + 2 \frac{|G_{\parallel}|}{\gamma} \quad (1)$$

where G_{\parallel} is longitudinal component of the gyration pseudo-tensor. Parameter γ , or parameter of anisotropy of dielectric function, entering (1) equals

$$\gamma = \left| \frac{\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp} \varepsilon_{\parallel}} \right| \quad (2)$$

ε_{\perp} and ε_{\parallel} are transversal and longitudinal components of the dielectric function tensor ε , respectively. Parameter γ_G entering the general condition of interference⁵⁾ is parameter γ modified by the gyration. As seen from (1), the effect of gyration on light figures is stronger the larger is the gyration, and the smaller is the anisotropy of dielectric function.

3. Algorithm for Determination of All Material Related Parameters

An algorithm allowing determination of all material related parameters of optically active materials with transversally isotropic dielectric function is developed using reported generalized approach.⁵⁾ Comments on the solution for G_{\perp} of TeO₂ can be given with the aid of Fig.1.

Using new variable η

$$\eta = 1 \pm \frac{1}{2} \gamma \varepsilon \sin^2 \theta \quad (3)$$

where θ is interference angle in the presence of gyration and $\varepsilon = \varepsilon_{\perp}$, and plotting the first and second terms in the brackets of following relation⁵⁾

$$G_{\perp} = \left(G - G_{\parallel} \frac{\gamma \varepsilon + 2|\eta - 1|}{\gamma \varepsilon} \right) \frac{\gamma \varepsilon}{2|\eta - 1|} \quad (4)$$

one can easily find all possible solutions for G_{\perp} . Parameter G entering (4) is found as

$$G = \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{g^2 - |\eta - 1|^2} \quad (5)$$

where g is determined from experiment. For TeO_2 the lower sign in relation (3) should be chosen.

For all η between $1 - \gamma \varepsilon / 2$ (or $\theta = \pi/2$) and η_{\min} solutions for G are imaginary, as predetermined by relation (5). For η lying between η_{\max} and 1 solutions for G are real, but G_{\perp} is with the same sign as and larger than G_{\parallel} . This is in conflict with experimental data according to which G of TeO_2 is decreasing rather than increasing with increasing incident angle.

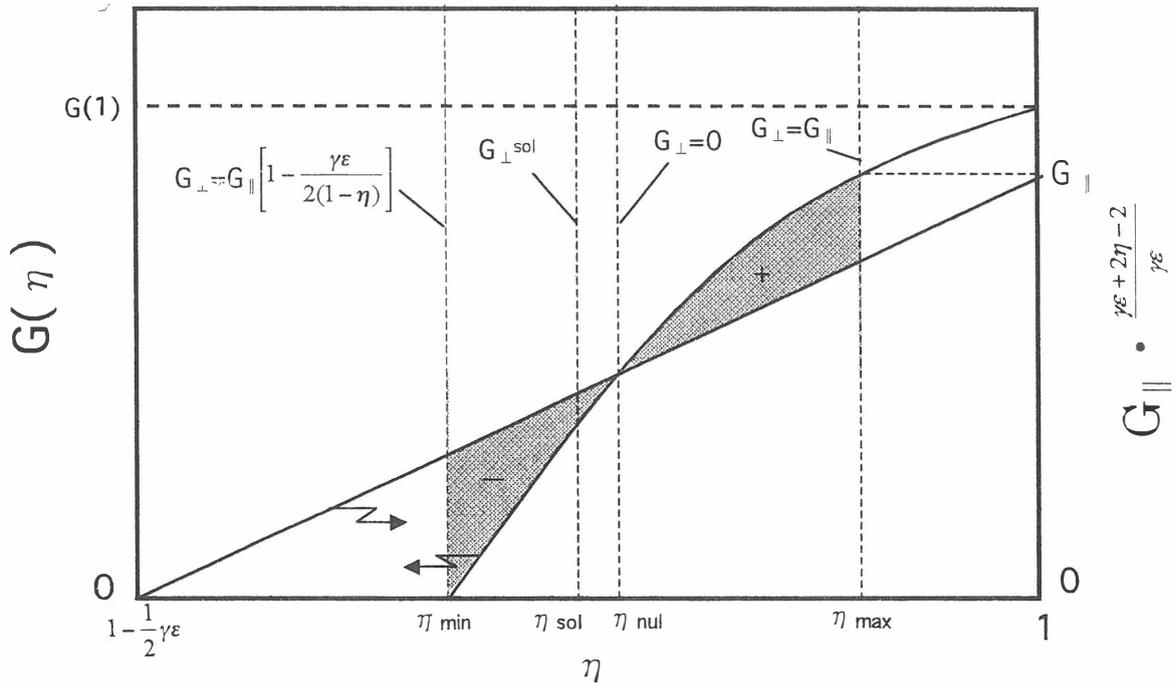


Fig.1 Determination of transversal component of gyration pseudo-tensor for optically active, uniaxial materials.

Therefore, solutions are possible only for η ranging from η_{min} to η_{max} . They change their sign at η_{mul} for which G_{\perp} equals 0. Final solution for G_{\perp} of TeO₂ is determined by η_{sol} that was found to be systematically between η_{min} and η_{mul} that give solution for G only in the negative part of the shadowed area of Fig.1.

3. Effect of Shrinking of Interference Curves at Multiples of π for Rotation Angle

The effect of shrinking of interference curves into zero-size isochromates, observed for TeO₂ is fully consistent with the proposed analytical approach.⁵⁾

Every curve with the lowest interference order tends to shrink into zero-size isochromate at multiples of π/d for rotatory power, where d is thickness of the plate. After shrinking, the interference curve disappears from the light figure pattern in full agreement with the fact that interference order m in optically active material is not allowed to exist below a wavelength λ_m given by condition

$$n^3(\lambda_m)G_{\perp}(\lambda_m)d = m\lambda_m \quad (6)$$

where n is refraction index corresponding to ε_{\perp} . Condition (6) immediately leads to the corresponding conditions for rotatory power

$$\chi(\lambda_m) = m \frac{\pi}{d} \quad (7)$$

and rotation angle

$$\varphi(\lambda_m) = \chi(\lambda_m)d = m\pi \quad (8)$$

which account for the observed effect.

Careful inspection of the experimental data on TeO₂ shows that light figures are able to sense as small variations of refraction indices as 10^{-6} . Such an ultra-sensitivity of light figures is caused by their interference nature and explained by strong angular dependence of the radiuses of interference curves.⁵⁾

- 1) N. Mamedov, N. Yamamoto, and A. Kunie: Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 4938 (2001).
- 2) Y. Shim, N. Mamedov, and N. Yamamoto: J. Appl. Phys. **91**, 4110 (2002).
- 3) N. Yamamoto, N. Mamedov, T. Shinohara, A. Kunie: J. Crys. Growth **237-239**, 2023 (2002).
- 4) N. Mamedov, Y. Shim, N. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 7254 (2002).
- 5) N. Mamedov, N. Yamamoto, Y. Shim, Y. Ninomiya, T. Takizawa, submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- 6) J. Kobayashi, Y. Uesu, J. Ogawa, and Y. Nishihara: Phys. Rev. **B31**, 4569 (1985).
- 7) E. E. Wahlstrom, *Optical Crystallography* (Wiley, New York, 1979).

Hyperthermal エネルギーを持った III 族、V 族有機分子による

III-V 族量子ドットの 形成

Growth of quantum dots of III-V compounds by group III and V source molecules with
hyperthermal energies

宮崎大学 工学部 電気電子工学科

尾関雅志

Department of Electrical & Electronic Engineering

Miyazaki University

Abstract An extremely high density of GaAs and InAs quantum dots(QDs)were grown on GaAs substrate by supersonic molecular beams of group III and V metalorganic sources. The density of QDs was controlled from 5.0×10^9 to 1.3×10^{14} cm^{-2} by changing the beam energy and the injection timing of beam pulse between group III and group V sources. A sharp and intense photoluminescence peaks were measured from GaAs and InAs QDs.

1. はじめに

GaAs に代表される III-V 族結晶薄膜成長技術は、各種超高周波デバイス、光デバイスなどの基盤材料の成長技術として、薄膜化、高純度化、異種材料接合（ヘテロ接合）などの様々な要請に応えながら進歩してきた。いまや多彩なエピタキシャル成長法が実用に供され、原子一層までの膜厚制御が可能になっている。さて、現在の半導体量子化デバイスは、基板表面上にナノオーダーの微細構造を作成することを必要としている。例えば、半導体量子ドット構造を用いるレーザーは、キャリアのエネルギー状態密度の集中により発振閾値電流の低下、レーザー発振特性の温度依存性の大幅な改善が期待されている。

現在主として用いられている量子ドット成長法は、Stranski-Krastanow (S-K)成長モードを用いる手法である。この成長モードは、基板と格子定数の異なるエピタキシャルを成長する際に成長の第1層から数層の成長初期には2次元的な成長が行われるが、ある臨界膜厚になると3次元的な島状成長が始まるというものである。この S-K モ

ードを用いる量子ドット作成では、結晶基板とエピタキシャル層との間の格子定数の差がドット生成の要因であるために表面にできるドット密度やサイズは、格子定数の差、基板温度などによって自動的に決まってくる。GaAs 基板上的 InAs 量子ドット成長では、成長条件を最適化することによって 10^{10}cm^{-2} 程度のドット密度が可能になっているが、より高いドット密度を得るのは原理上難しい。またドットサイズ分布も必ずしも満足のゆくものではない。このようなS-K成長モードによるドット作成の問題を打破しようとして開発されたのが本章で述べる超音速原料ビームを用いた量子ドット作成法である。

2. 実験方法

図1は本研究に用いた超音速分子線によるドット作製のためのダブルビーム超音速分子線成長装置である。装置は、化合物結晶プロセスにたいして用いられ、III族原料分子とV族原料分子に対応してふたつの超音速ビーム源を持っている。原料ガスシステムから供給された原料分子は、パルスバルブ

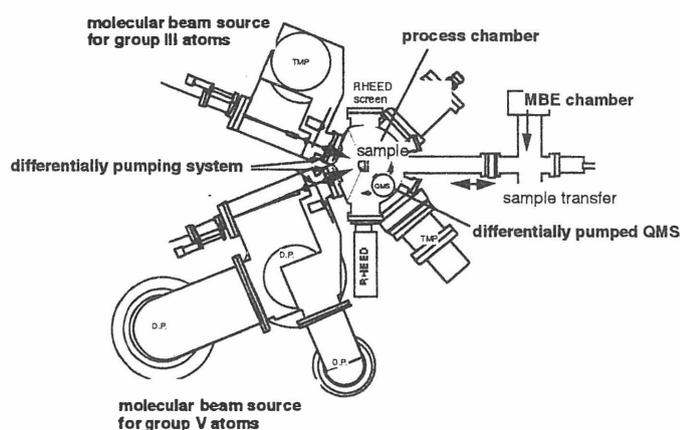


図1 超音速ダブル原料ビームプロセス装置

(電磁バルブ)でミリ秒オーダーにパルス化されて、超音速分子ビームとなる。超音速ビームの生成には噴射室の真空度を十分に下げることが重要で大容量排気装置により噴射時でも 10^{-4}Torr 以下になるよう排気されている。パルスバルブによりパルス化された分子線は、スキマーを通してコリメートされた後、さらに機械的チョッパーで10マイクロ秒オーダーまで短パルス化される。ビームは2段の差動排気系を通りターゲット室に置かれた基板結晶表面に照射される。ターゲット室の真空度は 10^{-10}Torr 以下である。基板結晶表面は、別のMBE成長装置でバッファ層を成長した後に、超高真空トンネルを通してターゲット室に搬送される。なお、表面照射ビームは、高密度かつ高純度のIII族原料分子線とV族原料分子線が結晶表面上の同じスポットに供給されるようになっている。

3. 結果および考察

さて TPIIn(triisopropylindium)を In 原料分子として TDMAAs(trisdimethyl-amino arsenic)分子を As 原料分子として原料交互供給法により GaAs 結晶上に InAs 成長を行なってみる。原料分子の並進エネルギーを変化させていくと 6eV 以下の低エネルギーでは、基板表面になにも観測されないが、並進エネルギーを 6eV 以上にする InAs ドットが出現するようになる。この時のドット密度は極めて高く図 2 に見られるように基板温度を変えることにより 10^8 個 cm^{-2} から 10^{14} 個 cm^{-2} 程度と大きく変化させることができる。基板温度が高くなるにつれてドット密度が下がるのは、TPIIn 分子の衝突により直接反応の結果できた成長核が次に砒素原料パルスが来て GaAs になる前に消滅してしまうが、基板温度が上昇するとこの成長核の消滅速度が増加することが原因と考えられている。温度を下げることによって高密度の InAs 微小ドットを作製することができるが、低い温度で成長した結晶は必ずしも結晶性がよくないことが光学測定が発光効率の測定からわかっている。たとえば低温成長結晶中には多量の炭素が不純物として含まれている。

結晶性の改良を行うには、成長温度を上げる必要があるが、ドット密度が下がってしまう。この問題は、In 原料を供給後すぐに As 原料を供給し GaAs にすることにより解決される。図 3 に、基板温度を 450℃にして超音速原料分子交互供給法で Ga 分子供給後 As 原子供給までの時間（待機時間）をマイクロ秒オーダーで変化させたときの InAs ドット密度とドットサイズの変化を示したものである。このような二つのパルス間に短い待機時間を入れることは、超音速原料分子は並進エネルギー従って並進速度が揃った分子線であることにより初めて可能になるのである。さて待機時間の増加とともに InAs ドットの密度は急激に減少することがわかる。しかし 450℃という温度にもかかわらず待機時間を短くすると 10^{12} 個 cm^{-2} という高い密度の InAs ドットが形成されていることがわかる。また基板温度依存性は無視できるほど小さいことが

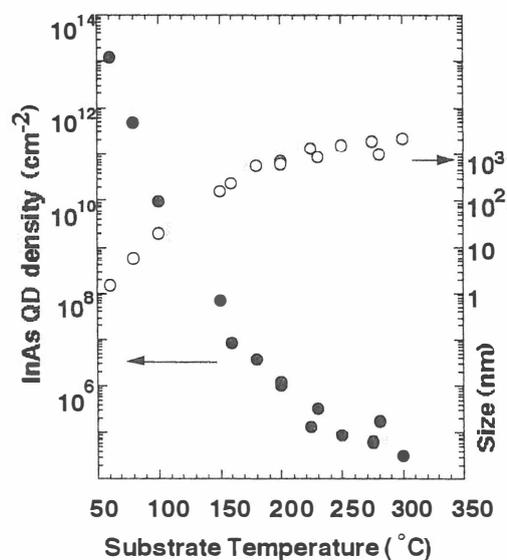


図2 量子ドット密度とサイズの成長温度依存性

わかる。ドットのサイズのばらつきは非常に小さく、ドットサイズ測定の限界である3%以下であることが明らかになっている。

また450℃で成長したInAsドットの発光効率は格段に上昇した。

この手法で作成したInAsドットで観測されるフォトルミネッセンススペクトルは、通常の成長法では難しい極めて狭い半値幅を持つ強い発光を示し、InAsドットのサイズが非常に揃っていることを示唆した。

以上述べてきたように超音速原料ビームを用いる量子ドット形成技術は、従来法では不可能な高密度のドットを作製できるのみならず、サイズも極めて揃ったドットを形成できる点で極めて優れている。また格子定数の違いを利用するS-Kモード成長とは異なり基板材料と同種類の材料のドット作製も可能にし、材料システム選択の自由度を増すという点においても応用上優れた成長法といえる。

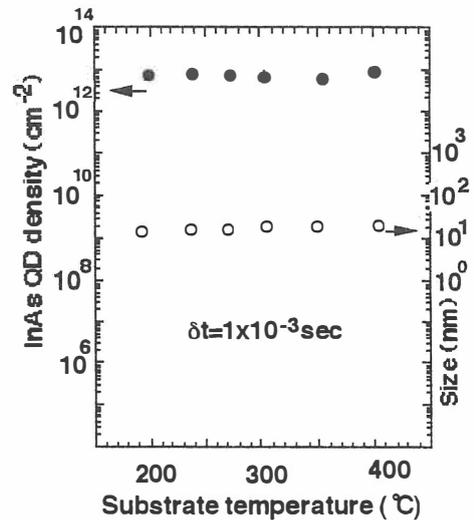


図3 量子ドット密度とサイズの成長温度依存性

4. おわりに

入射エネルギーをさらに増加させると、多くのIII族分子、V族分子は全く表面に捕獲されずに表面から脱離するが、あるエネルギー以上では表面原子と直接反応に入る。この際に極めて多量の成長核が表面に発生し、それに伴い従来結晶成長法では得られなかった高密度の島成長が実現できる。またさらに、2種類のエネルギーコントロールされた高速の原料分子パルスを、μ秒オーダーの精度で交互に基板表面に照射することにより表面の原子拡散、反応位置までを制御することができる。超音速ビームの応用として、表面反応ダイナミクスの解析にとどまらず、超音速ビームを原料としてナノ構造作製のための新しい表面プロセス技術に用いていくことが期待される。

参考文献

1. M.Ozeki, J.Cui, M.Ohashi, "Dynamical behaviors of tertiarybutylarsine at GaAs(001)", *Surface Science* **445** (2), 461-473 (2000).

In 溶媒を用いた THM 成長による CuAlS_2 バルク単結晶作製

The growth of bulk single crystal CuAlS_2 by THM using In solvent

大阪府立大学大学院 工学研究科
采女賀彦、西良知紀、沈 用球、山本信行

Graduated School of Engineering, Osaka Prefecture University
Norihiko Uneme, Tomonori Nisira, Yonggu Shim, Nobuyuki Yamamoto

Abstract The purpose of this study is to investigate the growth condition of high-quality CuAlS_2 bulk single crystal by traveling heater method (THM) using In solvent. In this method, the crystals can be grown at lower temperature than the melting point and have stoichiometric composition in form of $\text{CuAl}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_2$ alloy crystals ($0 < x < 1$).

1. はじめに

CuAlS_2 はバンドギャップが 3.49eV と、カルコパイライト型半導体の中でも特に大きく、短波長発光素子としての応用が期待されている。 CuAlS_2 の単結晶はこれまでにヨウ素化輸送法で良質な結晶が得られているが、その結晶は小さく、形が不規則であるためにデバイスの構成や電気的、光学的特性の詳細な分析が困難である。そこで、本研究では CuAlS_2 バルク単結晶の適切な成長法として、溶液成長法のひとつである THM 成長で作製を行った。

2. Feed 多結晶の作製

まず、THM 成長に用いる Feed 多結晶原料を、単体元素(Cu、Al、S)と二元化合物(Cu_2S 、 Al_2S_3)からの二通りの原料を用いて作製した。各原料をストイキオメトリ比となる量で BN りつぽに入れ、それを石英管に真空封入し、Fig.1 に示す温度プログラムに従って合成を行った。

単体から作製する場合、Fig.1 の Process1 の過程では S の蒸気圧の急激な増加を抑制し、Cu と S、Al と S との反応を促すために 400°C から温度勾配を $0.04^\circ\text{C}/\text{min}$ に設定し、Process2 の過程では Cu_2S と Al_2S_3 との反応を促すために 720°C からの温度勾配を $0.05^\circ\text{C}/\text{min}$ に設定した。

二元化合物からの作製では、Process1 で Al_2S_3 の分解と、それに伴う圧力の急激な増加を抑制し、Process2 では単体の場合と同様の理由により、温度勾配を Fig.1 に示す値に設定した。

その結果、外見上の均質性には差が見られたが、粉末 X 線回折による測定で

は共に第二相のない同等のパターンが得られた。ただし、二元化合物の作製において、Process1 の過程での作製時間を短縮できるものと予想されたが、 Al_2S_3 の分解が激しくアンプルの破裂が多発したため、単体から作製した場合と同程度の作製時間が必要であった。

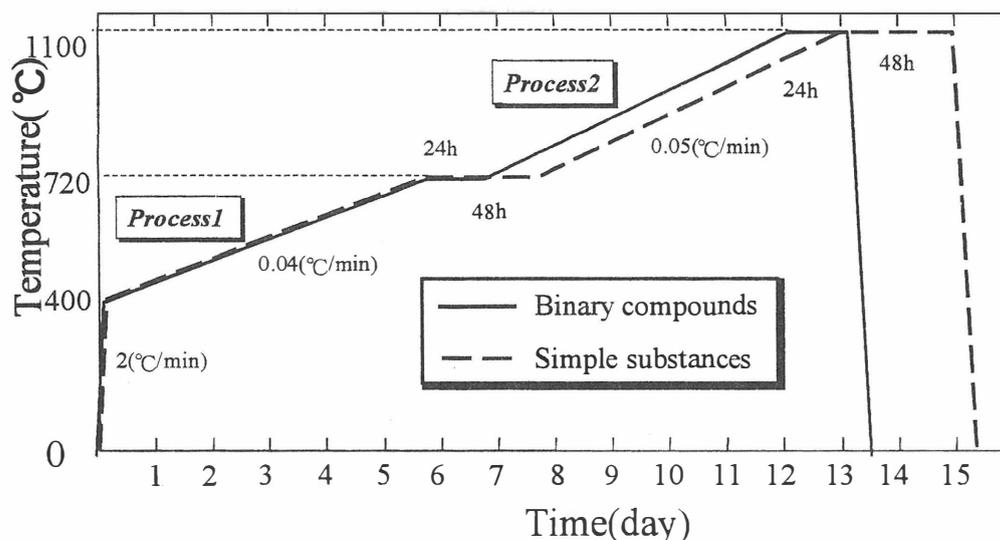


Fig.1 Growth procedure of synthesizing feed polycrystals

3. THM 成長による単結晶作製

次に 2. で作製した多結晶を Feed 原料に用いて THM 成長を行った。BN りつぼの底に溶媒となる In を入れ、その上に Feed 多結晶を挿入したものを石英管中に真空封入した。そのアンプルを Fig.2 に示す温度分布を持つ縦型管状三段炉内に設置した後、アンプルを降下させていくことで成長を行った。

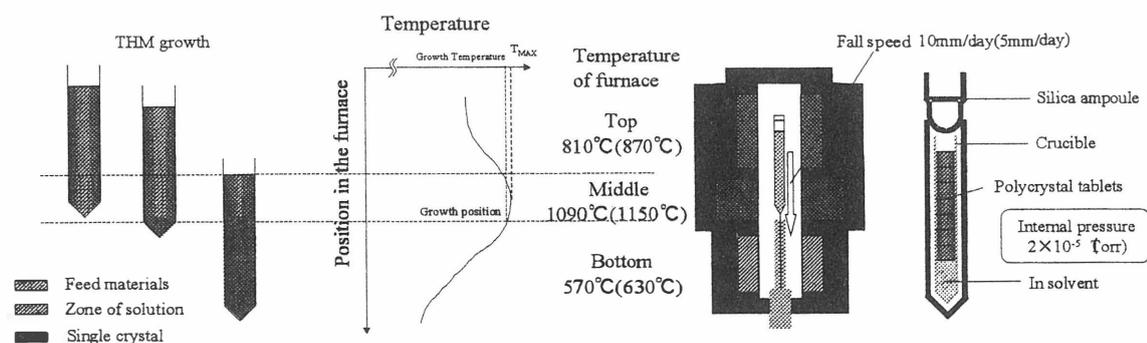


Fig.2 Schematic diagram of THM growth process and apparatus

Table 1 Growth conditions of single crystal CuAlS by THM

THM - No.	Crucible		Feed polycrystals		In solvent		T _{MAX} (°C)	Keeping times before fall(h)	Fall speed (mm/day)
	Material	Shape (mm)	Amount (g)	Shape	Amount (g)	In-length (mm)			
01	Hot-pressed BN	φ10×117	7.8742	Tablet	2.8563	4.9981	1090	24	10
02	Carbon	φ8×85	3.9999	Grain	2.8554	7.8070	1090	24	10
03	Hot-pressed BN	φ10×117	3.9999	Tablet	2.8574	5.0000	1090	48	10
04	Hot-pressed BN	φ10×117	4.9997	Tablet	3.1399	5.4943	1150	48	5
05	Hot-pressed BN	φ10×117	6.5379	Tablet	3.1399	5.4913	1150	48	5

Table.1 に、各実験における作製条件を示す。まず、THM-01 では CuAlSe₂ における THM 作製条件を参考にして、成長温度を 1090°C とした結果、つぼと試料との癒着が激しく、Feed 原料の供給が途中で止まってしまった為に微小な結晶しか得られなかった。従って THM-02 では癒着を緩和させる目的でカーボンつぼを用いて作製したが、大きな改善は見られなかった。次に、THM-03 において再び BN つぼに戻し、昇温後の温度保持時間を 24h から 48h に変更したことで、比較的大きな結晶が得られたが、その透明度は低く先端に第二相と思われる物質も確認された。そこで、THM-04 では炉の最高温度を 1150°C に上げ、降下速度を 5mm/day に落とすことで結晶の質の改善を試みたところ、ストイキオメトリ比を保った褐色透明な結晶の作製に成功した。この結晶は均質性に長けていたがやや脆く、切り出した面は微小なものになった。

THM-05 では、より均質性の高い多結晶を用いて成長を行い、その結果、褐色～黄色透明で大型の非常に硬い結晶が得られた。Fig.3 には、この結晶から切り出した (100) 面を示している。この写真からも分かるように若干の不純物が見られたものの、透明度の高い結晶が作製できたことが分かる。また、この結晶の組成は、Fig.4 のように In の混入量が結晶の先端から 12mm 付近まで一定（結晶全体の約 1%）に保たれており、その後から In の割合が徐々に増加している。このことから、THM 成長～溶液 Brigeman 成長という理想的な結晶成長が行われたことが確認できる。

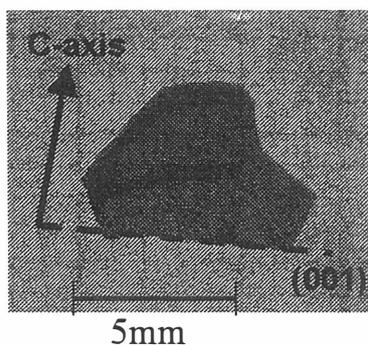


Fig.3 (100) surface of THM-05

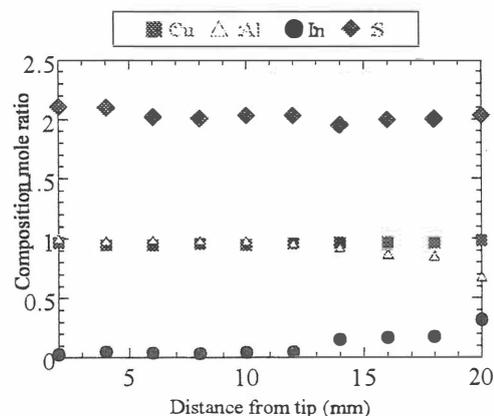


Fig.4 Composition mole ratio of THM-05

4. 結論

単体元素、二元化合物の両原料から、温度プログラムを適切な条件に設定することで、第二相のない均質な **Feed** 多結晶を合成した。

様々な条件の下で **THM** 成長を行い、ストイキオメトリ比を満たす、十分に大きいバルク単結晶の作製に成功した。

ホットプレス法による V 族添加 CuInS_2 の結晶成長

Growth of Group-V Doped CuInS_2 Crystals by Using Hot-Press Method

宮崎大学 電気電子工学科

小牧弘典、赤木洋二、吉野賢二、碓哲雄

Department of Electrical and Electronic Engineering, Miyazaki University,

Hironori Komaki, Yoji Akaki, Kenji Yoshino and Tetsuo Ikari

Abstract V-elements (P, As, Sb and Bi) doped CuInS_2 crystals were successfully grown by Hot-Press method at 700 °C for 1 h under 22.5 MPa pressure. It is concluded that all samples had stoichiometric compositions and formed in chalcopyrite structures by means of electron probe microanalysis and X-ray diffraction measurements, respectively. Thermoprobe analysis shows that all the samples doped with V-elements showed p-type conductivities. Since a non-doped sample showed n-type conduction, we considered that the V-group elements were substituted in the S site and enhanced p-type conductivities.

1. はじめに

CuInS_2 は、太陽電池として最適な禁制帯幅 1.5eV と大きな吸収係数 $3 \times 10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ を持ち¹⁾、次世代薄膜太陽電池として期待されている。しかしながら、 CuInS_2 を用いた太陽電池の変換効率は 12%程度²⁾に留まっている。その理由として、融液成長では CuIn_5S_8 などの異相が成長されてしまい、良質な結晶が得られにくいなどがある。異相の成長を防ぐ方法には、移動ヒーター法 (traveling heater method :THM)^{3,4)}、化学輸送成長法 (chemical vapor transport :CVT)⁵⁻⁷⁾、ホットプレス法がある。これらの成長法では融点以下で結晶を成長できる利点があり、特にホットプレス法は、成長時に圧を加えるため、短時間で結晶を育成できる。

これまでに、我々はホットプレス法により、圧力下(10~100 MPa)で設定温度 700 °C、焼結時間 1 hour で non-doped CuInS_2 結晶を成長させることに成功した⁸⁾。しかしながら、すべて n 型伝導(S 空孔子: V_S)であり、低圧(~40MPa)で育成したサンプルは化学量論的組成ではなかった。今回は、V 族元素(P, As, Sb, Bi)を添加した CuInS_2 結晶をホットプレス法を用いて育成し、p 型伝導を得ることを目的とした。

2. 実験方法

CuInS₂ 結晶をホットプレス法を用いて育成するために粉末二元系材料 Cu₂S(99 %up)、In₂S₃(99.99 %)を用いて、化学量論的組成比になるように混合し、さらにV族元素 (P, As, Sb, Bi) 0.3mmol を加えたものを原料とした。原料をカーボンダイスに充填し炉にセットした。成長条件は温度 700 °C、圧力 22.5 MPa、成長時間 1 hour とした。結晶の評価として、X線回折(XRD)、電子プローブマイクロ分析(EPMA)測定、サーモプローブ分析、四短針法、比重測定を行った。

3. 結果および考察

圧力 40 MPa、温度 700 °C で V 族添加 CuInS₂ を育成した。XRD 回折パターンにより、すべてのサンプルでカルコパイライト型構造を示し、CuInS₂ 以外の単体、化合物の回折ピークは観られなかった。図 1 に(316)、(332)面の XRD スペクトルを示す。Sb-doped CuInS₂ の回折ピークは、他のサンプルより低角度側に明らかにシフトしている。XRD 回折パターンより格子定数を計算した。図 2 に V 族添加 CuInS₂ の格子定数を示す。参考値として、THM 法で育成された CuInS₂ 結晶³⁾の格子定数も示す。Sb-doped サンプルの格子定数は、他のサンプルより a, c 軸共に大きくなっている。これは、yamamoto 等⁹⁾が ASA (atomic sphere approximations)によって計算した結果と一致しており、結晶中の S サイトに置換した Sb の原子半径が大きいと考えられる。

EMPA の結果より、non-doped サンプルと比べて、V 族を添加したサンプルは均一に Cu, In, S が含まれており、化学量論的組成に近い結果となった。この理由として、700 °C では V 族元素はサンプル中で液相として存在し、拡散したためと思われる。V 族元素の含有量は添加した量より少なかった(P : 0.75 atm. %, As : 0.97 atm. %, Sb : 1.54 atm. %, Bi : 2.02 atm. %)。それは、成長温度 700 °C が P, As の昇華点(P : 416 °C, As : 613 °C)、Sb, Bi の融点(Sb : 630.7 °C, Bi : 271.4 °C)より高いために、成長時に V 族元素がカーボンダイスから染み出したり、気化したためと思われる。

図 3 に比重測定の結果を示す。ホットプレス法は焼結を利用した方法であるため、結晶内部に気泡が残る可能性があり、比重を測定することは非常に有用である。この気泡は欠陥であると考えられる。参考値として、THM 法で育成された CuInS₂ 結晶³⁾の比重も示す。Non-doped サンプルの比重は THM 法で育成されたサンプルと比べて小さく、S の空格子によるものと思われる。P, Sb-doped サンプルの比重は THM 法で育成したサンプルとほぼ同じ値を示し、P, Sb 原子が S サイトに置換し S の空孔子が減少したためと思われる。As-doped サンプルの比重は小さくなっており、700 °C では気体として存在する As によってサンプル中に気孔が形成されたためと思われる。実際に As の

添加量を増やして成長させると、含有量はほぼ変わらないが比重は減少している。

サーモプローブ分析により、non-doped サンプルは n 型を示し、すべての V 族添加 CuInS₂ サンプルで p 型伝導を示した。EPMA の結果から、ドナーは S の空格子(V_S)か、Cu サイトの In(In_{Cu})と思われるが、フォトルミネッセンススペクトルから In_{Cu} に起因した遷移は見られなかった。それゆえ、V_S が n 型の起因になったと思われる。p 型になった理由として、V 族元素が CuInS₂ の S サイトに置換(P_S, As_S, Sb_S, Bi_S)し、アクセプターになったためと思われる。

四短針法により測定したシート抵抗値を図 4 に示す。P-doped サンプルの抵抗値は、CVT 法で育成された p-type P-doped CuInS₂⁷⁾ とほぼ一致した。As-doped サンプルの低抵抗の理由として EPMA の結果から As_S だけでなく V_{Cu} のアクセプターが存在しているためと思われる。As と同様に Bi-doped サンプルは Bi_S, Cu_{In} のアクセプターの存在により低抵抗になったと思われる。Non-doped サンプルが低抵抗なのは V_S が多く存在しているためと推測される。

4. 結論

V-elements doped CuInS₂ 結晶をホットプレス法により圧力 22.5 MPa、温度 700 °C、焼結時間 1 hour で成長し、p 型伝導を得ることに成功した。Sb-doped サンプルの格子定数は他のサンプルより大きかった。Non-doped サンプルの組成は不均一であったが、V 族元素を添加することにより、均一になり化学量論的組成に近くなった。それは、V 族元素の拡散のためと思われる。p 型伝導の起因は、CuInS₂ 結晶の S サイトに V 族元素が置換したためと思われる。P 及び Sb-doped サンプルの比重は THM 法で育成された CuInS₂ 単結晶とほぼ同じ値を示した。一方、As 及び Bi-doped サンプルは、それぞれ気孔、V_S の存在により比重は小さくなった。さらに、低抵抗であった As 及び Bi-doped サンプルは、それぞれ 2 種類のアクセプターが存在している。

引用文献

- 1) M. Kanzari and B. Rezig, *Semicond. Sci. Technol.* **15** (2000) 35.
- 2) D. Braunger, D. Hariskos, T. Walter and H. W. Schock, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells* **40** (1996) 97.
- 3) H. Miyake and K. Sugiyama, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **32-3** (1993) 156.
- 4) H. J. Hsu, M. H. Yang, R. S. Tang, T. M. Hsu, and H. L. Hwang, *J. Crystal Growth* **70** (1984) 183.
- 5) C. Y. Sun, H. L. Hwang, C. Y. Leu, L. M. Liu, and B. H. Tseng, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980) 81.
- 6) J. H. Schon and E. Bucher, *Phys. Stat. Solids B* **171** (1999) 511.
- 7) J. L. Lin, L. M. Liu, J. T. Lue, M. H. Yang, and H. L. Hwang, *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 378.

- 8) H. Komaki, K. Yoshino, S. Seto, M. Yoneta, Y. Akaki and T. Ikari, J. Crystal Growth **236** (2002) 253.
- 9) T. Yamamoto, H. Katayama and T. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1996) 1562.

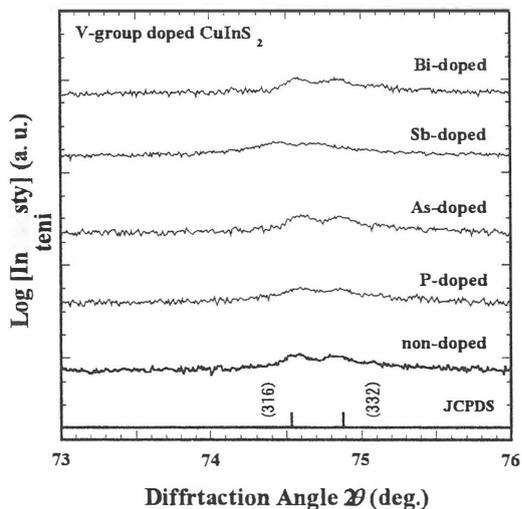


図 1 CuInS₂ サンプルの XRD スペクトル

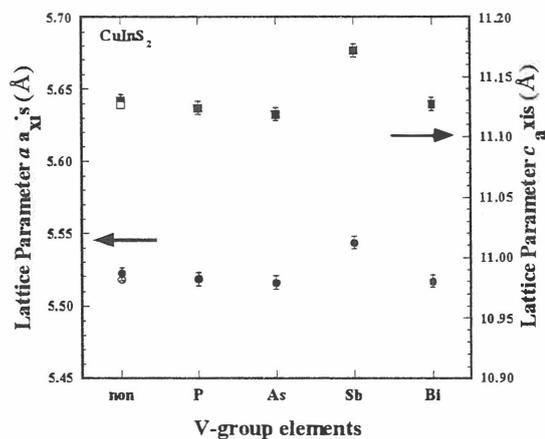


図 2 CuInS₂ サンプルの格子定数

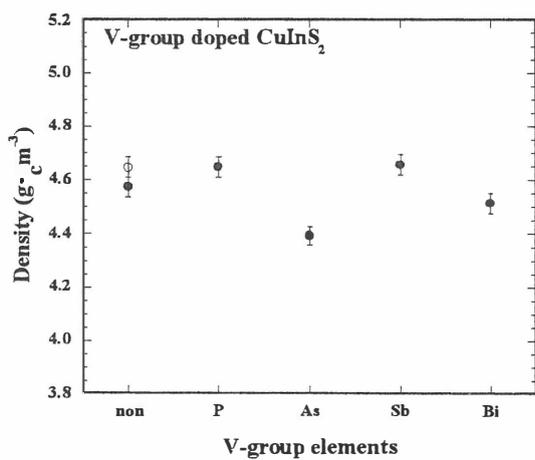


図 3 CuInS₂ サンプルの比重

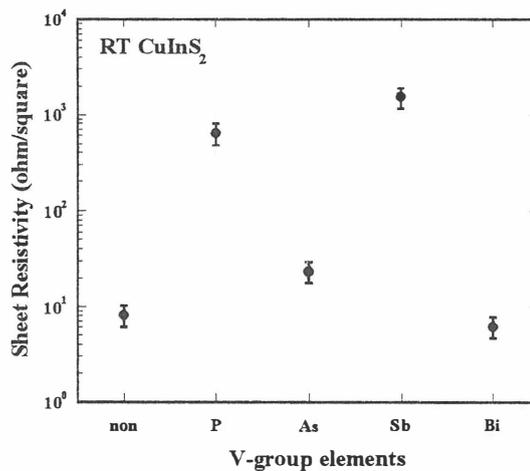


図 4 CuInS₂ サンプルのシート抵抗値

ホットプレス法による AgInS_2 の結晶成長

Growth and Characterization of AgInS_2 Crystals Grown by a Hot-Press Method

宮崎大学 電気電子工学科
掛野崇、吉野賢二、碓哲雄

Department of Electrical and Electronic Engineering, Miyazaki University,
T. Kakeno, K. Yoshino, T. Ikari

Abstract

AgInS_2 crystals were grown below the melting point by using a Hot-Press (HP) method. The samples grown at 400 ~ 600°C under 10 MPa pressure were found to contain a AgIn_5S_8 phase. This unnecessary phase disappeared with increasing the temperature and uniform AgInS_2 phase was successfully obtained at 700°C

1.はじめに

I-III-VI₂ 族化合物は、とても興味を引く電氣的・光学的特性を示す直接遷移型半導体である。Cu-III-VI₂ 族カルコパイライト型半導体、特に $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (CIGS)を使った太陽電池は、大きな吸収係数と室温で 1.0~1.7eV のバンドギャップを持つため広く報告されている。実際に、多結晶 CIGS をベースとした太陽電池において 18.8%の効率が達成されている¹⁾。他方では、Ag-III-VI₂ 族カルコパイライト型半導体、特に AgInS_2 も太陽電池の吸収層を作る材料として期待される。また、 AgGaSe_2 は、大きな非線形光学係数と赤外域での広い透過域をもち、非線形光学材料として期待されている²⁾。 AgInS_2 は、斜方晶構造とカルコパイライト構造の二つの結晶構造を持っている。斜方晶構造は 620°C以上で安定し、カルコパイライト構造は 620°C以下で安定する³⁾。そのため、結晶成長は難しく、物質特性も詳しく解明されていない。

そこで、本研究では、ホットプレス法を用いて AgInS_2 結晶を育成し、その物質特性を解明する。特に、高温で成形と同時に焼結を行うホットプレス法は、①応力によるイオンや原子の拡散が助長され、低い温度で高密度の焼結体を得られる。②結晶粒の成長を抑え、あるいは助長するなどの特徴がある⁴⁾。化学気相輸送 (CVT) 法、ブリッジマン (VB) 法による結晶成長の報告もされているが⁵⁾、それらに比べて短時間で比較的容易に大きな結晶(直径 20mm、厚さ 5mm)を得ることができる。

2.実験方法

粉末二元系材料 Ag_2S (99.99%)、 In_2S_3 (99.99%)を用いて、化学量論的組成比になるように混合し、これを原料としてホットプレス法を用いて AgInS_2 バルク結晶を育成させた。原料をカーボンダイスに充填し、圧力下 (10~100MPa) で

成長温度を 400~700°C と変化させ、成長時間 1 時間で育成した。サンプルは機械的・化学的に研磨した後、評価を行った。評価法として、構造特性と格子定数を X 線回折法(XRD)、組成比を電子プローブマイクロ分析(EPMA)により測定を行った。また、サーモプローブ法により伝導型を調べた。

3. 結果及び考察

Fig. 1 に圧力 10MPa、成長温度 400~700°C でホットプレス法を用いて育成した結晶の結晶 XRD スペクトルを示す。同時に AgInS_2 ⁶⁾ と AgIn_5S_8 ⁷⁾ の JCPDS も示す。400~600°C では AgInS_2 と AgIn_5S_8 のピークが混在しているが、温度を上昇させるにつれて AgIn_5S_8 のピークが減少していき、700°C では AgInS_2 のピークのみを示した。したがって、700°C で AgInS_2 が育成することができた。この温度は、 AgInS_2 の融点 877°C より 170°C 以上低い温度である。

Fig. 2 に Fig. 1 の XRD パターンより求めた格子定数を示す。実線、点線は JCPDS の格子定数 a 軸、 c 軸の値である。400~600°C と温度を上昇させるにつれて c 軸の格子定数は増加していくが、 a 軸はあまり変化が見られなかった。700°C になると a 、 c 軸ともに JCPDS 値に最も近い値になっている。

Fig. 3 に圧力 10MPa、成長温度 700°C での 5mm 間隔での EPMA の結果を示す。Fig. 3 の実線は Ag、In、S の化学量論的組成比を示す。試料中心 (10mm) に近づくほど化学量論的組成比に近づいている。逆に、試料の外側になるほど組成比がばらついた。これは 400~600°C でも同様の結果が得られた。ばらつきの原因として、粉体を一軸圧密する場合、粒子間および粉体と金型との摩擦によって圧力伝播が吸収され、均一かつ緻密な成形体が得られにくいからだと推測される⁴⁾。Fig. 4 に試料の中心を基準とし、温度による組成比の変化を示す。温度を上昇させるにつれて化学量論的組成比に近づく傾向を示した。しかしながら、全体的に観ると Ag-poor、In-rich であった。サーモプローブ分析の結果より、全ての試料で n 型となった。したがって、試料中に格子間 (In_i) あるいは Ag サイトの In (In_{Ag}) のドナー性不純物が存在していると考えられる。

4. 結論

多結晶 AgInS_2 をホットプレス法により圧力 10MPa、成長温度 700°C、成長時間 1 時間の条件下で結晶成長に成功した。格子定数は a 、 c 軸ともに JCPDS の値に近くなった。温度を上昇させると試料は化学量論的組成比に近づく傾向を示した。試料の外側の組成比がばらつくのは、ホットプレスの加圧が一軸方向のみ(試料に垂直)なので、圧力分布が一樣でないからだと推測される。さらに、全ての試料において n 型を示したのは、試料全体が Ag-poor、In-rich であるため、 In_i 、 In_{Ag} が n 型の起因になったのではないかと考えられる。

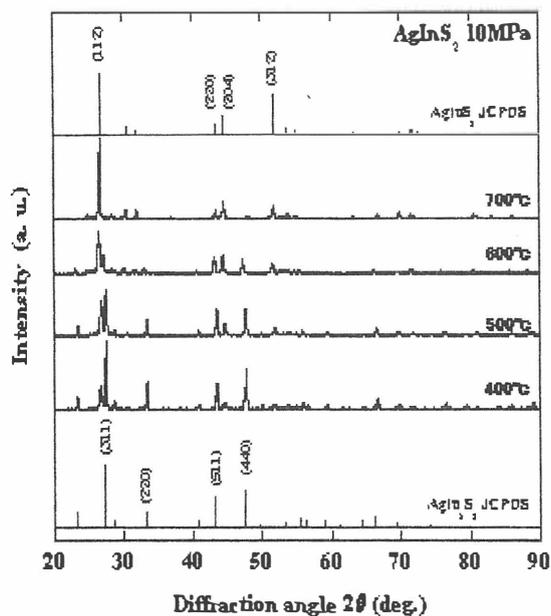


Fig. 1 Temperature dependence of the XRD patterns of AgInS_2 crystals.

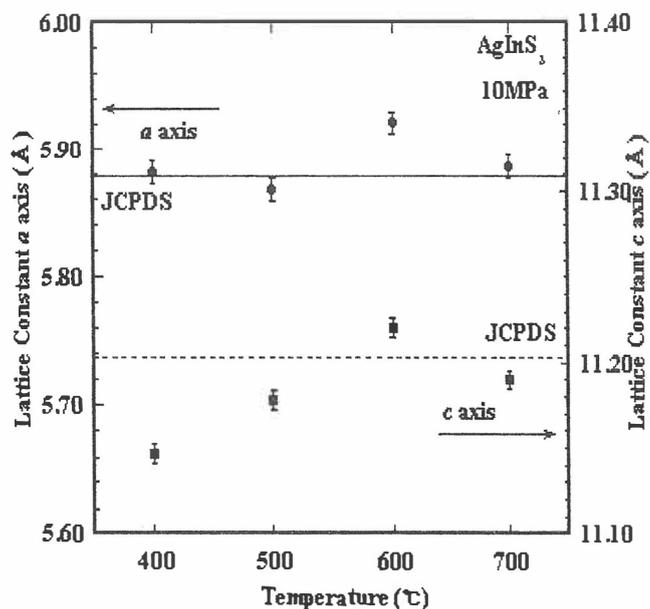


Fig. 2 Temperature dependence of lattice constants a and c of AgInS_2 crystals.

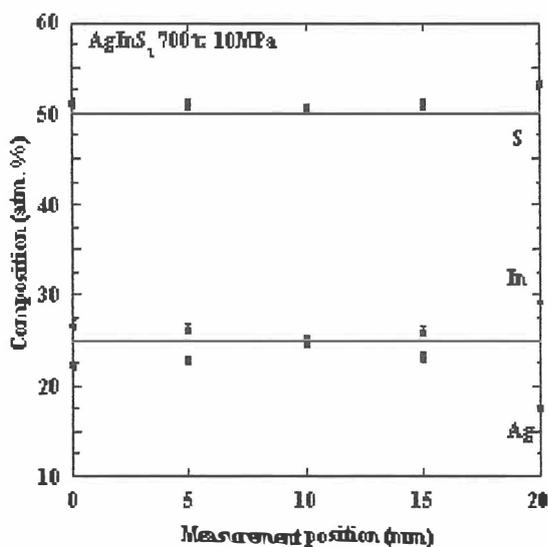


Fig. 3 EPMA results of AgInS_2 grown under 10MPa at 700°C .

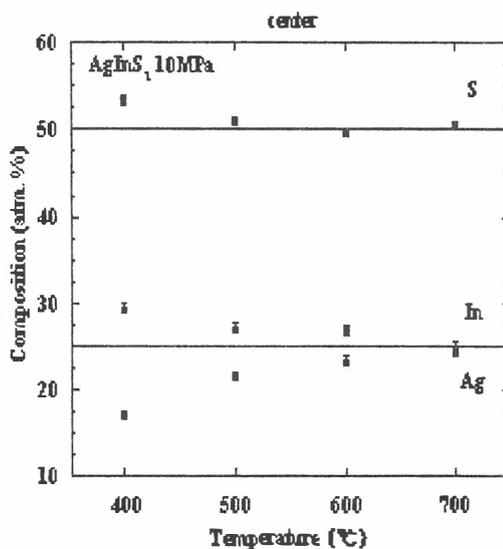


Fig. 4 Temperature dependence of EPMA results of AgInS_2 under 10MPa.

引用文献

- 1) M. A. Contreras, B. Egass, R.Ramanathan, J.Hiltner A. Swartzlander, F. Hansoon, and R. Noufi, Prog. Photovol. Res. Appl. 7 (1999) 3.
- 2) 堀中 博道, 山本 信行, 応用物理 60 (1991) 118.
- 3) J. L. Shay, B. Tell, L. M. Schibavone, H. M. Kasper, F. Thiel, Phsy. Rev. B9 (1974) 1719.
- 4) 溝口 勲夫, 粉体工学便覧 第二版 (1998) 418.
- 5) L. Martinez Z., S. A. Lopez-Rivera and V. Sagredo, IL NOUVO CIMENTO 2D (1983) 1687.
- 6) JCPDS No. 251330.
- 7) JCPDS No. 251329

SrIn₂Se₄の単結晶作製 Single crystal growth of SrIn₂Se₄ compounds

日本大学文理学部 久保雅和 日高千晴 滝沢武男

Department of physics, college of Humanities and sciences, Nihon University
Masakazu Kubo, Chiharu Hidaka, Takeo Takizawa

Abstract For the single crystal growth of the SrIn₂Se₄ compound, the pseudo-binary phase diagram of the SrSe-In₂Se₃ system has been constructed. The SrIn₂Se₄ compound shows a peritectic reaction and is solidified through the super-cooling process. We have successfully grown a single crystal of the compound with high quality using a specially devised crucible together with temperature control to form a crystal seed.

1. 序

II aIII₂VI₄系化合物は、バンドギャップを始めとする様々な物理的性質を持つことが期待されている。ここでは、特に(Sr,Ba)(Ga,In)₂Se₄化合物の中で、熔融法により作製可能と考えられ、かつバンドギャップが大きいと予想されるSrIn₂Se₄、BaIn₂Se₄、BaGa₂Se₄化合物について、単結晶成長を試みた。

示差熱分析(以下では、DTA と呼ぶ)の結果より、これらの物質の融点は1200℃以下であるが、過冷却を伴うために、熔融法による結晶成長には、特別な工夫を要する事が判明した。ここでは、DTA 測定において融点が明瞭に現れ、かつ石英管との融着が弱い SrIn₂Se₄ 化合物の結晶成長を試みた。この化合物の作製例は、我々の知る限り今までに1件あり、そこではこの化合物の結晶系や格子定数、原子座標などが報告されている。¹⁾

以下では、AgGaS₂化合物の作成例を参考にし、²⁾ 過冷却をさせて SrIn₂Se₄ 化合物の結晶成長を試みたので、その詳細を報告する。

2. 状態図の作成

まず、結晶の成長方法を決定する為に粉末 X 線回折(以下では、XRD と呼ぶ)と DTA を用いて SrSe-In₂Se₃ 擬二元状態図を作成した。(Fig.1) DTA では、Sr, In, In₂Se₃ 化合物をそれぞれ所望の組成に秤量し、400mm × 7mm φ の

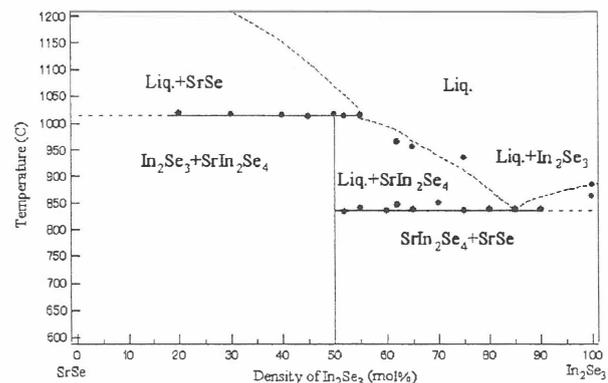


Fig.1 The pseudo-binary phase diagram of the SrSe-In₂Se₃ system.

石英管に真空封入したものを用いた。測定は、1120°Cまで昇温、降温して2度行った。1度目の測定では化学反応過程から、2度目では融点や凝固点などの相転移温度のシグナルから、それぞれの温度を求めた。XRD測定は、Cu-K α 線を用い、回折角10 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$ の範囲の回折線を調べ、相を同定した。

Fig.1の状態図より、SrIn₂Se₄化合物は、包晶反応を伴って合成される事が分る。包晶反応を伴う結晶の成長には、フラックス法が有効である。しかし、ここでは、過冷却によって単相のSrIn₂Se₄化合物が得られる事を利用し、生成した単結晶を種としてIn₂Se₃化合物の割合が50mol%の混合物を用い、包晶反応を利用した結晶成長を試みた。

3. 化学反応過程

Fig.2は、1回目のDTA測定による反応過程を示す。元素の形状によって、合成反応温度が異なるので、反応温度は、一定にならず $\pm 60^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化する。図より、約240°CにIn₂Se₃化合物の大きな反応ピークが見られる。この反応は爆発的で、時に石英封入管を破壊する事があるので、これを避けるためにIn₂Se₃化合物は前もって反応・合成させた。

SrSe化合物は、350~450°Cで反応した。この化合物の合成時においても大きな発熱反応が見られる。この反応によっても石英封入管を破壊する事があるため、SrSe化合物はSrをセレン化して合成した。

SrIn₂Se₄化合物は、上記二つの化合物が合成された後、1003°Cで合成され、融点は、1016°Cである。Fig.2の下部の点線で示すように、SrIn₂Se₄化合物は、融点より約200°C低い温度で過冷却を起こし、凝固点は一定に定まらない。

これらの化合物はXRDにより、それぞれ単一相の化合物であること、および常温、空気中において安定であることを確認した。

4. 前駆体の作製

DTAとXRDの結果より、SrIn₂Se₄化合物の合成方法を決定した。まずIn₂Se₃化合物を合成した。化学量論比で秤量したInとSeを共に120mm \times 13mm ϕ の石英管に真空封入した。これを電気炉中で反応温度(240°C)まで加熱し、In₂Se₃化合物を合成し、さらに融液を均一にする為、温度を融点(863°C)まで上げ、この温度で1時間保持し、その後除冷して化合物を作製した。

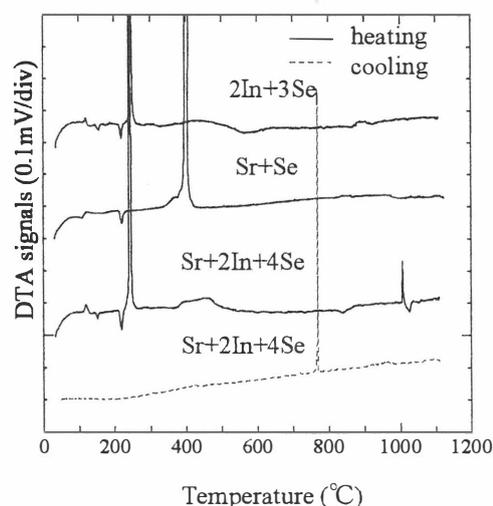


Fig.2 Chemical reaction processes of constituent elements.

SrIn₂Se₄ 化合物を合成する際は、合成した In₂Se₃ 化合物と Se、Sr をアルゴン雰囲気中で秤量した。これらの原料を、内壁を炭素でコーティングした石英ボート上に置き、これを 120mm × 13mm φ の石英管に真空封入した。このアンプルを電気炉中で、SrIn₂Se₄ 化合物の融点以上の温度である 1030°C で加熱し、溶液を均一にする為に、24 時間保持した。SrSe は温度上昇過程 350~450°C で合成され、SrIn₂Se₄ 化合物が 1016°C で合成される。得られた合成物は XRD によって、SrIn₂Se₄ 化合物の単一相である事を確認した。

5. 結晶作製

前節で得られた合成物を、アンプルから取り出し、これを粉砕した。この合成物を炭素坩堝に入れ、再び石英管中に真空封入し、これを結晶成長用のアンプルとした。過冷却の回避を行う為に、垂直温度勾配凝固法(以下では VGF 法と呼ぶ)を参考にし、²⁾ 横型の一温度帯域を持つ炉を用いて、単結晶成長を行った。

Fig.3 は、種結晶を作製するために考えた炭素坩堝と、結晶成長時に炭素坩堝を置いた炉内の温度分布を示す。炭素坩堝は、結晶を成長させる部分 A (60mm × 6mm φ) と種結晶を作製する部分 B (35mm × 3mm φ) の二つの領域を有する。B の径を細くする理由は、種となる単結晶を形成する為である。

結晶作製過程は、種結晶の作製と単結晶成長の二つに分かれる。Fig.4 は、Fig.3 に示す B の位置(坩堝の左端から 20mm)の温度プログラムである。

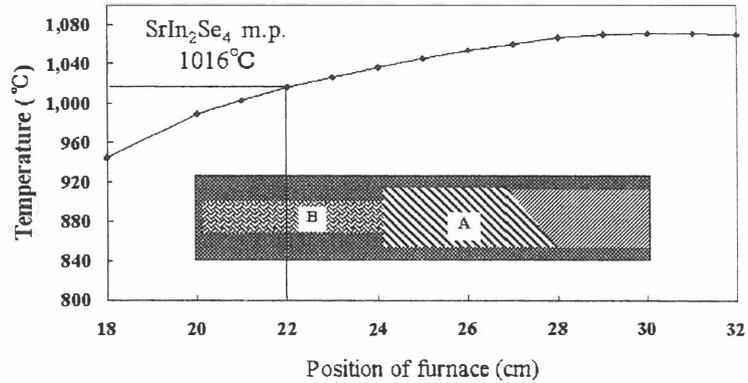


Fig.3 A carbon crucible and its temperature profile.

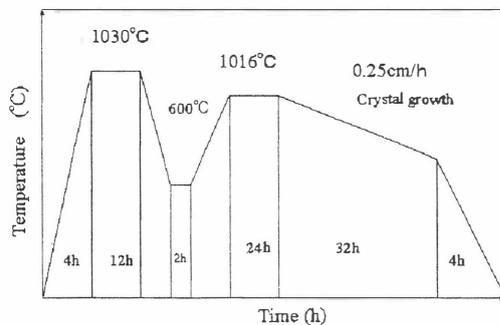


Fig.4 Temperature profile of the crystal growth

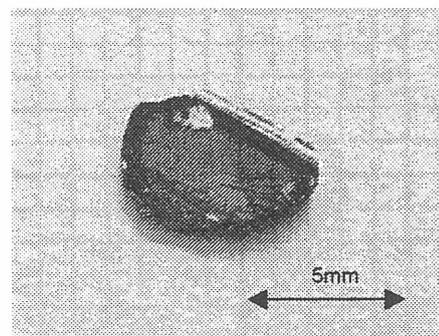


Fig.5 A single crystal of SrIn₂Se₄

まず、結晶成長用のアンプルを Fig.3 で示す温度分布を持つ電気炉に入れた。化合物全体を融解させる為、炭素坩堝の左端を SrIn_2Se_4 化合物の融点 (1016°C) 以上に上げた。次に過冷却を考慮してこの点の温度を 600°C まで下げ、全体を凝固させた。再び Fig.3 の B の中心温度を 1016°C に上げ、融液を均一化するため 12 時間保持した。これは、B の左側に種結晶を残し、右側が融液になる様にする工夫である。その後、この種を利用し 0.25cm/h で温度を下降させ、単結晶成長を行った。単結晶は、B の中心部分にある種結晶から成長していた。しかし、結晶成長終端では気泡が多く存在し、部分的に黒い不純物が混入していた。Fig.5 は、炭素坩堝の左端から 52mm の部分(A)の結晶の写真である。得られた結晶は、褐色で透明な単結晶であった。

6. 光吸収

得られた単結晶の光吸収測定を、光源にハロゲンランプを用い、 $1.8\text{eV}\sim 2.6\text{eV}$ のエネルギー領域について室温で行った。測定した試料は、表面を鏡面加工し、厚さを、 $98\mu\text{m}$ にしたものである。

この測定より、バンドギャップは室温で約 2.6eV である事が分かった。しかし、この試料はまだ厚いために、得られたバンドギャップは正確とは言えない。また、 2.6eV 以下ではブロードな光吸収が見られる。現在のところこの吸収が何によるかは分かっていない。

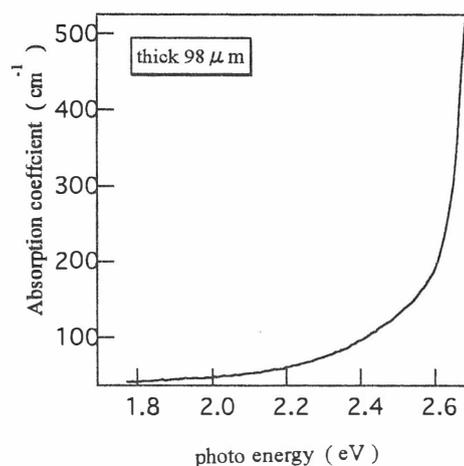


Fig.6 Optical absorption spectrum of a grown SrIn_2Se_4 at room temperature.

7. まとめ

SrIn_2Se_4 化合物単結晶を、坩堝の形状を工夫することで、過冷却をさけて成長させることに成功した。成長した結晶は上記で説明した通り、全体的に褐色で透明領域が多く存在した。しかし、結晶中にクラックや黒い不純物が生じていた。これらを回避するためには結晶成長条件を変えて、その結晶性を比較すること、および坩堝の材質を選択する等の工夫が必要である。

8. 参考文献

- 1) Wilfried KLEE und Hebert SCHAEFER; *Revue de Chimie minérale*, **16**, 1979, p. 465
- 2) Eiji NIWA and Katashi MASUMOTO; *Ternary and Multinary Compounds in the 21st Century*, IPAP Books 1(2001) pp. 39-44

CaGa₂S₄ 単結晶の良質化 II

A trial of the single crystal growth of CaGa₂S₄ with high quality II

日本大学文理学部

日高千晴、 滝沢武男

College of humanities and Sciences, Nihon University
Chiharu HIDAKA and Takeo TAKIZAWA

Abstract We have grown single crystals of CaGa₂S₄ compounds by the horizontal Bridgman method. However, these single crystals had many cracks and voids, and did not have high quality enough for optical application. Here, by means of differential thermal analysis, the relation between the variation of the melting point and the crystallinity is investigated. Based on the results, a single crystal with high quality has been grown.

1. 序

Ce³⁺を添加した CaGa₂S₄ は、青色蛍光体材料として着目され、発光素子を目指した数多くの研究が報告されている。¹⁻⁴⁾ また、Eu を添加した CaGa₂S₄ 単結晶においてレーザー発振が観測されたことから、CaGa₂S₄ 単結晶は、レーザー母体結晶として有望と考えられている。⁵⁾ 特に、Ce³⁺による発光スペクトルは、発光波長幅が広いことから、波長可変レーザーへの応用が期待される。レーザーへの応用を実現するためには、母体結晶は、クラック等を含まず、かつ、屈折率が場所により、一様でなければならない。

一方、この化合物についての基礎研究は、十分行われていない。単結晶体での評価により、より正確な結晶学的な情報が得られるとともに、光学特性においても、例えば、発光起源である Ce³⁺の置換サイトの対称性ならびに、結晶場により分裂した励起準位や発光準位等の詳細が得られる。実際に、Tanakaらは、CaGa₂S₄ と同族の化合物である SrGa₂S₄ 単結晶を用いて発光スペクトルの偏光特性を調べ、Ce³⁺が Sr サイトに置換していることを示した。⁶⁾

我々は、これまで CaGa₂S₄ 単結晶作製を融液成長法によって行ってきた。⁷⁾ しかし、クラックや気泡等が結晶中に見られ、良質な単結晶は得られていない。我々は、硫黄元素の粉末を用いて、化合物の合成を行っているため、硫黄が結晶中に十分取り込まれていない可能性がある。また、化合物を何度かアンブルから取り出して粉碎を繰り返すため、組成がずれることも考えられる。ここでは、示差熱分析と粉末 X 線解析により、特に硫黄の組成比が結晶性に与える影響について調べたので報告する。

2. 結晶作製の問題点

結晶成長に影響を与える要因として、次の2つを挙げることができる。一つは、作製条件、すなわち結晶成長速度や融液の最高温度等である。もう一つは、添加希土類の濃度である。我々の実験では、前者の条件を変えて成長を行っても、発生するクラックや気泡の数に大きな差は見られなかった。後者については、Fig.1に示す様に、0.8wt%以上の Ce^{3+} 濃度で結晶性が悪化し、PL強度が下がった。目視検査によると、 Ce^{3+} 濃度が0.8wt%以上では、結晶中に黒色

の不均一な領域がみられ、また、気泡が増加していた。このような結晶中のクラックや気泡が結晶性悪化の主な原因である。序で述べた様に、我々は、組成ずれが、この原因の一つではないかと考え、以下の実験を行った。

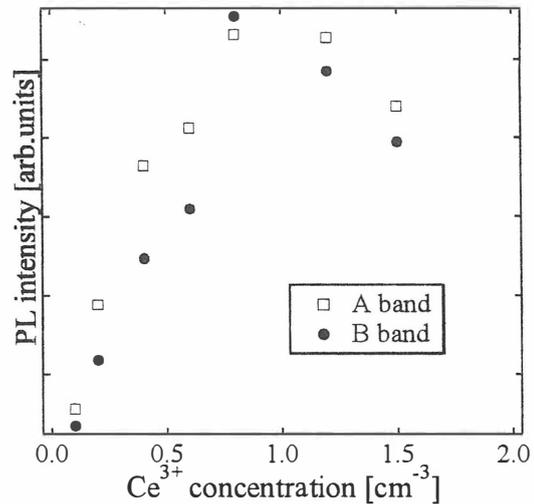


Fig.1 Integrated intensity of PL spectra of $CaGa_2S_4:Ce^{3+}$ at 2.67eV (A band) and 2.43 eV (B band) vs. Ce^{3+} concentration.

3. 示差熱分析

$CaGa_2S_x$ の硫黄の量を $x=3.90\sim 4.10$ と変えて、示差熱分析により融点の変化を測定した。示差熱分析の試料は、全質量が約0.3gになるようCa, S, Ga_2S_3

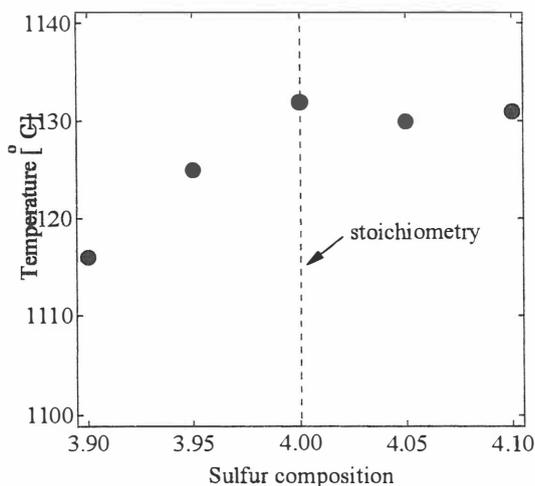


Fig.2 The variation of the melting point of $CaGa_2S_x$ against sulfur composition x by means of the differential thermal analysis.

を秤量し、7mm ϕ \times 40mm の石英管に真空封入した。測定は、1150°Cまで、2°C/min で昇温、降温させて行った。

Fig.2 に硫黄組成 x に対する融点の変化を示す。硫黄の組成が化学量論比($x=4.00$)から減少すると融点は減少する。また、この時の生成物を観察すると気泡が多く、単結晶領域が狭くなっていた。硫黄の組成 x を4.0以上に増加させると融点は一定となる。ここで示した硫黄の組成は、測定後の生成物のものではなく、仕込みの組成である。化学量論比($x=4.00$)

より過剰な硫黄は結晶中に取り込まれず、結晶は、化学量論組成で安定していると考えられる。

化合物の合成過程において、我々は、粉碎を数回、行なっているため、組成がずれる要因がある。この処理の段階で、化合物中の硫黄の含有量が減少し、融点が減少するのではないかと考えられる。そこで、硫黄の量を化学量論比より過剰にした組成から単結晶成長を試みた。

4. 単結晶成長

上述の議論に従い、硫黄を過剰に混合し、単結晶成長を行なった。まず、化学量論組成で Ca, S, Ga₂S₃ を全質量約 7g となるよう秤量し、以前に報告した方法を用い、硫黄の蒸気圧を制御して化合物を合成した。合成後の化合物に、硫黄を過剰に (x=4.05) 混合し、カーボンボート上に乗せ、これを石英管に真空封入した。



Fig.3 A photograph of a single crystal of CaGa₂S₄ grown under the excess sulfur composition. The mesh size in the figure is 1mm × 1mm.

単結晶成長は水平ブリッジマン法によって行ない、成長速度 0.25°C/h で最高温度 1135°C とした。Fig.3 に得られた結晶の写真を示す。これまでの作製法に比べ、結晶全体が透明で、クラック、気泡が抑えられた。結晶成長開始部分は、容易に劈開し、単結晶であることを示している。いままでの結晶に比べ、単結晶領域が大きく、結晶性は改良された。このことから、結晶性が悪化していた原因の一つとして、硫黄組成の減少が挙げられる。

得られた結晶の粉末 X 線回折データを Fig.4 に示す。図中には、化学量論比で作製した結晶の粉末回折線も示している。これらの X 線回折線から、格子定数を見積もると、a=20.14 Å、b=20.11 Å、c=12.14 Å であり、化学量論比で作製した結晶の格子定数

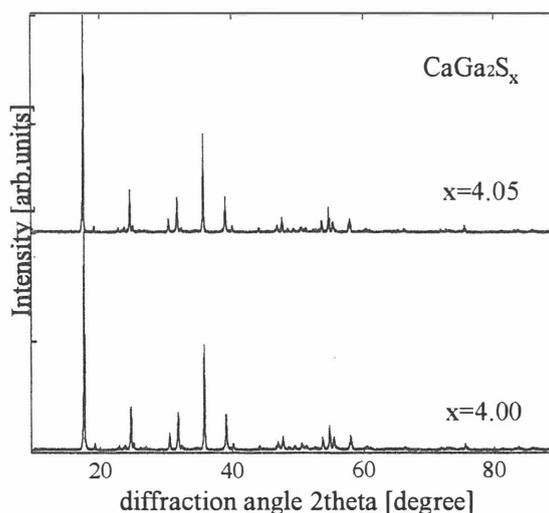


Fig.4 X-ray diffraction patterns of CaGa₂S_x grown at the composition of x=4.00 (bottom side) and x=4.05 (upper side)

($a=20.11\text{ \AA}$ 、 $b=20.08\text{ \AA}$ 、 $c=12.13\text{ \AA}$) より約 0.1%増加している。このことから、過剰に硫黄を混合して作製した単結晶は、硫黄空孔が埋まり、格子定数が増加したと考えられる。

5. まとめ

我々は、 CaGa_2S_4 単結晶の良質化を目指し、示差熱分析によって硫黄の組成を変えて化合物 CaGa_2S_x の融点を調べた。この結果、硫黄組成が $x=4.00$ より小さくなると、化合物の融点が減少し、結晶性も悪くなった。一方、硫黄組成を $x=4.00$ より大きくすると、結晶は化学量論比で安定に化合するようになる。そこで、この結果を利用して硫黄を過剰に添加し、良質な単結晶の作製に成功した。また、結晶中に硫黄を注入する方法の一つとして、熱処理がある。ここでは、熱処理により硫黄を結晶中に注入する実験を試みたが、結晶性が改良されることはなかった。このことから、硫黄は、化合物が融解しているときにのみ有効に結晶中に取り込まれると考えられる。

粉末 X 線回折線から、硫黄を過剰にして作製した結晶では、格子定数が増加し、また、回折線の半値幅も減少した。この結果からも、この単結晶は、これまでの作製法で得られた結晶よりも高品質であると判断できる。

参考文献

- 1) W. A. Barrow, R. C. Coovert, E. Dickey, C. N. King, C. Laakso, S. S. Sun, R. T. Tuenge, R. Wetross and J. Kane: 1993 SID Int.Symp.Dig. (1993) 761.
- 2) S.S.Sun, R. T. Tuenge, J. Kane and M. Ling: J.Electrochem. Soc. **141** (1994) 2877
- 3) K. Tanaka, Y. Inoue, S. Okamoto, K. Kobayashi and K. Takizawa: Jpn.J.Appl.Phys. **36** (1997) 3517.
- 4) Y. Inoue, K. Kobayashi, K. Tanaka, S. Okamoto, Y. Tsuchiya and K. Takizawa: IEEE Trans. Broadcast. **42**, 259 (1996).
- 5) S. Iida, T. Matsumoto, N.T. Mamedov, Y. Maruyama, A.I.Bairamov, B.G. Tagiev, O.B. Tagiev and R.B. Dzhabbarov: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L857.
- 6) K. Tanaka, T. Ohgoh, K. Kimura, H. Yamamoto, K. Shinagawa and K. Sato: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L1651.
- 7) C. Komatsu and T. Takizawa : J.Cryst.Growth, **222-3** 574-578 (2001)

パルス電着法による CuInSe_2 薄膜の作製

Preparation of CuInSe_2 Thin Films by Pulsed-Electro Deposition

東京理科大学工学部
清水優介、魚屋皇作、遠藤三郎

Department of Electrical Engineering
Tokyo University of Science

Abstract CuInSe_2 thin films were prepared on a Mo substrate by a pulse-plating technique from aqueous solution, containing CuCl_2 , InCl_3 , SeO_2 with the pH adjusted to 1.65 at room temperature. The films characterized by scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometry and X-ray diffraction. Heat treatment of pulse-plated films under N_2 flow resulted in the formation of CuInSe_2 with single-phase chalcopyrite structure.

1. はじめに

CuInSe_2 は太陽電池セルの光吸収層として最も期待できる半導体物質の一つである。 CuInSe_2 は真空蒸着法、スパッタ法、スプレー法など様々な方法で作製されているが、電着法は低コストで大面積化が容易であるという点で大変有用な方法である。

現在までに多くの二元化合物や、三元化合物が定電位電着法により作製されてきたが、堆積が一樣ではなく、表面状態が悪いという共通の結果があるため、以上の欠点を克服しなければ、薄膜の大面積化は望めない。前述した欠点を克服するため、我々は印加電圧をパルス状にしたパルス電着法を用いることによって、 $\text{SnO}_2/\text{glass}$ 基板上において、定電位電着法により得られた薄膜より表面状態の良好な薄膜が得られることを以前に報告している[1]。 CuInSe_2 層の裏面電極としては様々な金属において研究されているが、それらの研究より Au, Ti, Mo, および Ni は CuInSe_2 に対して低い抵抗率を示すということが報告されている。しかし、Au と Ti に関してはアニール温度の上昇に伴って、 CuInSe_2 への拡散が大きいが、Ni と Mo はこれらのセルに関してオーム性接触を示す。近年、Mo は高効率太陽電池の基板としてよく用いられている。

そこで、今回の報告においては、 CuInSe_2 との界面において低い抵抗率を示し、オーム性接触を示すために高効率太陽電池の実現のために用いられている Mo 基板上にパルス電着法によって CuInSe_2 薄膜の作製を行う。

2. 実験方法

原料としては 0.1M CuCl_2 , 0.1M InCl_3 , 0.1M SeO_2 を用い、Cu 源、In 源、Se 源の比をそれぞれ 4 : 5 : 10 とする。図 1 に装置の概略図を示す。アノード電極として Pt 板、カソード電極として Mo 基板を対向させ、極板間距離は 3cm、とし

た。参照電極としては飽和甘口電極(SCE)を用い、カソード電位をポテンションスタットにより制御した。浴の液温は 25°C、pH を 1.65 に調整し成膜中は攪拌を行わず、電着時間を 30 分間とし、カソードに印加する電圧を -0.4 から -0.9 [V vs. SCE] の範囲で変化させる。また印加するパルス方形波を決定する条件としてパルス周期 T は 3 [ms]、デューティサイクル θ は 33 [%] で固定した。ここでデューティサイクル θ はパルス時間と (パルス時間 + パルス休止時間) の比とし、以下のように定義する。

$$\text{Duty cycle} = \frac{\text{on-time}}{\text{on-time} + \text{off-time}} \times 100$$

以上の条件で as-deposited 膜の作製を行い、カソード電位の変化させた時の as-deposited 膜中の In/Cu 比および Se/Metal 比を測定する。また、カソード電位が -0.7 [V vs. SCE] の時に得られた as-deposited 膜を N₂ flow 中でアニールすることによって CuInSe₂ 薄膜の結晶化を行う。アニール時間を 30 分、アニール温度を 300 ~ 500°C の範囲で変化させ、得られた膜中の組成評価および構造評価を行う。

3. 結果および考察

3.1. as-deposited 膜の作製

図 2 にカソード電位を変化させたときの as-deposited 膜の組成を示す。カソード電位が -0.4 から -0.6 [V vs. SCE] においては In/Cu 比が stoichiometry な値からは大きく離れ Cu 過多となっているが、-0.7 から -0.9 [V vs. SCE] においては In/Cu 比が 1 に近づいていることがわかる。Se/Metal 比に関しては -0.4 から -0.6 [V vs. SCE] においては Se 過多であるが、-0.7 から -0.9 [V vs. SCE] においては Se/Metal 比が約 1.5 という値をとる。この値は若干 stoichiometry な値からはずれているが、後述する結果からもわかるようにアニール後に Se が抜けることを考慮してカソード電位が -0.7 [V vs. SCE] の as-deposited 膜のアニールを行い、CuInSe₂ の結晶化を行った。

3.2. アニールによる as-deposited 膜の結晶化

図 3 に as-deposited 膜のアニール前後における X 線回折結果を示す。これより、as-deposited 膜では結晶化が確認できないがアニールを行うことにより CuInSe₂ の結晶化が可能であることが確認できる。

また図 4 にカソード電位 -0.7 [V vs. SCE] で成膜を行った as-deposited 膜を N₂ flow 中で 30 分アニールした時のアニール前後における as-deposited 膜の組成変化を示す。これより、アニール温度の変化に対して In/Cu 比にはほとんど変化が見られないうが、Se/Metal 比はアニール温度の上昇に伴い大きな減少が確認できた。これは、アニール中に as-deposited 膜中の Se が減少しているためであると考えられる。また図 5 に図 4 の膜のアニール後の膜の X 線回折ピークを示す。これよりアニール温度が 300°C から 450°C までは温度の上昇に伴って、単相の CuInSe₂ 結晶の成長が確認でき、温度の上昇に伴って結晶性の向上が確認できるが、500°C においては In₂O₃ の異相が現れている。これは図 4 の組成分析の結果とあわせて考えるとアニール温度 500°C において Se の減少が大きく、as-deposited 膜の組成が stoichiometry

な値から大きくずれていることが原因と考えられる。図 6 にカソード電位-0.7 [V vs. SCE]においてパルス電着を行い、N₂ flow 中で 400°C、30 分アニールした CuInSe₂ 膜の断面 SEM 像を示す。これより一様な膜厚で、平滑な表面を持つ膜が得られたことが確認できる。

4. 結論

今回の報告において CuInSe₂ 薄膜を Mo 基板の上に室温においてパルス電着法により堆積させた。その as-deposited 膜をアニールすることにより CuInSe₂ の結晶化を確認できた。また、アニール温度に関しては 450°C以下において CuInSe₂ 薄膜の XRD パターンを確認でき、温度の上昇に伴い結晶性の向上が確認できたが、500°C においては異相のピークが現れている。今回の報告において 450°C以下の膜において図 2 の組成分析結果とあわせて得られた膜の評価をすると、アニール温度 400°C において最も stoichiometry な組成に近く、結晶性のよい CIS 薄膜が得られることを確認した。

参考文献

- [1] S. Endo, Y. Nagahori and S. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35(1996) pp. L1101-L1103 Pt. 2, No. 9A

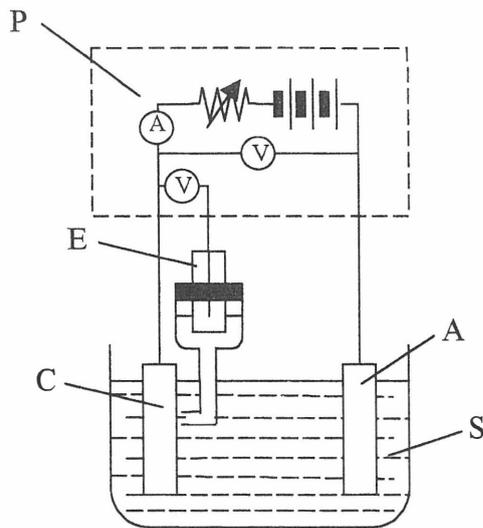


Fig. 1. Experimental apparatus for depositing CuInSe₂ thin films. P: potentiostat / galvanostat, E: saturated calomel electrode, C: cathode, A: anode, S: solution.

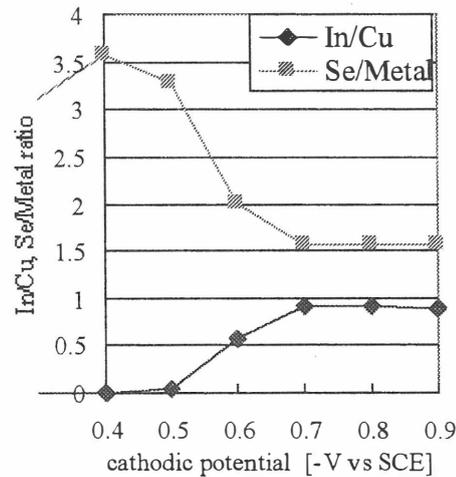


Fig. 2. Relation between cathode potential and composition of the films.

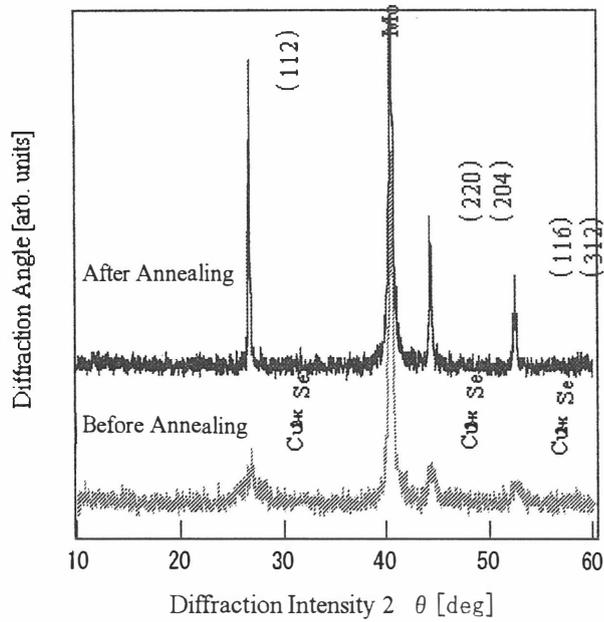


Fig. 3. The XRD patterns of as-deposited and annealed CuInSe_2 thin films.

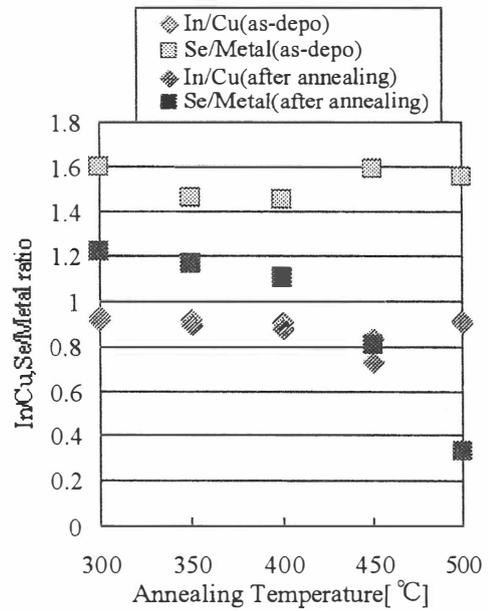


Fig. 4. Relation between annealed temperature and composition of the films.

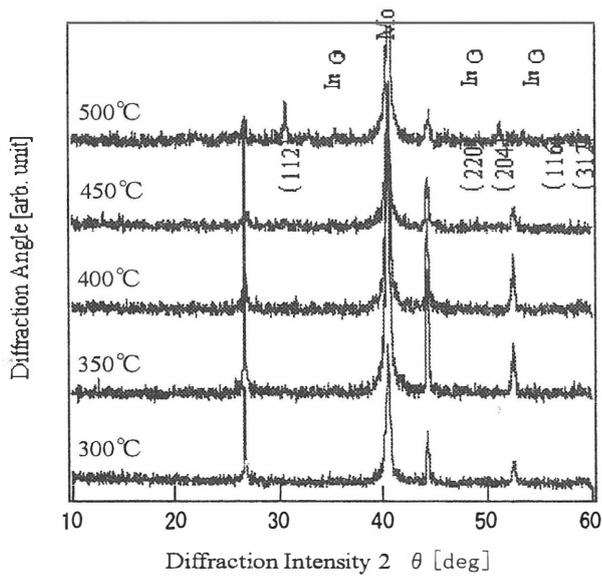


Fig. 5. The XRD patterns of the deposited films, annealed in N_2 flow for 30 min.

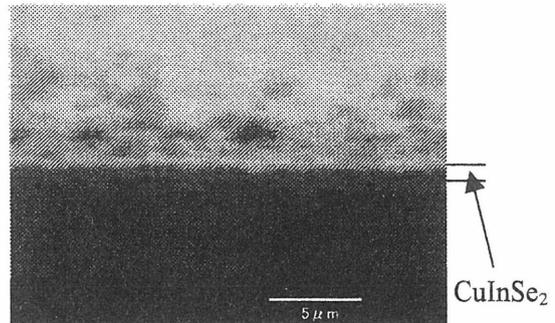


Fig. 6. SEM micrographs of cross section of CuInSe_2 thin films.

DESe による Se 化法を用いた CuInSe₂ 薄膜の作製及び構造評価

Use of diethylselenide for preparation of CuInSe₂ thin films by selenization of metal precursors

東京理科大学理工学部、筑波大学物理工学系¹、東京理科大学工学部²
石附純、山本貴史¹、中村元宜、出口隆弘、安藤静敏²、中西久幸、秩父重英²

Abstract

A less-hazardous and low cost selenization method for the preparation of CuInSe₂ films was demonstrated using diethylselenide [(C₂H₅)₂Se:DESe] as a Se source alternative to H₂Se. By using N₂ as a carrier gas, potential H₂ leakage was removed. The structural and optical properties of CuInSe₂ films were characterized using EPMA, XRD, SEM, and Photoluminescence measurements. We found that the grain size of CuInSe₂ has increased and the fraction of Cu-Se extra phase has decreased with increasing substrate temperature.

1.はじめに

CuInSe₂ (以下 CIS) は、光吸収係数が大きく、高変換効率・低コストな薄膜太陽電池材料として注目されており、そのデバイスの大面積化に有効な手段として Se 化法が知られている。Se 化法では通常 H₂Se を Se 化ガスとして用いているが、H₂Se は TLV が 0.05 ppm と有毒であり、特定高圧ガスに指定されている。従って漏洩の危険性がつきまとい、経費がかかるという問題点がある。一方、我々の提案している Se 化法¹⁾では、Se 源に常温・常圧で液体の有機金属である DESe[(C₂H₅)₂Se:DESe]を用いているため、爆発の危険性が無く、可燃性でない窒素をキャリアガスに用いる事により²⁾、より安全なプロセスを実現できる。そこで本研究では、DESe を用いた Se 化法を確立するために、Se 化時の基板温度を変化させ、その影響について検討・評価した。

2.実験方法

真空蒸着法により、Cu/In=1.0 のプリカーサ基板 (膜厚 A=0.7 μm、B=1.0 μm) を作製した。DESe を Se 源、窒素をキャリアガスとし、反応管内においてプリカーサ基板の温度を Sample 1 は 450 °C、Sample 2 は 475 °C、Sample 3 は 500 °C、Sample 4 は 525 °C、Sample 5 は 550 °C と変化させて Se 化を行った。成長時間は全て 60 min である。

成長した CIS 薄膜に対して、EPMA、XRD、SEM 観察、PL 測定を行い、評価を行った。

3.結果および考察

Table.1 に各試料の EPMA 測定による組成分析結果を示す。Se 化後の CIS 薄膜の組成は全体的に Cu-rich であった。これは、プリカーサを同時蒸着法で作製しているために、昇温過程において、プリカーサが Se と反応する前に膜中から In が蒸発してしまったためだと考えられる。その Cu-rich な CIS 薄膜が形成されると考えられるため、膜中に Cu-Se の異相が形成されている可能性があると考えられる。

		Cu 相対組成比	In 相対組成比	Se 相対組成比	Cu/In 比
Sample1 (450°C)	A	—	—	—	—
	B	1	0.82	0.69	1.23
Sample2 (475°C)	A	1	0.99	2.33	1.01
	B	1	0.47	0.87	2.13
Sample3 (500°C)	A	1	0.74	1.73	1.35
	B	1	1.35	2.45	0.74
Sample4 (525°C)	A	1	0.89	2.04	1.12
	B	1	0.63	1.33	1.59
Sample5 (550°C)	A	1	0.83	—	1.21
	B	1	0.68	1.62	1.48

Table1.Result of the EPMA for the thin films after selenization

次に成長した各試料の結晶性を調べるために X 線回折測定を行った。Fig.1 にプリカーサ膜厚 0.7 μm のサンプル(Sample A)を Se 化した結果、Fig.2 にプリカーサ膜厚 1.0 μm のサンプル(Sample B)を Se 化した結果を各々示す。Fig.1 の 500 °C、525 °C、550 °C、Fig.2 の 500 °C においてカルコパイライト構造特有の (103) 面に起因する回折線が観測されたことより、カルコパイライト構造の CIS 薄膜が成長したと考えられる。Fig.1 の 450 °C、475 °C、Fig.2 の 450 °C、475 °C、525 °C、550 °C においては、カルコパイライト構造と同定することは出来なかったが、多結晶状の CIS に起因するピークが観測された。また、一部 Cu-Se の異相に起因する回折線も観測された。この回折線の強度は、基板温度の上昇に伴い、減少していることが分かる。Table.1 Sample 3B の組成分析の結果、及び、Fig.2 の 500 °C における X 線回折結果を比較すると、In-rich にもかかわらず、Cu-Se の異相に起因する回折線が観測された。これは、プリカーサの組成上のムラが大きいためと考えられる。同一のプリカーサを分割して用いて各試料としているため、全て同様の組成上のムラがあると考えられる。

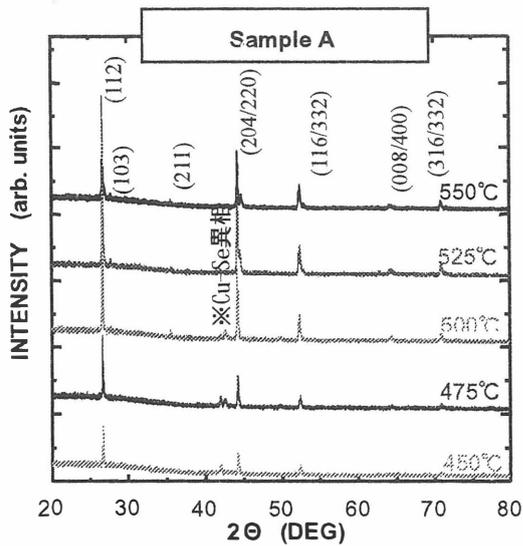


Fig1.XRD pattern of CuInSe_2 (Sample A)

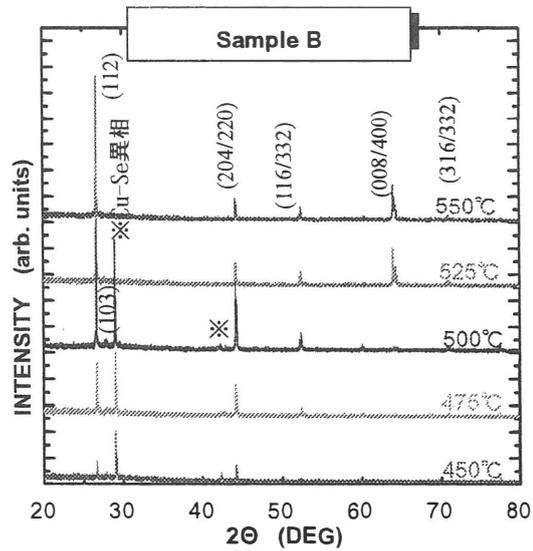


Fig2.XRD pattern of CuInSe_2 (Sample B)

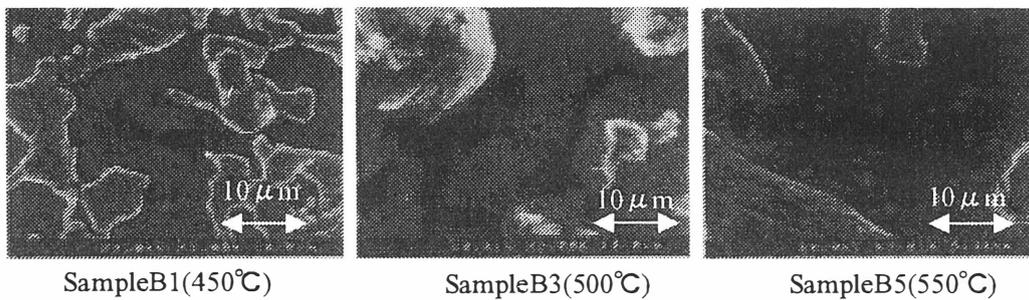


Fig3 SEM micrograph of the Sample B thin films after selenization

次に成長した CIS 薄膜の表面状態を観察するために、SEM 観察を行った。Fig3 に Sample B の Se 化後の表面状態を示す。各 SEM 画像の中心部影の部分に CIS 薄膜が形成されている。Sample B1 では結晶粒が $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度、Sample B3 では $0.6 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 程度、Sample B5 では $1.0 \mu\text{m}$ 程度と、Se 化時の基板温度の上昇に伴い、粒径が大きくなること分かる。また各 SEM 画像における明るい部分が Se 化時の基板温度の上昇に伴い減少していること分かる。XRD の結果と併せて考えると、この SEM 像における白い部分は、Cu-Se の異相であると推測できる。基板温度の上昇に伴い、Se 化反応が促進され、In の再蒸発が幾分か抑制されたため、その結果 Cu-Se 異相が減少したと思われる。

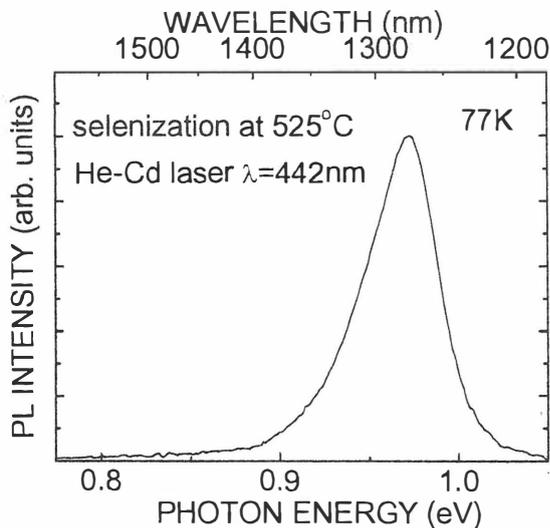


Fig.4 PL spectrum of the thin films after selenization measured at 77K

Fig.4にこれらの試料における典型的なPLスペクトルを示す。測定は77Kで行い、励起光源にHe-Cdレーザー($\lambda=442\text{nm}$)を用いた。測定結果から、0.97eV付近に伝導帯-アクセプタ発光に起因すると考えられる発光帯⁴⁾が観測された。DESeを用いたSe化法においても問題無くCIS薄膜が得られていることが分かる。しかしながら、ここでは示さないが、膜の組成比がストイキオメトリから大きくずれた試料に関しては、Cu-Seに起因する発光やdeep levelからの発光が観測された。このことから、Se化後に得られるCIS薄膜の構造的・光学的な特性はプリカーサ作製時における組成および均一性の制御が重要であることが分かる。

4. 結論

DESeを用いたSe化法により、多結晶状のCIS薄膜を作製することが出来た。Se化時の基板温度が高くなると、結晶粒が大きくなる傾向が見られた。しかし、商業的観点よりSe化温度は低い方が好ましい。よって、Se化時の基板温度における、さらなる最適温度条件の模索が必要と考えられる。また、組成比のずれ、表面の乱雑さ、過去の報告例²⁾を考え、プリカーサの膜質によりCIS薄膜の質が決定されると考えられる。よって、Cu-Inプリカーサの条件を模索する必要がある。

- 1) SF. Chichibu, M. Sugiyama, M. Obasami, A. Hayakawa, T. Mizutani, H. Nakanishi, T. Negami, and T. Wada, *J. Cryst. Growth* **243**, 404 (2002).
- 2) T. Yamamoto, M. Nakamura, J. Ishizuki, T. Deguchi, S. Ando, H. Nakanishi, and SF. Chichibu, *The 13th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-13)*, Paris, France Oct. 14-16, (2002) P2-37.
- 3) M. A. Contreras *et al.*, *Thin Solis Films* 361-362, 167 (2000)
- 4) Kushiya *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 54 (1995)

ジエチルセレンを用いたセレン化法による CuInSe₂ 薄膜の成長過程の観察

Observation of the growth process of CuInSe₂ film by selenization using diethylselenide

東京理科大学理工学部¹⁾ 東京理科大学工学部²⁾ 筑波大学物理工学系³⁾

¹⁾ 中村元宜 ³⁾ 山本貴史 ¹⁾ 石附純

²⁾ 安藤静敏 ¹⁾ 出口隆弘 ¹⁾ 中西久幸 ³⁾ 秩父重英

Department of Electrical, Electronics, and Computer Engineering,
Tokyo University of Science¹⁾

Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science²⁾

Institute of Applied Physics and Graduate School of Pure and Applied Sciences,
University of Tsukuba³⁾

¹⁾Motonori Nakamura, ³⁾Takashi Yamamoto, ¹⁾Jun Ishiduki¹⁾,

²⁾Shidutoshi Ando, ¹⁾Takahiro Deguchi, ¹⁾Hisayuki Nakanishi, ³⁾Shigefusa Chichibu

Abstract CuInSe₂ thin film was prepared by the selenization method using diethylselenide[(C₂H₅)₂Se:DESe] as a Se source. To investigate the growth process for the selenization, the sample which has selenized incompletely was treated with KCN-etching, and we found that CuSe phase plays an important roll on the growth of CuInSe₂ films by the selenization.

1.はじめに

CuInSe₂(以下 CIS)系薄膜太陽電池の大面積化にはセレン化法が有効であることが知られている。しかし、一般的な気相セレン化法はセレン源に H₂Se が用いられている。この物質は人体に非常に有害でありかつ常温で気体であるため取り扱いが困難である。そこで、我々は常温で液体であり H₂Se に比べ取り扱いが容易である DESe に着目しセレン化を行い、CIS 薄膜の作成に成功した¹⁾²⁾。しかしその成長過程はまだ解明していない部分も多い。そこで本研究では成長時間を変化させ、セレン化時の成長過程の観察を行った。

2.実験方法

本実験では DESe のキャリアーガスとして N₂、大気圧下でセレン化を行った。プリカーサは Mo との付着力向上のために Mo 上に Cu を堆積させ、セレン化した際に In が再蒸発することを防ぐ為に Cu/In/Cu 積層構造にした。

セレン化の条件は成長温度 530 °C、DESe 供給圧力 0.3 Torr、成長時間は 1.5 時間(Sample A)と 0.5 時間(Sample B)の二つの条件にて成長を行った。

評価法は構造評価に XRD、表面観察には SEM を用いた。

3.結果および考察

Fig.1 に成長時間 0.5 時間と 1.5 時間の CIS 薄膜の XRD 測定の結果を示す。1.5 時間成長を行ったサンプル(Sample A)はカルコパイライト構造をもつ CIS が成長できている事がわかる(Fig.1(b))。SEM による観察の結果からも Sample A は 3 μm 程度のグレインが形成されている(Fig.2(b))。一方 0.5 時間成長を行ったサンプル(Sample B)では、CuSe 系の異相が観測された。(Fig.1(a))

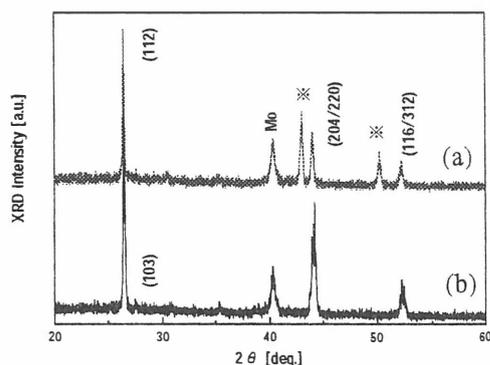


Fig.1 XRD patterns of CuInSe_2 film for growth time (a)0.5[h];(b)1.5[h]

積層構造のプリカーサは、成長が開始されると徐々に Cu と In が均等に混ざり合い、Cu-In 混合物の形態を取ると推測される。ここで、観測された CuSe 異相(Fig.1(a))がどのように分布しているかは、①プリカーサ表面で Se と反応し表面のみに分布している、もしくは②深さ方向にも一様に Se と反応し膜全体に分布している、という二つの形態が考えられる。

そこで、CuSe 異相の分布を調べるために KCN 処理を施した。結果を以下に示す。

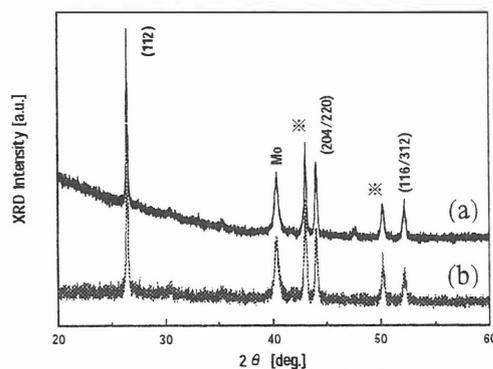


Fig.3 XRD patterns of CuInSe_2 film (a)with;(b)without KCN treatment

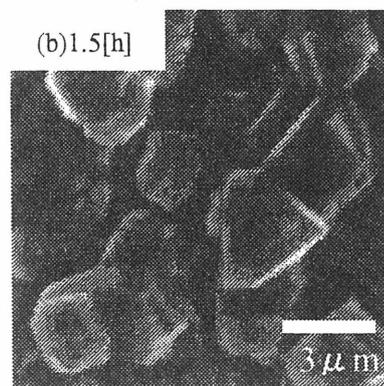
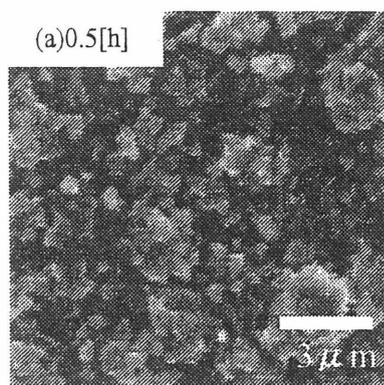


Fig.2 SEM images in a surface

XRD パターンから、KCN エッチング前後で CuSe と CIS に起因するピークの相対的な強度は同程度であるといえる(Fig.3)。Fig.4 から粒径の大きさに変化は現れていないことがわかる。この結果から、CuSe は表面だけではなく、膜全体に拡散していると推測され、DESe から解離した Se は成長初期段階で深さ方向に拡散していると考えられる。

ところで、CIS の代表的な成長法である三段階法では、基板温度 523 °C 以上において液相 CuSe を介した成長が大粒径化に寄与していると報告されている³⁾。

本成長は 530 °C において行われている為、Sample B において観測された CuSe は成長中、液相の状態にあると考えられる。

以上の結果から Sample B は成長過程にあると考えられ、成長過程において CuSe 異相が膜全体にあるということは膜全体で CuSe 液相を介した CuInSe₂ 薄膜の成長が行われていると言える。

4.まとめ

有機金属 DESe をセレン源としたセレン化法を用いてカルコパイライト構造をもつ CuInSe₂ 薄膜の成長に成功した。成長過程にあるサンプルを KCN 処理した結果、膜全体に CuSe 異相が存在していることが確認された。このセレン化法において、膜全体で CuSe 異相を介した CuInSe₂ 薄膜の成長が行われていると考えられる。しかし、本報告においてプリカーサの Cu/In 比の制御に問題があり、このため Cu-rich に偏ったプリカーサをセレン化することにより CuSe 異相が形成されたという可能性もある。今後はより厳密なプリカーサ組成比の制御を行う必要がある。

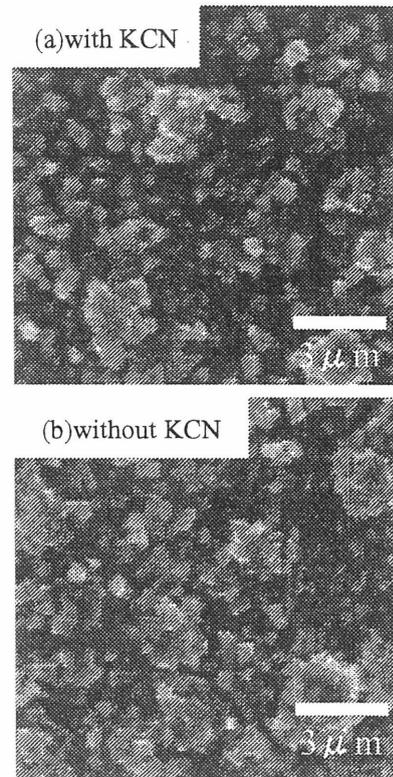


Fig.4 SEM images in a surface

参考文献

- 1) S.F. Chichibu, M. Sugiyama, M. Ohbasami, A. Hayakawa, T. Mizutani, H. Nakanishi, T. Negami, T. Wada. *Journal of Crystal Growth* **243** (2002) 404-409
- 2) T. Yamamoto, M. Nakamura, J. Ishizuki, T. Deguchi, S. Ando, H. Nakanishi, S.F. Chichibu *ICTMC-13* P2-37
- 3) J.R. Tuttle, M.A. Contreas, M.H. Bode, D. Niles, D.S. Albin, R. Matson, A.M. Gabor, A.L. Tennant, A. Duda, R. Noufi *Journal of applied physics* **77** (1995) 153

塗布熱分解法および DESe を用いたセレン化法による CuInSe₂ 薄膜の作製と評価

Preparation of CuInSe₂ Thin Films by Thermal Decomposition of Metal-naphthenates
and Subsequent Selenization using Diethylselenide

東京理科大学・工 学部¹・理 学部²・理工学部³、筑波大学物理工学系⁴
高山直樹¹ 宮地順子² 山本貴史⁴ 出口隆弘³ 中西久幸³ 秩父重英⁴ 安藤静敏¹

Faculty of Engineering¹, Faculty of Science², Faculty of Science & Technology³,
Tokyo University of Science
Institute of Applied Physics, University of Tsukuba⁴

Abstract CuInSe₂ (CIS) thin films were obtained by Cu-In precursors, which were prepared by thermal decomposition of metal-naphthenate by selenization in Se vapor using Se element. However, CIS thin films obtained by selenization using the Se element were not much good. Therefore, the selenization technique using DESe in the preparation process of CIS thin films by MOD is expected in crystallinity improvement of CIS thin films.

1. はじめに

カルコパイライト形 CuInSe₂ (CIS) は、シリコンと比較して光吸収係数が $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 程度と既知の太陽電池材料の中では最も大きいため、薄膜太陽電池に適している。また CIS 薄膜太陽電池は、光劣化が少なく、放射線および宇宙線にも耐えられ、変換効率が高いことから次世代の太陽電池として注目されている。

本研究室では、CIS 薄膜太陽電池の量産性、低コスト化および大面積化の為に、有機金属塩としてナフテン酸 Cu およびナフテン酸 In を用いた塗布熱分解法で Cu-In precursor を作製し、Se 元素を用いて Se 化を施し CIS 薄膜の作製を行ってきた[1]。しかしながら、Se 化に Se 元素を用いた方法では良質、且つ、結晶性の良い CIS 薄膜が得られなかった。近年、diethylselenide [(C₂H₅)₂Se: DESe]を用いた Se 化により CIS 薄膜の作製が行われ、結晶性の良い薄膜を得た報告がなされている[2]。そこで我々も塗布熱分解法と DESe を用いた Se 化による CIS 薄膜の作製を検討した。

本研究では、良質な結晶を得るため、有機金属塩を用いた塗布熱分解法により Cu-In precursor を DESe によって Se 化を行い、最適条件の確立とその有用性について検討した。

2. 実験方法

Fig.1 に塗布熱分解法による CIS 薄膜の作製プロセスを示す。基板は coming 7059 glass を使用した。CIS 薄膜の作製は、まず初めにナフテン酸 Cu およびナフテン酸 In を Cu/In=1.0 で秤量し、次に赤外線加熱ランプを用いて加熱し、溶液中の金属塩の有機基と金属物質を熱分解することにより Cu-In precursor を作製した。このとき、熱分解時に原料からの残留カーボンを防ぐために O₂ 中で酸化反応を施し、最後に precursor 中の酸素を還元させるために N₂+H₂(10%) 中で熱処理を行った。その後、DESe を用いて作製した precursor を Se 化させることによって CIS 薄膜を作製した。Se 化は以下の条件で行った。キャリアガスには N₂ ガスを使用し、DESe とその総流量は 2 l/min とした。Se 化時間は 1 時間とし、Se 化温度は 490°C、510°C、530°C、550°C とした。

3. 結果および考察

Fig.2 に coming 7059 glass 上で様々な Se 化温度で Se 化した CIS 薄膜の X-ray diffraction (XRD) パターンを示す。その結果、全体的に(101), (103), (301)などのカルコパイライト構造特有の奇数面から回折強度が得られた。また、CIS 薄膜は Se 化温度 490°C の比較的低温から成長でき、550°C を除けば Se 化温度が高くなるにつれ結晶性が向上することが分かった。

Fig.3 に coming 7059 glass 上に作製した CIS 薄膜のそれぞれの温度における化学組成比を示す。その結果、precursor の化学組成比すなわち Cu/In は、温度に依存せず、ほぼストイキオメトリーな値であった。これらの precursor に DESe を用いて Se 化を行うと、precursor と同様、温度の依存性は見られなかったが、Cu/In は 0.9 となり In rich となった。これは、Se 化を施すことにより Cu がぬけてしまったためだと考えられる。また Metal (Cu+In) と Se の化学組成比すなわち Me/Se は、0.8 で Se rich となり、ここでも温度依存性は見られなかった。

以上のことから、化学組成比は温度に依存せず、また XRD パターンでは Se 化温度 530°C の時、カルコパイライト特有の奇数面を最も顕著に表していることが確認された。

Fig4 に、前述の結果を踏まえ温度を 530°C に固定し、30、60、90 min の時間における Corning 7059 glass 上で作製した CIS 薄膜の XRD パターンを示す。その結果、30 min の短時間で CIS 薄膜が成長し、また Se 化時間が長くなるにつれ結晶性が向上していることが分かった。しかしながら、90 min では InSe の異相が見られた。したがって、得られた XRD パターンより 60 min が最適な時間条件だと考えられる。更に化学組成比の時間依存性は認められず、Cu/In(precursor)、Cu/In(CIS)、Me/Se 比とも前述の様々な温度における化学組成比の Se 化温度 530°C の時とほぼ同じ値が得られた。

以上のことから、最適 Se 化時間は 60 min であることが確認された。

4. CONCLUSIONS

窒素ガスをキャリアガスとする DESe を用いた MOCVD での最適 Se 化条件をまとめると次のようになる。corning 7059 glass 上で CIS 薄膜を作製する最適 Se 化条件は、XRD、化学組成分析の結果から温度 530°C、時間 60 min が適していた。その時の SEM による表面写真を Fig.5 に示す。写真から低温度のときは粒径が疎になっており、また最適条件とした 530°C においてもきれいな粒径になっていなかった。今後、この問題を克服し、Mo/glass 上でより良質な CIS 薄膜太陽電池を作製することを検討する。

参考文献

- [1] S. Ando, Y. Asahi, M. Shimizu, S. Okamura and T. Tsukamoto, *Inst Phys. Conf. Ser. No. 152: Section A: Crystal Growth and Characterizaion, p. 353 (1998)*
- [2] S. F. Chichibu, M. Sugiyama, O. basami, A. Hayakawa, T. Mizutani, H. Nakanishi, T. Negami, and T. Wada, J. *Cryst. Growth* **243** (2002) 404-409

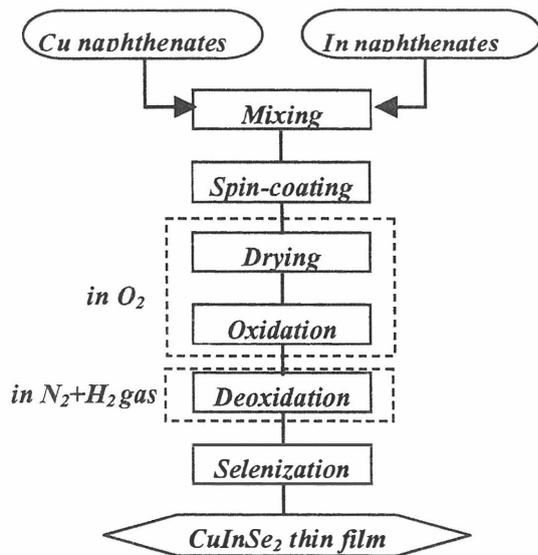


Fig.1 Flow Chart of preparation of CIS thin films by Metal-organic Decomposition.

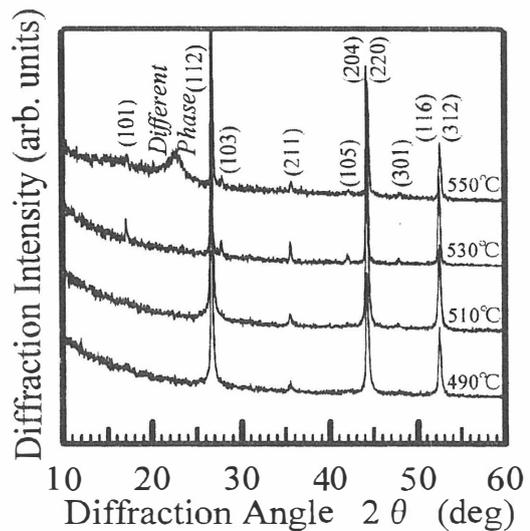


Fig.2 XRD patterns of CIS thin film on corning 7059 glass prepared at various selenization

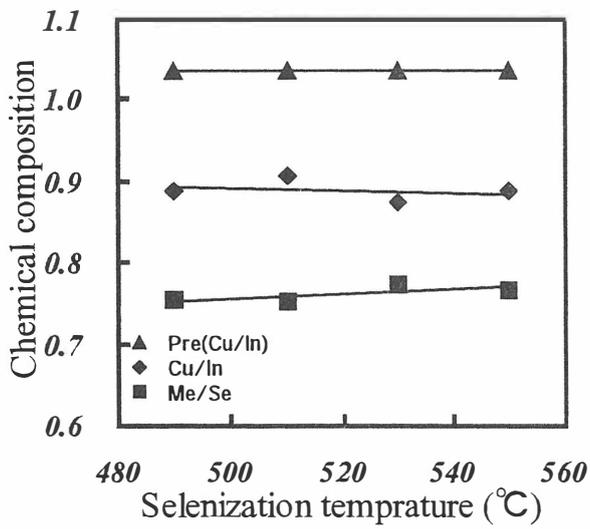


Fig.3 Chemical composition of CIS thin films on corning 7059 glass prepared at various selenization.

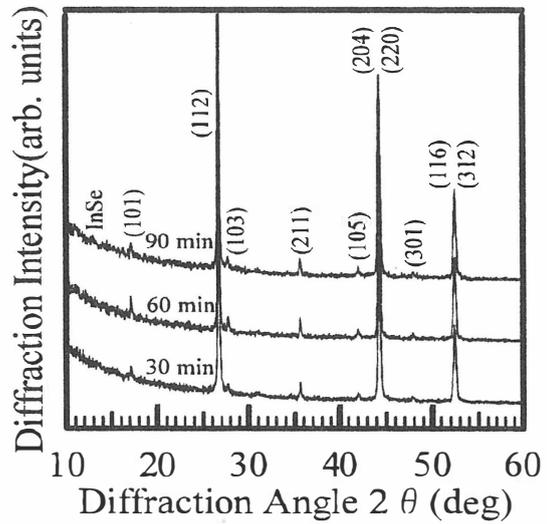
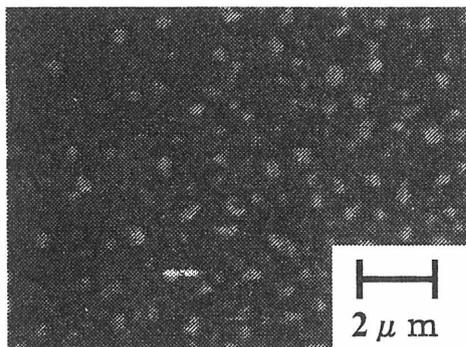
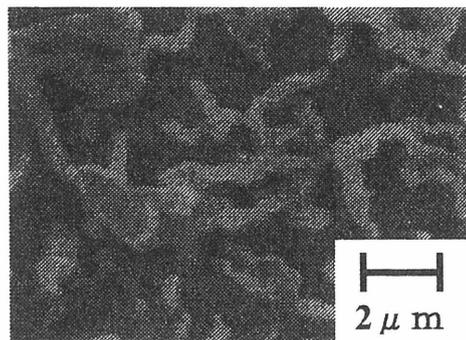


Fig.4 XRD patterns of CIS thin films on corning 7059 glass at various selenization times.



(a)



(b)

Fig.5 SEM photographs of CIS thin films on corning 7059 glass by selenization at various temperatures.

(a) 490 °C

(b) 530 °C

有機金属塩を原料に用いた塗布熱分解法による CuInSe₂ 薄膜の作製 ～酸化-還元法による CIS 薄膜の結晶性の向上～

Preparation of CuInSe₂ Thin Films by Metal-organic Decomposition with Oxidation-reduction Process

東京理科大学・工学部・理学部* 宮地順子*、高山直樹、安藤静敏、塚本桓世*

Tokyo University of Science J.Miyachi, N.Takayama, S.Ando and T.Tsukamoto

Abstract We prepared CuInSe₂ (CIS) thin films using metal naphthenates by Metal-organic decomposition. Previous to this, prepared CIS films have problems of crystalline depression. We considered that it is caused by contamination of residual carbon generated into Cu-In precursors. So we introduced oxidation-reduction process to prevent residual carbon and we succeed to improve crystallinity of CIS thin films.

1. はじめに

CIS は光吸収係数が大きいことから 1 μm 程度の膜厚で充分太陽光を吸収でき、比較的低温プロセスで作製できる。また、現在最も太陽電池として用いられている Si 系太陽電池と比べ、光劣化性がないことや、変換効率が高いことから、次世代の高効率太陽電池材料として注目されている。現在、CIS 系薄膜太陽電池の変換効率は 19%に達し、昭和シェル石油、シーメンズソーラー社、Würth Solar GmbH で 12～13%の変換効率で既に商品化されている。近年われわれは、CIS 薄膜を、有機金属塩を原料に用いた塗布熱分解法により作製してきた。塗布熱分解法は大気圧下で成膜が可能なことや、大面積化で均一な薄膜が作製でき、極めて簡単な装置を用いることから、CIS 系薄膜太陽電池の大面積化、量産化、低生産コスト化が期待できる。

これまで、われわれは、塗布熱分解法により作製した Cu-In プリカーサを、Se 化することによって、CIS 薄膜を作製してきた。Cu-In プリカーサの作製は、基板上に塗布したナフテン酸 Cu および In の混合溶液を N₂ flow 中で熱分解を施した。しかしながら、この熱分解過程において Cu-In プリカーサ中に多くの残留物（特にカーボン）が混入し、Se 化後の CIS 薄膜の結晶性が低下する原因であることが分かった。そこで、Cu-In プリカーサ中への残留カーボンを除くために、熱分解時に酸化と還元のプロセスを導入することにより良質な Cu-In プリカーサの作製を試みた。また、Cu-In プリカーサを Se 化することによって結晶性のよい CIS 薄膜を得ることを考えた。

2. 実験方法

図 1 に酸化-還元をとり入れた塗布熱分解法による CIS 薄膜作製の手順を示す。まず、ナフテン酸 Cu(3wt%)および In(5wt%)を 1:1 のモル比で秤量、攪拌を行い、スピンドクターを用いて基板上に塗布する。これに赤外線加熱ランプを

照射し熱分解を施す。以前は、ここで、窒素を流し Cu-In プリカーサを作製したが、酸化-還元法では、酸素を流しながら熱分解させて酸化を行い、その後、水素 10% を含む窒素を流しながら熱分解させて還元を行う。この工程を 3 回繰り返すことにより、Cu-In プリカーサを作製した。最後にガラス管中に Se 元素と Cu-In プリカーサを真空封入し 550°C で 1 時間 Se 化し、CIS 薄膜を作製した。

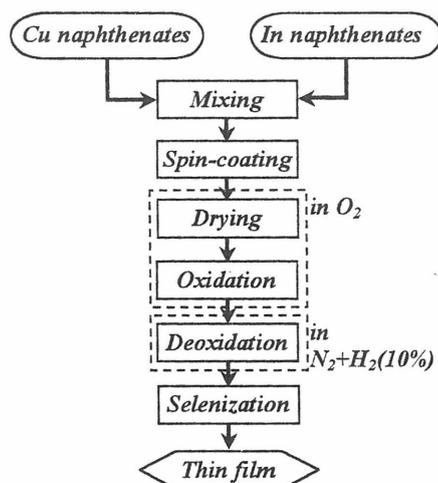


Fig1 Flow chart for the preparation of CIS by MOD

3. 結果および考察

ナフテン酸金属塩の酸化時の熱分解過程を知るために、ナフテン酸 Cu、ナフテン酸 In それぞれに酸化を施した。ナフテン酸 Cu のみの酸化温度を変化させたとき、450°C 以上でカーボンが減少することが FT-IR より確認できた。また、XRD パターンから 500°C 以上で Cu の酸化回折ピークが見られた。ナフテン酸 In のみの酸化温度を変化させたとき、Cu 同様に、450°C 以上でカーボンが減少し、In の酸化回折ピークが見られ始めた。

これらの結果をふまえて、Cu と In を 1:1 のモル比で混合させた Cu-In 混合液の酸化温度を変化させたところ、ナフテン酸 Cu、ナフテン酸 In を別々に酸化させたもの同様に 450°C 以上でカーボンが減少した。しかし XRD ではナフテン酸 Cu、ナフテン酸 In を酸化させたような各金属の酸化物回折ピークをみることが出来なかった、この原因は現在検討中である。しかしながら、ナフテン酸 Cu、In を個々に酸化させた結果から、酸化最適温度は 500°C と決定した。

次に還元時の熱分解過程を知るために、酸化温度を 500°C に固定し還元温度を変化させた。XRD の結果からは、350°C 以下では、In₂O₃ のみの回折ピークしか見られないが 450°C 以上では、Cu₁₁In₉ の回折ピークがみられ、その後温度を上げるほど、In₂O₃ に代わって Cu₁₁In₉ の回折ピークがみられた。従って還元温度は、450°C

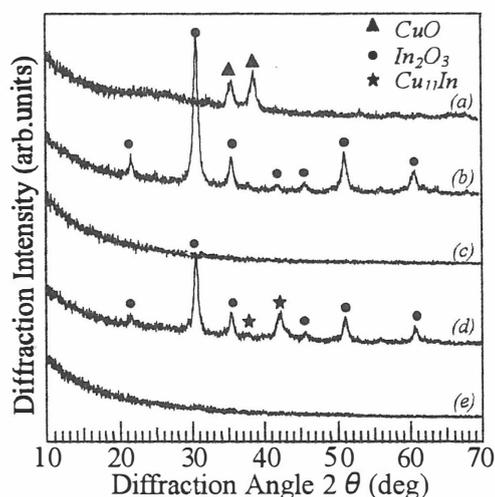


Fig 2 XRD patterns of thin film precursors prepared at various pyrolysis conditions of metal naphthenates. (a) Cu by Oxidation process. (b) In by Oxidation process. (c) Cu-In precursor by Oxidation process. (d) Cu-In precursor by Oxidation-reduction process. (e) Cu-In precursor prepared in N₂

以上必要であることが分かった。

図 2 にナフテン酸 Cu を酸化、ナフテン酸 In を酸化、Cu-In を酸化、Cu-In 酸化膜を還元、窒素中での熱分解を最適温度で作製した時の 5 種類の XRD パターンを示す。次に図 3 にこの時の FT-IR スペクトルを示す。酸化、酸化-還元をとり入れたものは、残留カーボンが減少しているが窒素中で熱分解を行ったものにはカーボンが残留している。

図 4 は酸化-還元最適温度で作製したプリカーサを Se 化して作製した CIS 薄膜と、窒素中で作製したプリカーサを Se 化して作製した CIS 薄膜の XRD スペクトルである。N₂ flow 中で作製した CIS 薄膜は CIS 薄膜の奇数面の回折ピークが見られない、しかし、酸化-還元法を取り入れることによって、奇数面の回折ピークが見られ、結晶性の向上がわかる。図 5 はこの時の FT-IR スペクトルである。酸化-還元を取り入れると残留カーボンが著しく減少している。

次に、酸化-還元プロセスの構築を行うために、酸化時、還元時のガス流量をそれぞれ、250ml/min.~1000ml/min.まで変化させて CIS 薄膜を作製した。

図 6 は酸素 250ml/min.中で酸化を行い、還元時には還元ガス流量を 250ml/min.~1000ml/min.まで変化させて作製した CIS 薄膜の XRD パターンである。比較をすると各流量に関係がなくほぼ同様に CIS 薄膜の回折ピークが見られ、CIS 薄膜が形成されたことが分かる。酸化時も同様の結果となった。

以上の結果により、酸化-還元時には各ガスの流量に関係なく CIS 薄膜が作製可能であることが分かった。

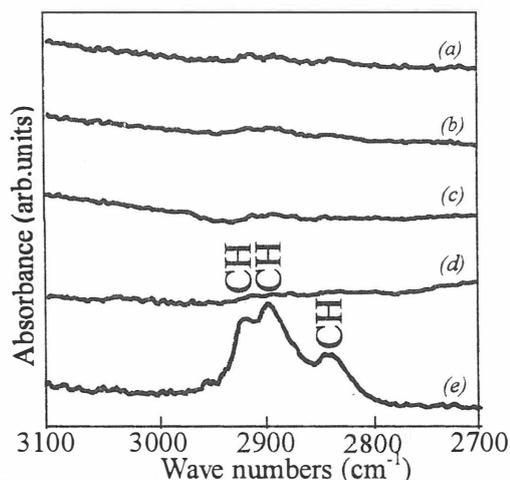


Fig 3 FT-IR spectra of thin film precursors prepared at various pyrolysis conditions of metal naphthenates. (a) Cu by Oxidation process. (b) In by Oxidation process. (c) Cu-In precursor by Oxidation process. (d) Cu-In precursor by Oxidation-reduction process. (e) Cu-In precursor prepared in N₂.

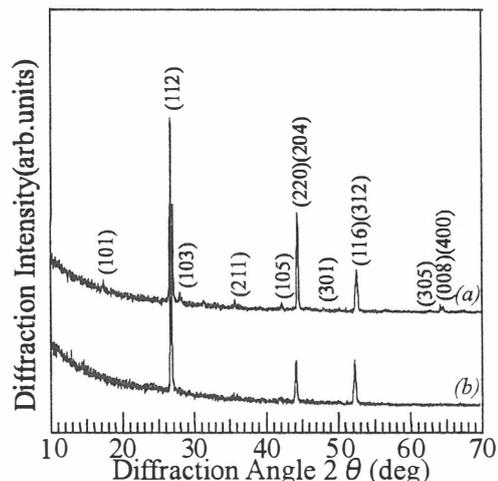


Fig 4 XRD patterns of CIS thin films prepared by MOD with various pyrolysis process. (a) Oxidation-reduction process (b) Pyrolysis in N₂

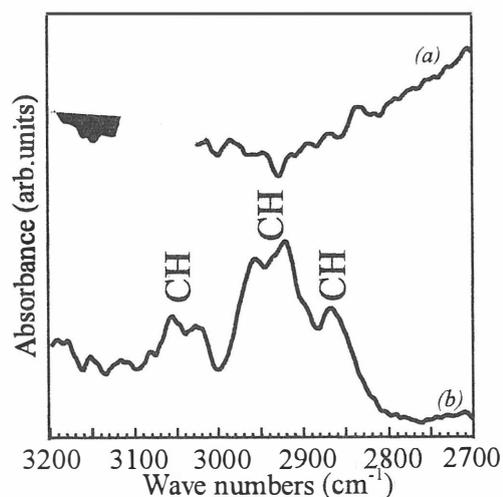


Fig 5 FT-IR spectra of CIS thin films prepared by MOD with various pyrolysis process. (a) Oxidation-reduction process (b) Pyrolysis in N₂

これらの実験は膜厚を考慮せずに行った実験だが、CIS 薄膜は $1 \mu\text{m}$ の膜厚が必要である。そこで、膜厚を増やすために、2種類の方法で Cu-In プリカーサを作製した。まず、A 工程として酸化のみを繰り返し膜厚を増やし、最後に還元し Cu-In プリカーサを作製する方法。B 工程として酸化-還元を繰り返し、膜厚を増し Cu-In プリカーサを作製する方法である。この時酸化温度、流量はそれぞれ 450°C 、 250ml/min 。還元温度、流量はそれぞれ 500°C 、 500ml/min である。図7は A 工程、B 工程、 N_2 flow 中で作製した CIS 薄膜の XRD パターンである。A 工程、B 工程の XRD パターンを比較すると、A 工程では、CIS 薄膜の回折ピークが見られ、CIS 薄膜が形成されたことが分かった。しかし、B 工程では CIS 薄膜の回折ピークを確認することが出来ず CIS 薄膜が形成されていないと思われる。この結果から、酸化-還元プロセスとして、有用な方法は酸化を何度も繰り返すことにより膜厚を増やし、最後に還元を施す方法であることが

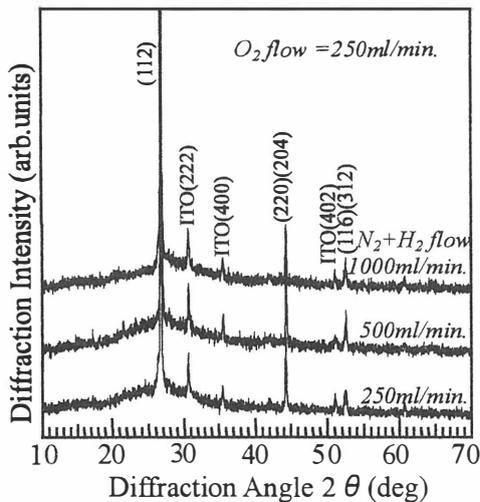


Fig 6 XRD patterns of CIS thin films prepared by MOD with Oxidation-reduction at various flow rates of N_2+H_2 (10%)
(Oxidation tem. 500°C Reduction tem. 450°C)

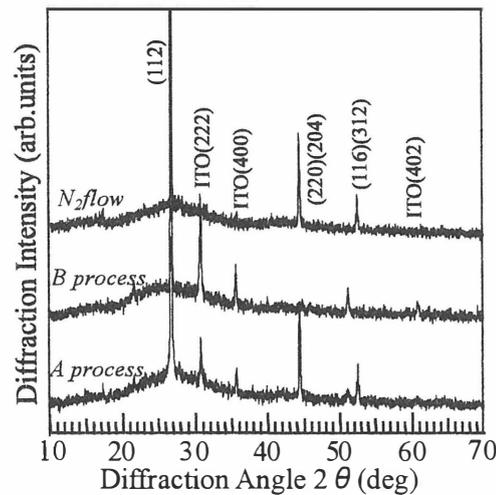


Fig 7 XRD patterns of CIS thin films prepared by MOD with various Oxidation-reduction process and prepared by MOD in N_2
(Oxidation tem. 500°C Reduction tem. 450°C
 N_2 flow process tem. 520°C)

分かった。

4. 結論

原料のナフテン酸金属塩は熱分解を施すと Cu-In プリカーサ中にカーボンが残留するという問題がある、そこで、塗布熱分解法に酸化-還元法を導入したところ、Cu-In プリカーサ膜中の残留カーボンが減少し、これを Se 化することにより良質な CIS 薄膜が得られた。本実験では、酸化最適温度 500°C 、還元最適温度 450°C と決定づけ、酸化時、還元時ともに、流すガス流量には関係がないことを見出した。また、最適作製プロセスは、酸化を何度も繰り返して膜厚を増やし、その後還元を施して Cu-In プリカーサを作製するものであり、こうして作製した Cu-In プリカーサを Se 化することにより残留有機物が少ない良質な CIS 薄膜が得られた。

超巨大磁気抵抗効果を示す $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ の

金属絶縁体転移に伴うマイクロ波誘電応答

大阪府大院工,^A 東北大金研

山本益士、野口悟、川又修一、^A 小山佳一、石田武和

Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University

^AInstitute for Materials Reserch, Tohoku University

Abstract Electromagnetic response of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ at 34 GHz was measured by a cavity perturbation method in the temperature range from 4.2 to 270 K under the magnetic field up to 13 T. Clear anomalies of complex dielectric constants were observed around the charge order (CO) phase transition of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$.

1. はじめに

ペロブスカイト Mn 酸化物 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R は 3 価の希土類イオン、A は 2 価のアルカリ土類イオン) は、スピン、電荷、軌道の自由度を持ち、それらが複雑に絡み合うことで多彩な複合物性を示す強相関係物質である。

中でも、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ は $0.3 \leq x \leq 0.75$ という広い範囲において反強磁性絶縁体 (AFI) が低温相として現れる。この低温相に外部磁場を印加すると強磁性金属相 (FM) が出現する。いわゆる超巨大磁気抵抗 (CMR) 効果を示す物質として有名な物質である。この系は低温 AFI 相に於いて混晶中の Mn^{3+} と Mn^{4+} イオンが ab 面内で整列する電荷整列 (CO) 相を示すことが知られている。他にも、スピン-キヤント磁性や $\text{Mn}^{3+}e_g$ 軌道の 3d 電子波動関数が ab 面内で整列する等、多彩な現象を示し、精力的に研究されている系である。

電荷整列相では、イオン価数の異なる同種の原子が結晶内で規則配列している。電荷秩序相転移には電荷の再配列があるため、もちろん、電気伝導メカニズムには電荷秩序が大きく関与していると考えている。

相転移の起源をダイナミクスから考える手段を提供してくれる可能性があるマイクロ波周波数を用いて、相転移の逐次性や相転移前後での 3d 電子の動的挙動が超巨大磁気抵抗効果 (CMR) の重要なポイントの一つである電荷整列 (CO) 相転移機構の解明に役立つのではないかと考えた事が本研究の動機である。また、昨今の情報化社会におけるマイクロ波帯での応用を考える上でも、GHz 帯での物性を観測、評価することは重要であると考えられる。具体的には電荷秩序相転移に伴う 34GHz でのマイクロ波誘電率 $\epsilon(\omega)$ の挙動を追いかけた。

2.実験方法

高周波測定法はマイクロ波ベクトルネットワークアナライザー (MVNA8-350, ABmm 社製) による空洞共振器摂動法を用いた。測定方法を簡単に説明する。空洞共振器内に試料を設置し、共振器の共鳴スペクトルを観測する。無負荷の空洞共振器の共鳴スペクトルを調べると共振周波数 f と試料透過マイクロ波強度 A (全半値幅 FWHM) が得られる。共振器内に小さな試料を設置して実験しても、共鳴スペクトルが得られる。ただし、共振周波数と透過マイクロ波強度 (全半値幅) にシフトが起きる。この変化量 (摂動量) から複素伝導度 $\sigma(\omega)$ 、複素誘電率 $\varepsilon(\omega)$ を評価する測定法である。空洞共振器はコンパクトであり、マイクロ波応答は温度依存性のみならず、外部磁場を印加して磁場依存性を簡単に観測できることが優位な点である。また、共振器内ではマイクロ波は特有の共振モードを形成するため、試料サイズをマイクロ波の波長に比べ十分小さくすれば、試料の設置場所を振動電場最大の位置 (E_{\max}) にも振動磁場最大の位置 (H_{\max}) にも設置することができる。これにより、試料の高周波電場応答と高周波磁場応答を分離して観測することが可能となる。本研究では $12.5\phi \times 8.5\text{mm}$ の円筒形空洞共振器 TE_{011} モード (34GHz) を用いて、 E_{\max} の位置に試料を設置している高周波伝導度、高周波誘電率を評価すること。試料は FZ 法により作製した単結晶を用いている。帯磁率測定から、CO 相転移温度 $T_{CO}=235\text{K}$ 、反強磁性転移温度 $T_N=165\text{K}$ である事が分かっている。

3.結果と考察

Fig.1 に 30 K に於ける、共振周波数 f と、マイクロ波強度の磁場変化を示す。

この結果について、重要な点を列挙すると、

I) 超巨大磁気抵抗効果を示す磁場近辺でマイクロ波強度にシャープなピークと、ブロードなピークと二段階のピークがある。

II) 低磁場絶縁相よりも、高磁場金属相の方が、共振周波数がわずかに大きい。

III) 共振周波数は一段階のピークを作る。

この三点である。一般に、金属-絶縁体転移を共振器摂動法で観測すると、Depolarization peak と呼ばれる現象を観測する (Fig.2) [1]。これによると、半値幅 (マイクロ波強度) は転移の周りで、ピークを作る。また、共振周波数は、

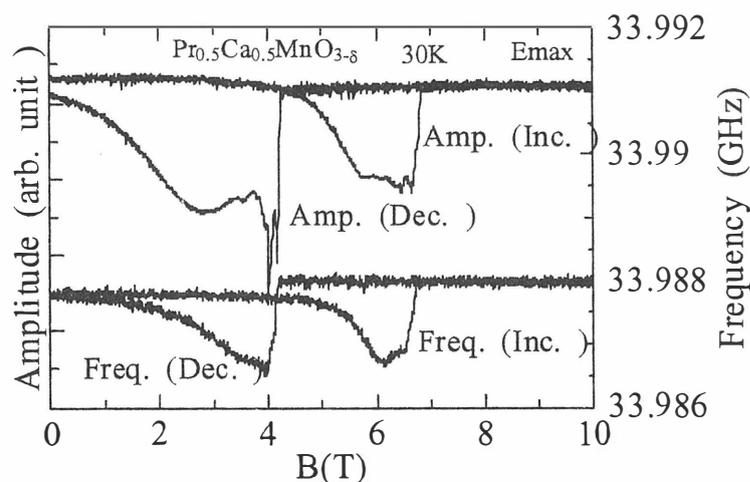


Fig.1 Resonant frequency and microwave amplitude as a function of B at 30K.

絶縁相から金属相に向けて、ステップ状に減少する。

I)、II)、III)の実験結果は、明らかに Depolarization peak の振る舞いと異なっている。II)、III)の結果は以前報告した共振周波数の温度特性と類似している[3]。

Fig.3 は $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ の 30K でのマイクロ波応答磁場依存性を高周波誘電率 $\epsilon(\omega)$ の変化としてデータ処理した結果である。大きな特徴は、①マイクロ波誘電率の実部 (ϵ_1) に負の値を取る領域が見つかった。② ϵ_1 の絶対値が全体的に $10^2 \sim 10^3$ と非常に大きい。③高磁場金属相内の ϵ_1 が大きい。④誘電率の虚部 ϵ_2 が絶縁相と金属相ではほぼ同じオーダーを持つ。

④の結果は電荷秩序転移に伴う、金属-絶縁体転移の痕跡を見ることが出来ない事を示している。

以上の解析結果は摂動法が

成立していること前提としている。解析結果に現れているような、誘電率の大きい試料系では、摂動法そのものが破綻している可能性がある事を、まずは明記しておく。解析結果の合理的な説明と共に今後とも議論していく必要がある。しかし、解析結果①、②は絶縁相での THz 領域の報告結果[3]と非常に類似している。以上から、以後の考察も摂動法が成立していることを前提とする。

MHz 領域で誘電のデバイ分散が観測されている[4]事から、マイクロ波領域以上の周波数で誘電率が再度上昇する機構がある事が考えられる。誘電率に負の領域があることに関して、まずは、報告[3]にあるように、転移に伴い電磁波の放射がある場合が考えられる。金属-絶縁体転移に伴う誘電分散が電荷整列の影響で非常に大きくなっている可能性も考えられる。金属相での誘電異常に関しては、③、④の結果から、有機導体 $\lambda - (\text{BEDT-TSF})_2\text{FeCl}_4$ [5]と同様に金属相内で、誘電的なエネルギーロスが存在している事が考えられる。私たちは金属相

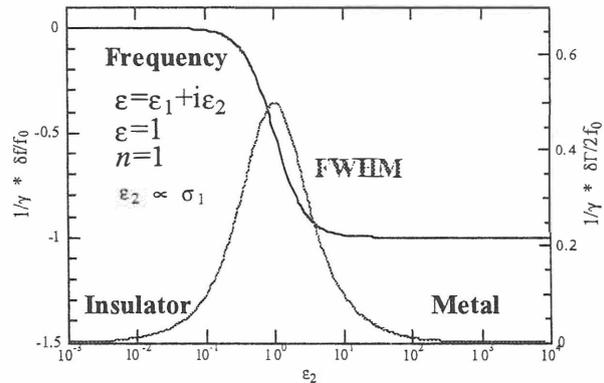


Fig.2 Behavior of resonant frequency and that of FWHM with metal - insulator transition.

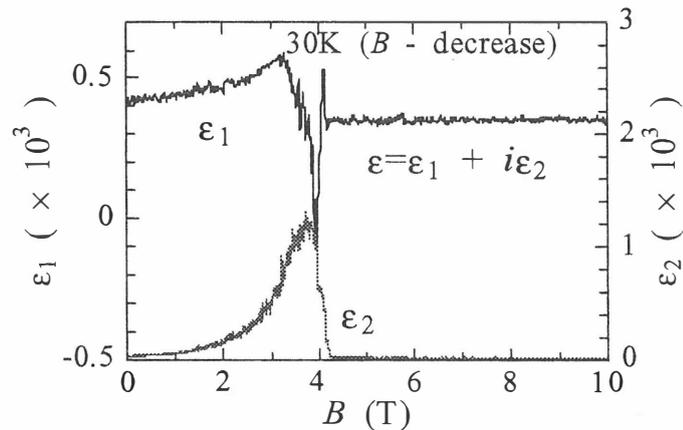


Fig. 3 Dielectric constant as a function of B at 30K.

内でも電荷秩序がマイクロ波の周期程度（ピコ秒以上）の短い時間、時間ゆらぎとして存在している結果、以上のことが生じる可能性もあると考えている。以上の考察に関しては現時点ではいずれも、決め手に欠けており、測定結果に現れたマイクロ波強度の二段階分離の明確な説明にも不十分である。前述したように、摂動法の破綻の可能性、解析方法を含め、実験結果の合理的な説明が今後の課題である。同様に、考察の議論のため周波数依存性、方向依存性等の測定も今後の課題である。最後に、Fig. 4 に実験結果の B-T 相図を示す。マイクロ波応答から得られた B-T 相図は磁化測定から得られた結果より低磁場で現れる事が解る。

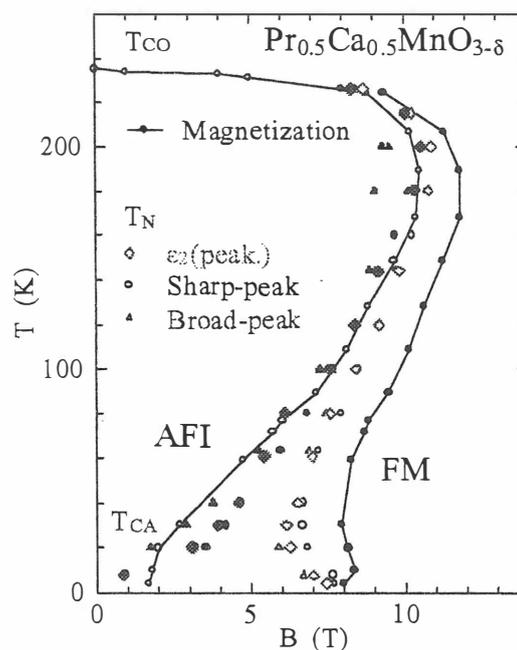


Fig.4 B-T phase diagram determined from magnetization and microwave.

4.まとめ

本研究では超巨大磁気抵抗効果に対して、マイクロ波誘電率に負の領域が現れる事、マイクロ波周波数では超巨大磁気抵抗効果を意味する磁場誘起の絶縁体金属転移が現れていない可能性があることを示した。また、電荷整列相転移が二段階に分裂している事をマイクロ波の振動電場応答から観測している。これらの結果は $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ の電荷整列相転移の解明にはマイクロ波誘電率の特異な変化が強く関係している事を示している。

参考文献

- [1] O. Klein, S. Donovan, M. Dressel, G. Gruner, Int. J. Infrared and Millim. Waves, 14 (1993) 2423.
- [2] M. Yamamoto, S. Noguchi, S. Kawamata, J. Phys. Soc. Jpn. (Suppl.) 71 (2002) 148.
- [3] N. Kida, M. Tonouchi, Phys. Rev. B 66 (2002) 024401
- [4] S. Yamada, T. Arima, K. Takita, J. Phys. Soc. Jpn. 68. (1999) 3701
- [5] H. Matsui, H. Tsuchiya, E. Negishi, H. Uozaki, Y. Ishizaki, Y. Abe, S. Endo, and N. Toyota; J. Phys. Soc. Jpn. , 70 (2001) 2501.

旋光性をもつ異方性結晶の分光コノスコーピー干渉像

Conoscopic Interference Figure of Optically Active Aisotropic Crystals

大阪府立大学 大学院 工学研究科 山本信行、マメドフナジム、沈用球
日本大学 文理学部 日高千晴、滝沢武男
電気磁気材料研究所 丹羽英二、増本剛

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University,
Nobuyuki Yamamoto, Nazim Mamedov and Yonggu Shim,
College of Humanities and Sciences, Nihon University,
Chiharu Hidaka and Takeo Takizawa,
Research Institute for Electric and Magnetic Materials,
Eiji Niwa and Takashi Masumoto

Abstract Low order interference images in optic-axis conoscopic light figures of optically active AgGaS₂ and TeO₂ are investigated in the visible spectral range at room temperature. Light figure patterns of AgGaS₂ are found not to be affected by optical activity. Unlike the case of AgGaS₂, light figures of TeO₂ are influenced by optical activity strongly in low orders of interference. The results are compared with that for optically inactive CaCO₃.

1.はじめに

分光コノスコーピー干渉像は異方性結晶の光学的評価や相転移の様相を探るのにとっても有用な手段である[1,2]。強力な準モノクロ光源と冷却可能な超薄型クライオスタットをそなえたコノスコーピー光学系による干渉像をビデオカメラで取込み定量的な解析を可能とする装置の構成[1]と、複屈折の波長分散の新しい決定法の考案[3]により、われわれはこれまでの古典的なコノスコーピー的手法を超えた応用を考えてきた。この新しい手法により、D_{3d}対称性をもつ旋光性のないCaCO₃での実験と解析の良好な一致をすでに確認している[4]。この報告では、大きい旋光性をもつ、D_{2d}対称のAgGaS₂[5]とD₄対称のTeO₂[6]へのこの手法の拡張を検討する。

2. CaCO₃, AgGaS₂ および TeO₂の分光コノスコーピー像

観察に用いたCaCO₃, AgGaS₂, TeO₂ 結晶は(001)面でカットし研磨し、それぞれ、1.225mm, 8.20mm, 1.42mmの厚さをもつ。実験装置の構成については[1]を参照してほしい。これらの結晶は1軸性であり単一の複屈折で特徴づけられる。図1にこれらの結晶の複屈折を示す。TeO₂ は全域で正結晶、AgGaS₂はバンド端付近で正結晶から負結晶へと変化する特徴をもち、497.3nmに等方性波長[5]をもつ。CaCO₃は全域で負結晶である。原理的にはこれらの結晶の光軸方向で観察できるアイソクロメイツ曲線は次式で近似される半径をもつ多重円である。ここで、Mは光学系で定まる拡率、 Δn は複屈折、dは結晶の厚さ、mは干渉像の次数である。

$$R_m \approx M \frac{m\lambda}{2\Delta n} \sqrt{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2d\Delta n}{m\lambda}\right)^2}} \quad (1)$$

2.1 旋光性のない場合

CaCO₃ [4]とAgGaS₂ の干渉像の波長依存性を図2に示す。CaCO₃の干渉像では4つ以上のアイソクロメイツが観測され、それぞれの半径は波長の増加とともに単調に増加している。しかし、AgGaS₂では、その半径ははじめに476nmから484nmまで増加し、そのあと488nmから504nmまでの間でそれぞれのアイソクロメイツのコントラストがあいまいとなる波長域があり、510nm以上の波長で再びアイソクロメイツが明瞭に観測できるようになり、その半径は波長の増加とともに減少していく。CaCO₃では、条件、 $2d\Delta n/m\lambda \gg 1$ が満たされるので、式(1)は式(2)のように近似でき、

$$R_m \approx M \sqrt{\frac{md\lambda}{2\Delta n}} \quad (2)$$

となりあうアイソクロメイツの半径の比も式(3)のような一定値になることが期待できる。

$$\frac{R_{m+1}}{R_m} \approx \sqrt{\frac{m+1}{m}} \quad (3)$$

AgGaS₂でも、少なくとも $m=1, m=2$ ではこの条件が満たされるが、アイソクロメイツが明確に観測できない488nmから604nmの範囲では、 Δn が小さいために式(1)の近似そのものが意味をなさない。図3に3つの結晶の R_2/R_1 比を波長の関数として示した。CaCO₃では全域で $\sqrt{2}$ の値を保つ。AgGaS₂では長波長域で $\sqrt{2}$ を保つが、アイソクロメイツの観測できなくなる波長に近いところで大きくなっている。TeO₂では長波長端で $\sqrt{2}$ に近づ

くが、短波長の λ_1 に近づくと急に大きく特異性をもつ。TeO₂のこの特異性は旋光性の影響をを考慮しないと説明できない。

2.2 旋光性のある場合

旋光性のある場合にはない場合に比べてアイソクロメイツの半径は次の近似式で示される程度の増加をみる事が導かれる[7]。ここで、 n は常光線の屈折率、 Δn は旋光性のない場合の複屈折の値である。

$$|\Delta R_m| \approx M \sqrt{\frac{m\lambda d}{2\Delta n}} n^3 \rho G \quad (4)$$

この式によると、半径の増加への旋光性の影響は常に正の値をもつ ρG 積に依存する。ここで、 ρ は楕円率、 G は旋回テンソルの垂直成分であり、ともに入射角に依存するので、この積は m 次のアイソクロメイツを観測する入射角 θ_m に強く依存する。TeO₂ではこの積が θ_m の増加とともに急速に減少するために低次のアイソクロメイツは大きく旋光性の影響を受けるが、高次のそれはあまり影響を受けない。したがって、TeO₂の R_2/R_1 比は図3に示したように旋光性の強い影響を受けて、 $\sqrt{2}$ から大きくづれていく。

TeO₂の5次までのアイソクロメイツの半径の波長依存性の様相を図4に示す。645nmから585nmまでの干渉像は1次のアイソクロメイツが観測できる波長域での変化を示す。各次数のアイソクロメイツはそれぞれの観測範囲が限定され、 λ_m で示される波長で消えていくことになる。 λ_m の波長は

$$\lambda_m = \frac{1}{m} n^3(\lambda_m) G_{\parallel}(\lambda_m) d \quad (5)$$

(5)式で与えられ、ここで、 G_{\parallel} はTeO₂の旋回テンソルの G_{33} 成分の絶対値である[7]。一方、AgGaS₂では G_{33} は対称性によりゼロであり光軸方向の干渉像には強い旋光性の影響は見られない。

3. 結論

この研究により分光コノスコープ干渉像の手法が異方性結晶の光学定数におよぼす旋光性の影響を見るのに有用であることを確認した。

参考文献

- [1] N. Yamamoto, N. Mamedov, T. Shinohara and T. Kunie, J. Cryst. Growth **237-239**, 2023 (2002).

- [2] N. Mamedov, Y. Shim and N. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. (to be published).
- [3] N. Mamedov, N. Yamamoto and T. kunie, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 4983 (2001).
- [4] Y. Shim, N. Mamedov and N. Yamamoto, J. Appl. Phys. **91**, 4110 (2002).
- [5] M. Susaki, N. Yamamoto, H. Horinaka, Wen-Zheng Huang and Y. Cho, Jpn. J. Appl. Phys. **33** Part A, 1561 (1980).
- [6] T. Takizawa, J. Phys. Soc. Jpn. **48**, 505 (1980).
- [7] N. Mamedov, N. Yamamoto, Y. Shim, Y. Ninomiya and T. Takizawa, Jpn. J. Appl. Phys. (Submitted).

Figure captions

- Fig. 1 Wavelength dependencies of birefringence of TeO₂, AgGaS₂ and CaCO₃. the cross-point of vertical and horizontal dashed lines is the isotropic point (λ_i) of AgGaS₂.
- Fig. 2 Conoscopic light figure patterns of CaCO₃ and AgGaS₂ for different wavelengths.
- Fig. 3 Wavelength dependencies of the ratio of the radiuses of the second to first isochromates of TeO₂, AgGaS₂ and CaCO₃. Horizontal dashed line shows the "thick-sample" limit equal to $\sqrt{2}$. Vertical dashed lines indicate the isotropic point (λ_i) of AgGaS₂ and short-wavelength limit (λ_1) for observation of the first-order ($m=1$) isochromatatic curve of TeO₂.
- Fig. 4 Wavelength dependencies of the radiuses of isochromates with different interference orders (m) for TeO₂. Vertical dashed lines indicate the short-wavelength limits for each interference order. the inset figure is light figure patterns for $m=1$ of TeO₂.

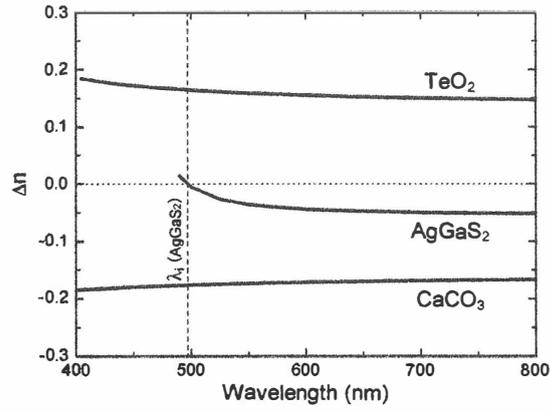


Fig.1

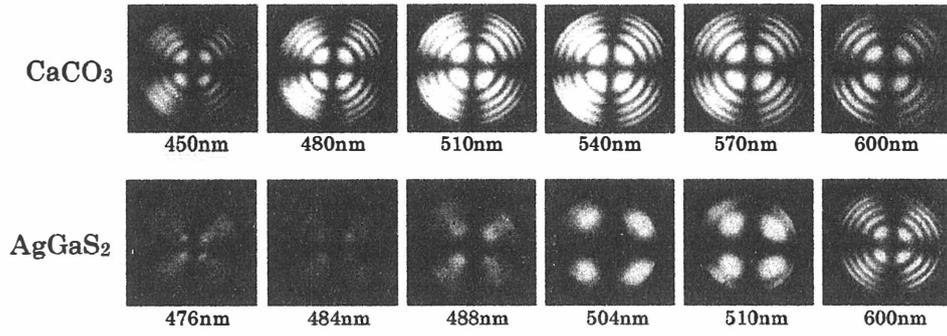


Fig.2

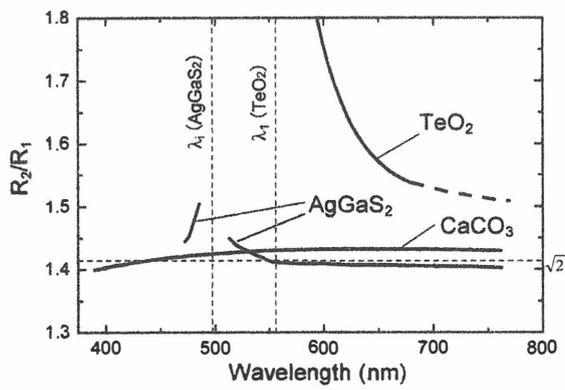


Fig.3

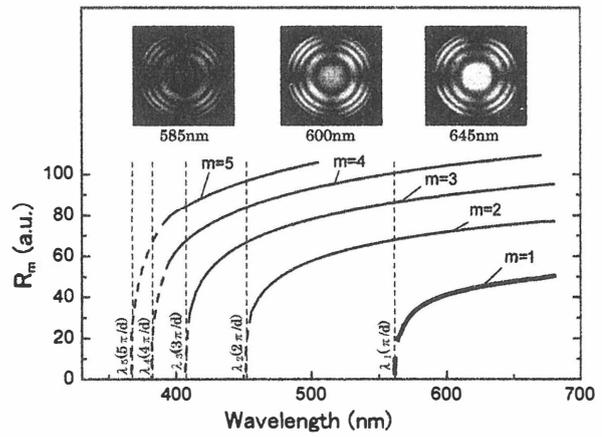


Fig.4

広いバンドギャップを持つ CaGa_2S_4 単結晶の
バンド端および透過領域での偏光透過強度測定
Polarized Transmission Intensity Measurements
at and below Energy Gap of Wide-Gap Single Crystalline CaGa_2S_4 .

大阪府立大学大学院 工学研究科
沈 用球, ナジム マメドフ, 山本信行

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University
Yonggu Shim, Nazim Mamedov and Nobuyuki Yamamoto

Polarized transmission intensity studies have been performed on wide-gap biaxial CaGa_2S_4 at room temperature. The effective value of partial birefringence in (100) plane is determined to be comparatively large varying from 0.14 to 0.50 with increasing photon energy from 1.9eV to 3.5eV. Four critical points for inter band optical transitions are displayed by spectroscopic ellipsometer. These points are believed to largely contribute into optical properties below energy gap of CaGa_2S_4 .

1. はじめに

CaGa_2S_4 は約 4.15eV のバンドギャップをもつ斜方晶系の 3 元化合物ワイドギャップ材料である。この物質は Ce や Eu をドーピングすることで効率の良い発光を示すことからフラットパネルディスプレイやレーザーへの応用が期待されている。

そこで、これら応用面においてバンド端以下の可視光領域での CaGa_2S_4 の光学特性を調べるのが重要となる。特に、この結晶は斜方晶系に属する光学 2 軸性結晶であることから、3 つの主誘電率方向に対して各光学定数を求める必要がある。また、バンド端以下の領域での屈折率の波長分散はバンド端付近の吸収による特異点の影響を受けるため、バンド端付近の特異点に対する解析も必要である。

ここでは、 CaGa_2S_4 単結晶に対してバンド端以下のエネルギー領域に対しては偏光透過強度 (Polarized Transmission Intensity, PTI) 測定を用いて(100)面内の複屈折の大きさを見積もり、また、バンド端付近の吸収領域に対しては分

光エリプソメトリ測定を行い、バンド構造の異方性について評価を行った。

2. PTI 測定による CaGa_2S_4 の光学異方性評価

ブリッジマン法で作製した CaGa_2S_4 単結晶の(100)劈開面に対して PTI 測定^[1]を行った。光源に Xe ランプを用いて 1.9-3.5eV の領域について(100)面内の部分複屈折の測定を行った。偏光子、検光子、試料の主誘電率方向は Fig.1 に示す配置で行い、偏光子、検光子方向が直角の場合(Fig.1(a))の強度 (I_{\perp}) と平行の場合(Fig.1(b))の強度 (I_{\parallel}) を測定した。それぞれの強度は複屈折 n 、試料の

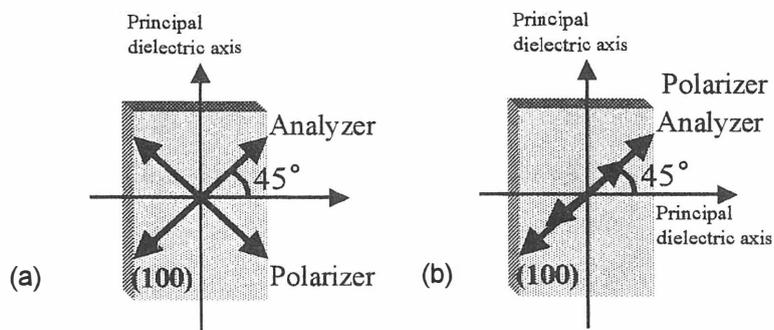


Fig.1 Optical configuration of polarizer and analyzer for PTI measurements. (a) crossed, (b) paralleled.

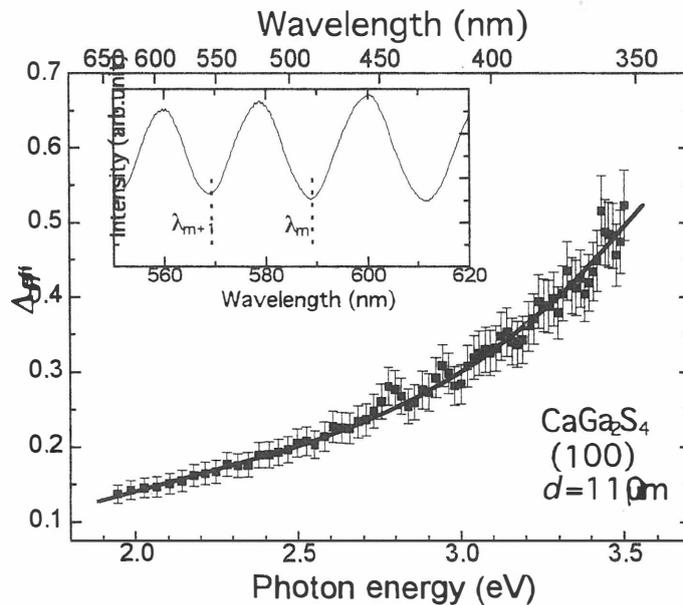


Fig.2 Photon energy dependence of in-(100)-plane effective birefringence obtained from the spectral ratio I_{\perp}/I_{\parallel} (inset) for a 110_m plate of CaGa_2S_4 .

厚さ d , 波長 λ の関数で次のように表される.

$$I_{\perp} = I_0 \sin^2 \delta, \quad I_{\parallel} = I_0 \cos^2 \delta \quad \left(\delta = \frac{\pi}{\lambda} \Delta n d \right) \quad (1)$$

ここで I_0 は光源強度である. また, I_{\perp} , I_{\parallel} の干渉フリンジ (Fig.2 の inset) から次の式のように有効複屈折 n_{eff} を求めることが出来る.

$$\Delta n_{\text{eff}} = \frac{1}{d} \frac{\lambda_m \lambda_{m+1}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}} \quad (2)$$

測定結果を Fig. 2 に示す. CaGa_2S_4 の [010], [001] 方向に対する主屈折率間の複屈折が 0.14-0.50 となり大きな異方性を持つことがわかった.

3. 分光エリプソメトリによる CaGa_2S_4 の誘電率測定

CaGa_2S_4 は三つの主誘電率を持つために完全な誘電率の測定のためには 2 つの異なる結晶面が必要となる. しかし, ここでは (100) 面以外に大きな結晶面を得ることが出来なかったため, この (100) 面に対して 1.5-6.3 eV の領域で位相変調型分光エリプソメータを用いて誘電率の測定を行った. エリプソメトリより測定される Ψ , Δ から誘電率を導出するにあたり, 本来ならば表面に酸化膜の影響や光学異方性の影響を考慮しなければならないが, ここでは単純な 2 相モ

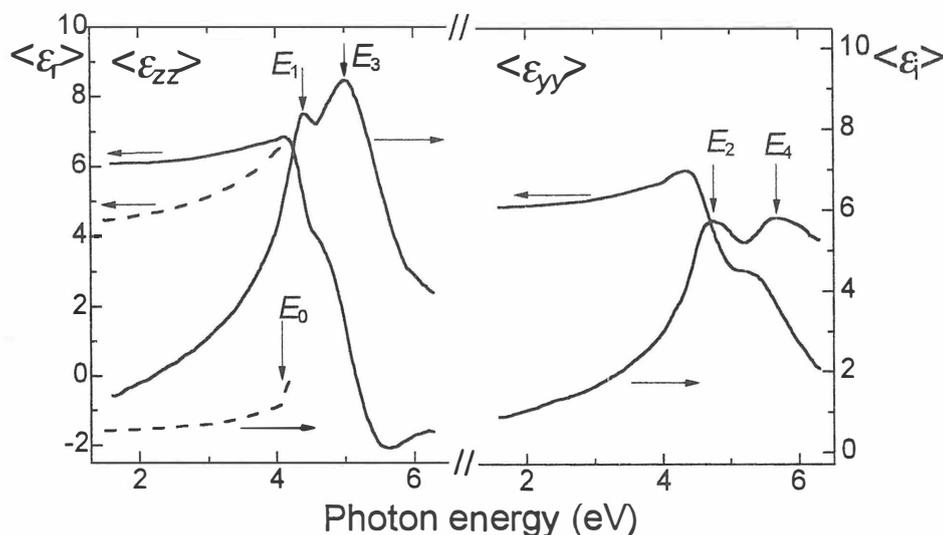


Fig.3 Pseudo values of real and imaginary parts of diagonal components of dielectric function tensor of single crystalline CaGa_2S_4 . Dotted line: Pseudo values of dielectric function of CaGa_2S_4 , as obtained from measurements on polycrystals^[3].

デルを適用した。

Fig.3 に二つの主誘電率方向に対する擬誘電率成分, $\langle \epsilon_{zz} \rangle$ と $\langle \epsilon_{yy} \rangle$ の実部と虚部のスペクトルを示した。誘電率の実部, 虚部共に強い異方性を持っていることがわかる。このことから, Fig.2 の PTI 測定の結果から得られた(100)面内の大きな複屈折を準定量的に説明できる。また, 誘電率の相対的な大きさからこの CaGa_2S_4 が光学正結晶であることがわかった。次に誘電率の虚部のスペクトルからは矢印で示すように $E_1 \sim E_4$ の4つの特異点が観測された。ここで, 下付の数字はエネルギーの低い特異点から番号を付けている。バンドギャップを示す E_0 特異点は表面処理を施した多結晶表面から得られているが^[2], 今回の測定では観測されなかった。今回の誘電率スペクトルの測定結果から zz 成分に対して $E_1(4.40\text{eV})$, $E_3(4.96\text{eV})$ が, yy 成分に対して $E_2(4.75\text{eV})$, $E_4(5.66\text{eV})$ の特異点が見られた。ここで, E_1 と E_2 のエネルギー位置は多結晶の CaGa_2S_4 で観測されたもの^[3]と非常に良い一致を示していた。今回の単結晶に対する測定では, これらの特異点が zz , yy 成分に分離されて観測された。

4. まとめ

CaGa_2S_4 単結晶の(100)面に対する PTI 測定により 1.9-3.5eV の範囲で 0.14-0.50 という大きな複屈折を持つことを明らかにした。また, 位相変調型分光エリプソメータを用いて 1.5-6.3eV の範囲に4つの異方性を持つ特異点を観測し, この特異点の異方性がバンドギャップ以下の光学特性に大きな影響を与えていることを明らかにした。また, CaGa_2S_4 の擬誘電率テンソルの主軸方向成分をはじめて求めることができた。

参考文献

- [1] N. Mamedov, Y. Shim, N. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) pp.1-6.
- [2] N. Mamedov, N. Yamamoto, S. Iida, Light scattering and ellipsometric studies at and below energy gap: polycrystalline calcium and strontium thiogallates, submitted for publication in proceeding of ICTMC-13.
- [3] N. Mamedov, S. Iida, H. Toyota, T. Aoki-Matsumoto, A. Kato, B. Tagiev, O. Tagiev, R. Dzhabarov, N. Yamamoto and T. Shishido: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **39-1** (2000), pp.287-289.

Light Scattering and Ellipsometric Studies at and below Energy Gap: Polycrystalline Calcium and Strontium Thiogallates

(a) *Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University, Gakuen-cho 1-1,
Sakai, Osaka 599-8531, Japan*

(a) *Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology, Kamitomioka,
Nagaoka, 940-8532, Japan*

Nazim Mamedov(a), Hideyuki Toyota(b), Nobuyuki Yamamoto(a) and Seishi Iida (b)

With allowance only for single light scattering processes, an approach based on peculiar angles is considered to solve the problem of restoration of the dielectric function from ellipsometric measurements at and below energy gap on polycrystalline materials with macroscopic roughness. It is shown that at least for macroscopically and mildly rough surfaces, scattering changes only the amplitude diminution while the phase remains unchanged. This offers a possibility to restore ellipsometric angles that are unperturbed by scattering provided that parameters of surface distribution are known. Another possibility is to determine parameters of surface distribution for polycrystalline materials with known optical parameters. Ellipsometric data on polycrystalline calcium and strontium thiogallates are briefly overviewed in connection with the performed analysis. The results of comparison show that both multiple scattering and overlayer-type effects can be involved in the transient region between diffraction and geometric optics.

1. Introduction

The problem of adequate treatment of ellipsometric data from polycrystalline media has not been settled yet. Quantitative examinations on polycrystalline film patterns of Si and Ge by above-energy gap ellipsometric measurements have been concerned mainly with the microscopic roughness.¹⁾ For this kind of roughness, which is common for polycrystalline media with grain sizes far below the wavelength of the light, Aspnes has established BEMA (Bruggeman's effective medium approximation) as the most universal and fairly rigorous approach.²⁾ However, surface irregularities with correlation length comparable or above the wavelength of the utilized light are often present in the polycrystalline materials and also need adequate ellipsometric treatment.

In this paper we are considering this problem within single light scattering scenario, focusing on photon energy ranges at and below energy gap. Influence of multiple scattering, which is believed to be the main source of depolarization of light scattered from inhomogeneous dielectrics in the regions of transparency, is not considered but can

be easily revealed by measuring degree of light polarization at different angles of incidence. For last purpose phase-modulated spectroscopic ellipsometry is thought to be the best experimental technique among the others.

2. Macroscopic Roughness and Ellipsometric Data for Principal Angle of Incidence

As known, pseudo-dielectric function (PDF) is calculated from standard isotropic ellipsometric parameters Ψ and Δ assuming a two-phase model (TPM) of the reflecting media.³⁾ This function, which is known to be a good approximation to the real one when surface roughness consists of contaminants only⁴⁾, can be found from the ellipsometric data for principal angle of incidence, i.e. the angle Φ_p for which the phase change Δ equals $\pi/2$, in the form

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 = \tan^2 \Phi_p \left(1 - 2 \sin^2 \Phi_p \sin^2 \Psi_p \right) \quad (1a)$$

$$\varepsilon_i = 2nk = \left| \tan^2 \Phi_p \sin^2 \Phi_p \sin 4\Psi_p \right| \quad (1b)$$

for real and imaginary parts, respectively.³⁾ The principal angle Φ_p , the angle, Φ_m , of minimal elliptic ratio corresponding to a minimum, Ψ_m , of the amplitude diminution Ψ , and the Brewster angle, $\Phi_B = \arctan n$, are equal only in the case of the transparent media with perfect surface.

The standard case below energy gap, as well applicable to our samples, is a situation with n very large compared to k ($n \gg k$), and n and k , both smooth and increasing functions of photon energy. In the region below energy gap all the above angles are presumed to be practically the same. The small absorption ($k \ll 1$) can lead only to a difference within several minutes, as can be shown using equation (1) and the expression for Φ_m ⁵⁾ in the form

$$\tan^8 \Phi_m + \frac{a^2 - b^2}{1 - b} \tan^6 \Phi_m + \frac{a^2 - b^2}{1 - b} \tan^4 \Phi_m - 4a^2 \tan^2 \Phi_m - 4a^4 = 0, \quad (2)$$

where $a = n^2 - k^2$ and $b = n^2 + 3k^2$. On account of the absorption the splitting between the above angles can occur only in one way: $\Phi_p - \Phi_m > 0$, $\Phi_m - \Phi_B > 0$.

For principal angle of incidence we can write that

$$\operatorname{Re} \left(\frac{R_p''}{R_s} \right) \equiv 0 \quad (3a)$$

$$\operatorname{Im} \left(\frac{R_p''}{R_s} \right) \equiv 2 \tan \Psi_p \quad (3b)$$

providing that condition $\tan \Phi_p = \tan \Phi_m \approx \tan \Phi_B$ (TPM) is fulfilled. Here, R_p and R_s are

the complex amplitude coefficients of the reflectance for p- and s- components of the light encountering analyzer, respectively. Symbol ($\prime\prime$) means second derivation. For simplicity we have omitted a very small term, $2\tan^3\Psi_p$, from the right-hand part of relation (3b).

For mildly rough surface ($\sigma/l \ll 1$, σ - the height of the surface fluctuations, l - correlation length) with $l \gg \lambda$ - light wavelength, using formalism⁶⁾ for scattering in the plane of incidence, one can obtain that

$$\tan(\Psi_p + \delta\Psi) \sin \delta\Delta = \frac{\alpha}{2} \operatorname{Re}\left(\frac{R_p''}{R_s}\right) \equiv 0 \quad (4a)$$

$$\tan \Psi_p - \tan(\Psi_p + \delta\Psi) \cos \delta\Delta = \frac{\alpha}{2} \operatorname{Im}\left(\frac{R_p''}{R_s}\right) \equiv \alpha \tan \Psi_p \quad (4b)$$

where α is a positive constant related to the variance of the surface distribution, $\delta\Psi$ and $\delta\Delta$ are the deviations from Ψ_p and $\pi/2$, respectively. From (4a) and (4b) we get automatically that $\delta\Delta$ equals zero and all the effect will appear in the form

$$\tan \delta\Psi = -\alpha \frac{\tan \Psi_p}{1 + \tan^2 \Psi_p} \quad (5)$$

or ellipsometric measurements at principal angle of incidence can give information on the distribution of the surface irregularities provided that we have a good reference system for comparison.

If condition $\tan \Phi_p = \tan \Phi_m$ is fulfilled but $\tan \Phi_m$ is not equal to $\tan \Phi_B$ (TPM), both $\delta\Psi$ and $\delta\Delta$ are different from zero. If we assume that for this case the functional connection in general form is the same as before we can write instead of (4a) and (4b) that

$$\tan(\Psi_p + \delta\Psi) \sin \delta\Delta = f_1 \quad (6a)$$

$$\tan \Psi_p - \tan(\Psi_p + \delta\Psi) \cos \delta\Delta = f_2 \quad (6b)$$

where f_1 and f_2 are some functions that can be found explicitly by substituting the experimental $\delta\Psi$ and $\delta\Delta$ into the (6a) and (6b). Such characterization might be useful for finding empirical correlation between the grain size and ellipsometric parameters. Also, fulfillment of the condition $\tan \Phi_p = \tan \Phi_m$ in this case provides an opportunity to characterize the reflection from polycrystalline materials using an effective refraction index instead of the real one.

Finally, if neither of the above conditions is fulfilled, no simple characterization of the

scattering from polycrystalline material is possible and one must take into account the effects of multiple scattering and overlayer.

3. Polycrystalline Calcium and Strontium Thiogallates

Comparison with recent ellipsometric data^{7,8)} on polycrystalline wide-gap semiconductors, such as CaGa_2S_4 (CGS) and SrGa_2S_4 (SGS), which are oriented for application in light emitting devices⁹⁻¹¹⁾ shows a qualitative agreement with the above-obtained results. In particular, in the photon energy ranges free of multiple scattering $\delta\Psi$ does really adopt negative values when passing from SGS with large (L) grain size to SGS with small (S) grain size. However, $\delta\Delta$ does not take on zero values for the transient character of the spectral range for which ellipsometric data were obtained. For the transient range between diffraction and geometric optics overlayer-type effects can already become appreciable, changing the simple above-described picture. Data obtained for CGS-L and CGS-S do show that such a scenario does really take place. For CGS-S with grain size smaller than that of SGS-S $\delta\Psi$ is no longer negative indicating on moving farther into the region where diffraction type effects are more dominant.

- 1) S. Adachi: *Optical properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors* (Kluwer Academic Publishers, Boston/ Dordrecht/London, 1999).
- 2) D. E. Aspnes, J.B. Theeten, F. Hottier, Phys. Rev. **B 20**, 3292 (1979).
- 3) R.M.A. Azzam and N.M. Bashara: *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland, Amsterdam, 1984).
- 4) D. E. Aspnes, A.A. Studna, Phys. Rev. **B27**, 985 (1983).
- 5) H. Damany, JOSA **55**, 1558 (1965).
- 6) P. Beckman, A. Spizzichino: *The Scattering of Electro-Magnetic Waves from Rough Surfaces* (Pergamon, New York, part 1, 1963).
- 7) N. Mamedov, S. Iida, H. Toyota, T. Aoki-Matsumoto, A. Kato, B. Tagiev, O. Tagiev, R. Dzhabarov N. Yamamoto and T. Shishido, Jpn. J. Appl. Phys. Supl. **39-1**, 287 (2000).
- 8) N. Mamedov, H. Toyota, A. Yasunaka, Y. Shim, A. Kato, A. Ashida, S. Iida, N. Yamamoto: submitted for publication to Phys. Stat. Solidi.
- 9) K. Tanaka, Y. Inoue, S. Okamoto, K. Kobayashi and K. Takizawa, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 3517 (1997).
- 10) M. C. Nostrand, R. H. Page, S. A. Payne, W. F. Krupke and P. G. Schunemann, Opt. Lett. **24**, 1215 (1999).
- 11) S. Iida, T. Matsumoto-Aoki, T. Morita, N. Mamedov, B.G. Tagiev, F.M. Gashimzade and K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. Supl. **39-1**, 429 (2000).

CuInS₂ のフォトルミネセンスによる欠陥の評価

Photoluminescence characterization of defects in CuInS₂

大阪府立大学大学院 工学研究科 電子物理工学分野
岩井昌也 胡舸 松尾倫明 三好芳洋 脇田和樹

Department of Physics and Electronics, Graduate School of Engineering,
Osaka Prefecture University,
M. Iwai, G. Hu, M. Matsuo, Y. Miyoshi and K. Wakita

Abstract Photoluminescence spectra in CuInS₂ crystals grown by the traveling heater method have been investigated to characterize the defects in the crystals. We propose that the defects associated with the bound exciton emissions at 1.525 and 1.520 eV are attributed to interstitial S-atoms, and In-vacancies or substitutional Cu-atoms at In-site, respectively. Furthermore, from the results of donor-acceptor pair emissions the energy level of donors is deduced to be 36 meV, whereas those of acceptors are estimated to be 113 and 150 meV.

1. はじめに

CuInS₂ は無毒性の高効率薄膜太陽電池材料として期待されており、薄膜の高品質化に関する研究が活発に行われている。しかし、CuInS₂ の基礎的な物性解明は未だ十分でない。我々は THM 法により作製した CuInS₂ バルク単結晶のフォトルミネセンス(PL)スペクトルを解析することにより結晶中の欠陥およびその準位について考察した。

2. 実験

測定試料として THM 法により作製した CuInS₂ 単結晶を用いた。また、結晶の真空アニール処理および In₂S₃ パウダーと接触させたアニール(In₂S₃ アニール)処理なども行った。アニール条件は全て 400°C, 15 分である。欠陥の起源を調べるために as-grown およびアニール結晶の PL 測定を行った。PL 測定における励起光源は Ar⁺レーザー(励起波長: 488 nm)または Ti-sapphire レーザー(励起波長: 766 nm)を用いた。測定温度は 9 K である。

3. 結果と考察

3-1. 束縛励起子発光に関連する欠陥

Fig.1 にバンド端付近の PL スペクトルを示す。as-grown 結晶では “A” 自由励起子 (E_A : 1.535 eV)、束縛励起子 (E_{X1} : 1.530 eV、 E_{X2} : 1.525 eV)、ドナー価電子

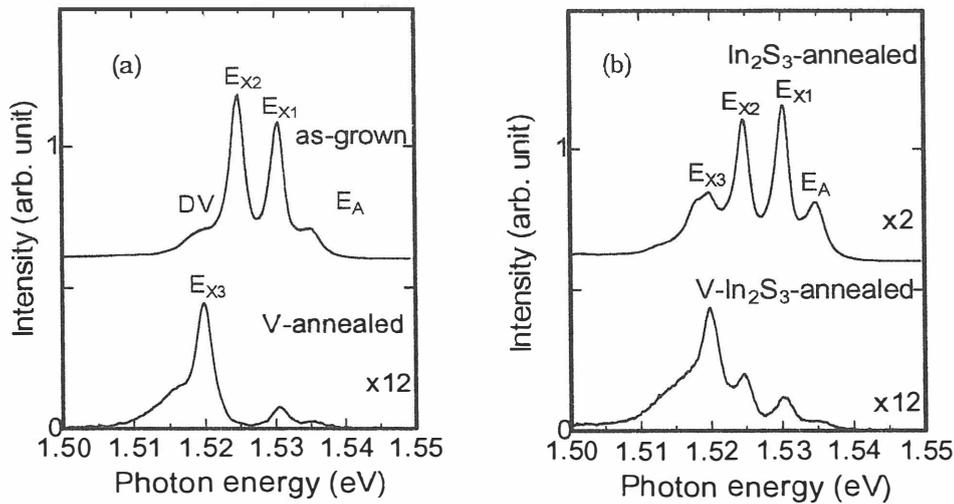


Fig.1 (a) PL spectra of as-grown and V-annealed crystals, and (b) PL spectra of In_2S_3 -annealed and V- In_2S_3 -annealed crystals at 9 K in the band edge region.

帯間遷移 (DV: 1.52 eV) 発光を観測した。真空アニールによりバンド端の発光強度は 1/12 程度に減少した。また、 E_{X2} ピークが消滅して、新たに E_{X3} ピーク (E_{X3} : 1.520 eV) が出現した。 In_2S_3 アニールでは as-grown 結晶と比べ発光強度は 1/2 程度であり、また PL スペクトルに際立った変化は見られなかった。これらのことから真空アニールでは In and/or S 原子が結晶から離脱し、 In_2S_3 アニールでは真空アニールで起こる In and/or S 原子の離脱が阻止されていると考えられる。 In_2S_3 アニールによる原子離脱阻止の効果を確かめるために、真空アニール後さらに In_2S_3 アニール (V- In_2S_3 アニール) を行った。V- In_2S_3 アニールでは E_{X3} ピークに変化はあまり見られなかったが、真空アニールによって消滅した E_{X2} ピークが再び現れた。 E_{X2} ピークの変化から、真空アニールによって結晶から離脱した原子をその後の In_2S_3 アニールにより回復させていると思われる。

3-2. D-A ペア発光に関連する欠陥

Fig.2 に As-grown 結晶の低エネルギー領域における PL スペクトルの励起強度依存性を示す。励起強度 1 では 1.44 eV (I)、1.40 eV (II) および 1.36 eV (III) にピークが見られ、これらは励起強度の減少に伴ってピーク位置が低エネルギー側へ移行する。このことから、これらの発光は D-A ペアの再結合によることがわかる。励起光強度と発光 I および II のピークエネルギーとの関係を Fig.3 に示す。Zack と Halperin によって報告された D-A ペア再結合の理論式¹⁾による測定値のフィッティングを実線として示した。フィッティング結果から求めたピーク I のドナーまたはアクセプターのエネルギー準位は 36 meV および 110 meV

であり、ピーク II は 36 meV および 150 meV である。Binsma ら²⁾ や Matsushita ら³⁾ は 35 meV のドナーレベルを報告しており、今回求めたピーク I および II の 36 meV はドナーレベル、また 113 meV および 150 meV はアクセプターレベルと考えられる。

3-3. 議論

励起子が束縛される可能性あるドナーまたはアクセプターの準位をクーロン相互作用と電子-フォノン結合を用いた計算⁴⁾により求めた結果を Table 1 に示す。ここで、電子の有効質量を $0.16m_e$ 、正孔の有効質量を $1.30m_e$ とした、 m_e は自由電子の質量である。この計算結果を参考に以下、各束縛励起子について考察する。

最初に E_{X2} に注目すると、真空アニール処理により E_{X2} ピークが消滅した。また、消滅したピークはさらに In_2S_3 アニール ($V-In_2S_3$ アニール) をすることにより復活した。このことから真空アニール処理により結晶から In または S 原子が離脱し、その結果 E_{X2} ピークに起因する欠陥が著しく減少していると考えられる。それゆえ E_{X2} の励起子を束縛している欠陥は格子間の In または S と推論できる。また、Lewerenz と Dietz の報告⁵⁾ では、格子間 S 原子によるアクセプター準位は 170~180 meV であり、Table 1 の中性アクセプターの値 (167 meV) と良い一致を示す。一方、F. Abou-Elfotouh らは格子間 In 原子が 70 meV のドナー準位を形成すると報告している⁶⁾。従って、 E_{X2} は格子間 S 原子に束縛された励起子と考えられる。また、D-A ペア発光から求めた 150 meV のアクセプター準位は

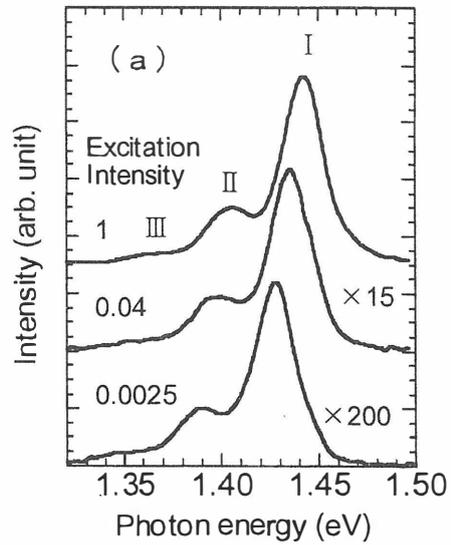


Fig.2 PL-spectra of as-grown crystal

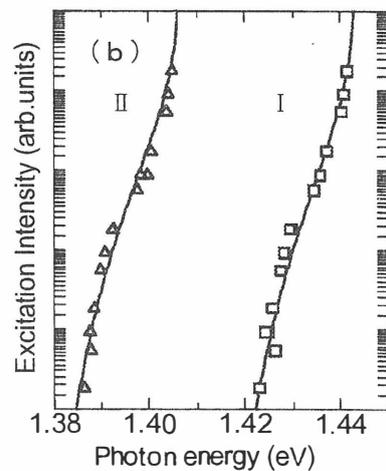


Fig.3 Peak energy of emissions of peak I and II against the intensity of excitation light for as-grown crystal

Table 1 Possible values of E_D and E_A (in meV) for the emission lines E_{X1} , E_{X2} and E_{X3}

	$h\nu$ (eV)	Neutral donor	Ionized donor	Neutral acceptor	Ionized acceptor
E_{X1}	1.530	19	24	83	17
E_{X2}	1.525	37	29	167	20
E_{X3}	1.520	56	34	250	23

Table 1 の値や Lewerenz と Dietz の値と対応しており、格子間 S 原子は 150 - 180 meV のアクセプターを形成すると考えられる。

次に E_{X3} について考察する。In を溶媒として THM 法によって作製した In-rich な as-grown 結晶では E_{X3} は観測されなかったが、真空アニールにより出現した。従って、 E_{X3} は In の離脱による欠陥が関与していると考えられる。また、第一原理計算から CuInSe_2 結晶では In 空孔によってアクセプターが 170 meV に、In サイトへの置換型 Cu 原子によって同じくアクセプターが 290 meV に形成されると報告されている⁷⁾。これは Table 1 の中性アクセプター (250 meV) に対応する。これらの結果から、 E_{X3} を In 空孔もしくは In サイトへの置換型 Cu 原子に束縛された励起子と推論できる。

CuInS_2 では 35 meV のドナー準位が S 空孔によるとの報告^{2,3)}があり、我々が観測した D-A ペア発光のドナー準位 (36 meV) も S 空孔によるものと思われる。また、as-grown 結晶の PL スペクトルにおいて 1.52 eV に現れたピークは、36 meV のドナー準位と価電子帯との遷移によるものである⁴⁾。一方、 E_{X1} のピークは as-grown およびアニール処理した結晶いずれからも観測されることから、Table 1 の値には一致しないが、S 空孔による 36 meV のドナーが関与している可能性も考えられる。しかし、 E_{X1} に関連する欠陥の同定には今後の研究が必要である。

また、D-A ペア発光によって求めた 113 meV のアクセプター準位は Binsma ら²⁾ や Matsushita ら³⁾ が報告している Cu 空孔による 110 meV のアクセプターに対応している。

4. 結論

THM 法により作製した CuInS_2 単結晶および様々なアニール処理を施した結晶の PL スペクトルを測定することにより、結晶の欠陥について検討を行った。束縛励起子発光のアニールによる変化から E_{X2} および E_{X3} はそれぞれ格子間 S 原子および In 空孔もしくは In サイトへの置換型 Cu 原子に束縛された励起子と考えた。また D-A ペア発光の励起強度依存性により、36 meV のドナー準位と 113 meV および 150 meV のアクセプター準位を求めた。

参考文献

- 1) E. Zack and A. Halperin, Phys. Rev. B **6** 3072 (1972).
- 2) J. J. M. Binsma, L. J. Giling, and J. Bloem, J. Lumin., **27**, 35 (1982).
- 3) H. Matsushita, T. Mihara and T. Takizawa, Jpn. J. Appl. Phys, **40**, 4789 (2001).
- 4) J. J. M. Binsma, L. J. Giling, and J. Bloem, J. Lumin., **27**, 55 (1982).
- 5) H. J. Lewerenz, and N. Dietz, J. Appl. Phys, **73**, 4975 (1993).
- 6) F. Abou-Elfotouh, D. J. Dunlavy, T. J. Coutts, Solar Cells, **27** 237 (1989).
- 1) S. B. Zhang, Su-Huai Wei, and Alex Zunger, Phys. Rev. B, **57**, 9642 (1998).

希土類を添加した CaGa_2S_4 単結晶の光学特性
Optical Properties of Rare earth element doped CaGa_2S_4 single crystals

日本大学文理学部 物理学科
山岸恵利 日高千晴 滝沢武男

Department of physics, College of Humanities & Sciences, Nihon University
Eri Yamagishi, Chiharu Hidaka, Takeo Takizawa

Abstract CaGa_2S_4 compounds are regarded as host materials of EL devices. Rare earth element doped CaGa_2S_4 compounds exhibit fluorescence of various colors owing to the 4f-5d or 4f-4f transitions in the core electronic levels in rare earth elements. These levels are analyzed in comparison with the calculated and experimental data ever reported.

1. はじめに

CaGa_2S_4 化合物は、EL 素子の母体結晶として研究が行われてきた。 Ce^{3+} を添加した化合物は、 Ce^{3+} イオンの 4f-5d 間遷移による高輝度の青色発光を示す¹⁾。他の希土類を添加した CaGa_2S_4 化合物は、希土類元素によって異なる可視領域の発光を示すが¹⁾、単結晶を使用した研究はまだ行われておらず、その光学的基礎特性には未知の部分が多い。これまで我々は、融液成長法により CaGa_2S_4 単結晶を作製することに成功し、さらに Ce^{3+} を添加し、その単結晶の光学的基礎物性を調べてきた。今回我々は、 Eu^{2+} 、 Pr^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} を添加した CaGa_2S_4 単結晶を作製し、それらの発光スペクトルと光吸収スペクトルの温度変化を測定し、光学的な基礎物性を解析したので報告する。

2. 実験方法

単結晶作製

まず、前駆体となる CaGa_2S_4 化合物を作製した²⁾。次に、この化合物を粉砕し、希土類イオンの仕込み濃度が 0.5wt%になるように希土類硫化物を混合した。この混合物をカーボン坩堝に入れ、さらにこれを石英管内に真空封入し、成長速度 0.25cm/h で水平ブリッジマン法により作製した。

発光・光吸収測定

発光スペクトルは、励起光源に He-Cd レーザー (325nm、23mW) を用いて測定した。光吸収測定においては、光源として重水素ランプを用いた。両測定とも、10K から 300K の温度範囲で行った。

3. 結果および考察

希土類イオンは、 Ce^{3+} および Eu^{2+} イオンを除いて 4f 殻内の遷移による発光を示す³⁾。4f 殻は、結晶場の影響をほとんど受けない深いエネルギー準位に存在するため、4f 殻内遷移による発光スペクトルは線幅の狭いものとなる。一方、 Ce^{3+} イオンや Eu^{2+} イオンは、結晶場の影響を受け易い 5d 殻から 4f 殻への遷移による発光を示すため、幅広いスペクトルが得られる。希土類イオンの励起状態には、4f 殻内の準位、5d 殻からなる準位、さらに、配位子からの電荷移動による準位がある。電荷移動に要するエネルギーは、基底状態 $(4f)^n$ の電子配置のエネルギーと電荷移動後の $(4f)^{n+1}(p)$ (p は配位子の軌道にできた正孔、 n は 4f

電子数を意味する。) の電子配置のエネルギーの差から求められる⁵⁾。これらの励起状態のエネルギーは、配位子場ならびに各元素の 4f 軌道を占める電子数によって異なり、それぞれの元素について個別に決定される。

以下では、添加希土類毎に、発光及び光吸収スペクトルを示し、議論する。

CaGa₂S₄:Eu²⁺

Eu²⁺イオンからの発光スペクトルは、これまでの報告と同様な幅広いスペクトルであった (Fig.1)¹⁾。また、温度の上昇に伴いスペクトルの半値幅が広がることから、Eu²⁺イオンの発光は、フォノンの関与する発光過程であると考えられる。

光吸収測定では、低温において、290nm(4.3eV)、320nm(3.9eV)、400nm(3.1eV) に吸収が得られた (Fig.2)。短波長側の吸収は、高温において、母体結晶のバンド端に重なり観測されなくなった。Eu²⁺イオンと同様な光吸収過程を示す Ce³⁺イオンの場合には、室温で二つの吸収が得られ、それらの吸収は 4f の基底状態である ²F_{5/2} から、5d 殻が結晶場で分裂した E_g と T_{2g} への吸収であると予想され、E_g と T_{2g} とのエネルギー差は約 0.8eV であると見積もられている⁶⁾。Eu²⁺イオンの 5d 殻は、Ce³⁺イオンと同様な結晶場を受けているので、E_g と T_{2g} の分裂の大きさはほぼ同じ値になると予想できる。したがって、320nm と 400nm の吸収は基底状態 ⁸S_{7/2} から E_g と T_{2g} への遷移による光吸収であると考えられる。低温で観測された 290nm の吸収については、現在のところ不明である。

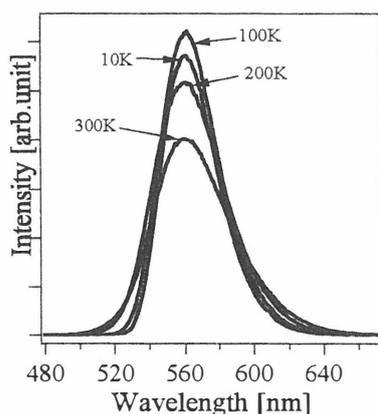


Fig.1 Photoluminescence spectra of a CaGa₂S₄:Eu²⁺ single crystal with various temperatures.

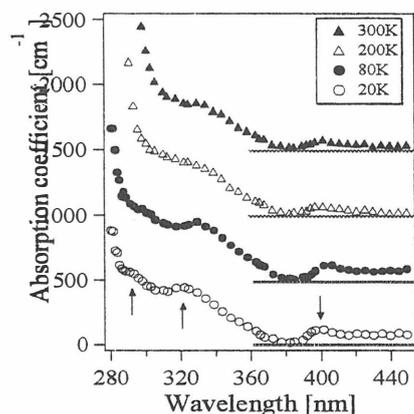


Fig.2 Absorption spectra of a CaGa₂S₄:Eu²⁺ single crystal at various temperatures. (Spectra are vertically shifted by an equal amount.)

CaGa₂S₄:Pr³⁺

Pr³⁺を添加した CaGa₂S₄ 化合物の発光スペクトルは、これまでの報告では、500nm から 620nm にわたる幅広いスペクトルであった¹⁾。しかし、我々の測定では、線幅の狭いスペクトルが得られた (Fig.3)。これは、良質な単結晶を用いたことにより、希土類イオンの発光のみが観測されたためと考えられる。観測されたスペクトルと報告されているエネルギー準位とを比較し、遷移準位を決定した⁷⁾。また、この結晶は赤色発光を示した^{注)}。

Fig.4 に光吸収スペクトルを示す。360nm 付近から立ち上がる、温度に依存し

ない吸収スペクトルが観測された。既報告のエネルギー準位から見積もると、4f 殻内遷移は高々2.8eV である⁷⁾。しかし、得られた吸収端のエネルギーは、これより大きい約3.5eV であるため、この吸収に対応するエネルギー準位は5d 殻準位であると思われる。

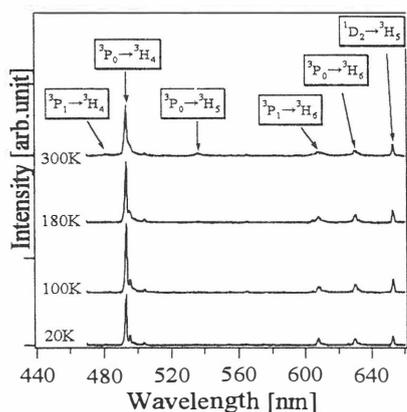


Fig.3 Photoluminescence spectra of a $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ single crystal at various temperatures. (The spectral intensity is not corrected. The grating used is blazed at 500nm.)

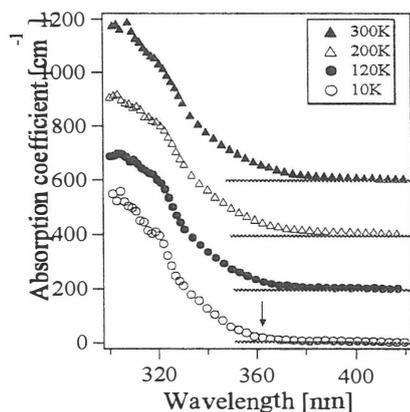


Fig.4 Absorption spectra of a $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ single crystal at various temperatures. (Spectra are vertically shifted by an equal amount.)

$\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$

Er^{3+} を添加した単結晶は、低温において黄色発光を示した。温度が上昇すると、発光色は緑色へと変化した。これは、温度の上昇に伴い $^2\text{H}_{11/2}$ から $^4\text{I}_{15/2}$ の遷移 (約 530nm) が現れたためと考えられる (Fig.5)。また、これまでの報告にある $^4\text{F}_{5/2}$ から $^4\text{I}_{15/2}$ の遷移 (約 640nm) によるスペクトルは、10K から300K において観測されなかった⁴⁾。これらについては、まだ詳細な解析は行っていない^{注)}。

Fig.6 に光吸収スペクトルを示す。低温において、310nm 付近と 360nm 付近から立ち上がる二つの吸収が観測された。室温における吸収は、S 原子から Er^{3+} イオンへの電荷移動であると報告されているが⁴⁾、詳細は不明である。

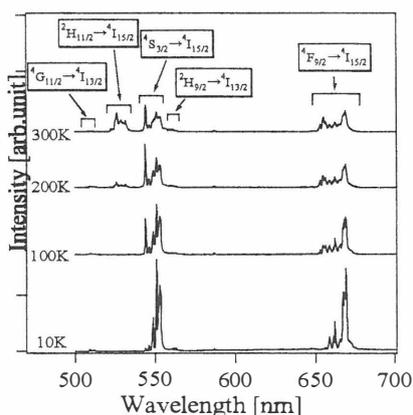


Fig.5 Photoluminescence spectra of a $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ single crystal at various temperatures. (The spectral intensity is not corrected. The grating used is blazed at 500nm.)

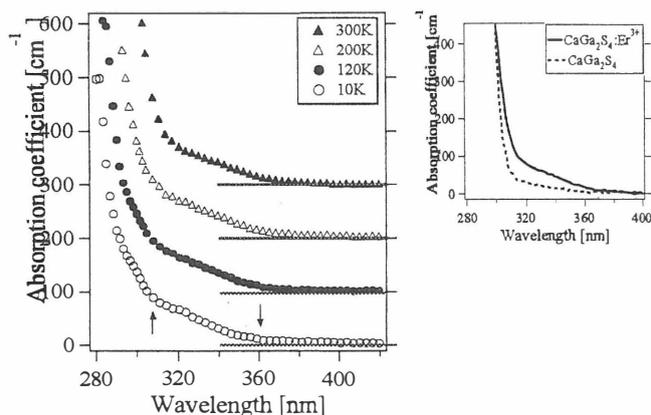


Fig.6 Absorption spectra of a $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ single crystal at various temperatures (Spectra are vertically shifted by an equal amount.), and a difference between absorption spectra of Er^{3+} doped and un-doped CaGa_2S_4 single crystal at room temperature.

CaGa₂S₄:Tm³⁺

室温における発光スペクトルを Fig.7 に示す^{注)}。Tm³⁺イオンからの発光は、弱い赤色発光を示した。また、報告されている Tm³⁺イオンのエネルギー準位より、遷移準位を決定した⁷⁾。これまで、Tm³⁺添加の化合物からの発光スペクトルは、540nm から 550nm にのみ存在すると報告されていたが¹⁾、我々の測定では、全く異なる結果が得られた。良質な単結晶を使用したことにより、Tm³⁺イオンからの真の発光が観測されたと思われる。

光吸収測定では、10K から 300K において、360nm 付近から母体結晶のバンド端の裾へわたる吸収のみが観測された。

4. まとめ

今回作製した希土類添加の CaGa₂S₄ 単結晶は、希土類元素によって異なる可視光領域の発光を示した。Eu²⁺を添加した単結晶は、高輝度の黄緑色発光を示し、4f-5d 間の遷移による幅の広い発光スペクトルが得られた。Pr³⁺、Er³⁺、Tm³⁺を添加した単結晶は、4f-4f 間遷移による線幅の狭い発光スペクトルを示した。これらスペクトルを、他の母体結晶を用いた既報告データと比較することにより、遷移準位を決定した。Pr³⁺、Er³⁺、Tm³⁺添加の単結晶については、報告データとかなり異なる結果が得られた。これは、良質な母体結晶を使用したことにより、希土類イオンの発光のみが観測されたためと思われる。

Pr³⁺、Er³⁺、Tm³⁺を添加した単結晶の光吸収測定において、4f 準位間の遷移によるものは観測されず、どの励起状態への光吸収遷移であるか決定出来なかった。光吸収測定についてはまだ詳細な解析は行っていないため、更なる研究が必要である。

参考文献

- 1) A.N.Georgobiani, B.G.Tagiev, O.B.Tagiev, B.M.Izzatov and R.B.Jabbarov. : Inorg Mater. **31** (1996) 849-852
- 2) C.Komatsu-Hidaka and T.Takizawa. : J.Cryst.Growth. **222** (2000) 574-578
- 3) 小林洋志著, 現代人の物理 7 発光の物理, 朝倉書店 (2000)
- 4) A.Garcia and C.Fouassier and P.Dougier. : J.Electrochem.Soc. **129** (1982) 2063-2069
- 5) 田辺行人監修, 菅野暁, 三須明, 品田正樹, 山口豪編, 新しい配位子場の科学, 講談社 (2002)
- 6) C.Hidaka, 博士論文, (大阪府立大 2002 年 1 月)
- 7) W.T.Carnall, G.L.Goodman, K.Rajnak, and R.S.Rana. : J.Chem.Phys. **90**(7) (1989) 3443-3457

注) 分光強度の波長依存性は、未補正である。用いた回折格子のブレイズ角は 500nm であり、この付近の波長の光の強度が強く観測されている。

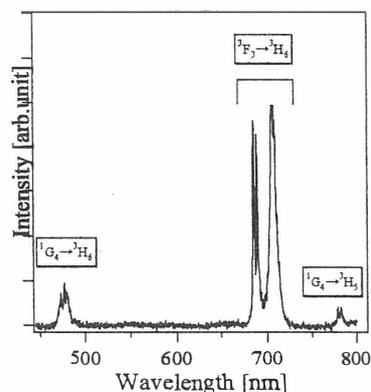


Fig.7 A photoluminescence spectrum of a CaGa₂S₄:Tm³⁺ single crystal at room temperature. (The spectral intensity is not corrected. The grating used is blazed at 500nm.)

ストイキオメトリック希土類化合物 EuGa_2S_4 の光学特性

Optical properties of stoichiometric rare-earth compounds of EuGa_2S_4

長岡技術科学大学

加藤有行, 田中正孝, ナジャホフ・ヒクメット, 磯野裕文, 飯田誠之

Nagaoka University of Technology

A. Kato, M. Tanaka, H. Najafov, H. Ikuno and S. Iida

Abstract Temperature dependences of photoluminescence spectra and time decay curves of polycrystalline EuGa_2S_4 have been investigated. Two activation energies of 0.26 eV and 0.014 eV were estimated from quenching of the photoluminescence intensity. The latter value is practically the same to the value obtained from shortening of the decay time constant. The activation process having the latter activation energy seems to affect a reduction of quantum efficiency at room temperature compared to $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$.

1. はじめに

$\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ は緑～黄色領域に高い発光量子効率を持つ発光を示すことが知られており、我々は波長可変レーザー材質として注目してきた¹⁾。 EuGa_2S_4 は CaGa_2S_4 の Ca を Eu の 100% 置換した化合物であり、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 同様高い発光量子効率を持つ発光を示し、新しい化学量論比的レーザー材料としての可能性を持つことを報告した^{2,3)}。しかし、 EuGa_2S_4 の光学特性に関する報告は吸収端に関する報告⁴⁾以外、我々の知る限りない。本研究では、 EuGa_2S_4 の光学特性 (主に発光特性) の温度依存性について詳細に調べた。

2. 実験方法

測定に用いた多結晶は EuS および Ga_2S_3 粉末を、 H_2S 雰囲気中で焼成することにより作製したもので、X 線回折による評価を行ったところ、Fig.1 に示すように EuGa_2S_4 による回折線⁵⁾のみが観測された。発光(PL)、発光励起(PLE)スペクトルの測定には Xe ランプ (浜松ホトニクス L2175, 150 W) とダブル分光器 (ツニー光学 MC-30NW) を用いて得た単色光を励起光として用いた。試料は小型冷凍機付きクライオスタット 岩谷瓦斯 (Cryo-mini D105) で冷却し、試料からの

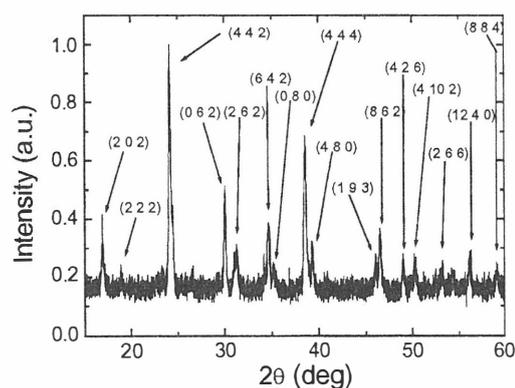


Fig.1 X-ray diffraction of polycrystalline EuGa_2S_4 . The numbers in each parenthesis indicate the index of a plane identified by referring JCPDS data.⁵⁾

発光は分光器 (ナルミ RM-23)を通し, 光電子増倍管 (浜松ホトニクス R943-02)とフォトカウンタ (浜松ホトニクス C767)を用いて検出した. 得られた PL スペクトルに対しては分光感度補正を, PLE スペクトルに対しては励起光学系の分光強度補正を施した. また, 発光の時間減衰測定には, XeClエキシマ・レーザー (ラムダフィジックス LEXTRA200, 308 nm)を励起光源として用いた. 試料からの発光は, 分光器 (SA インスツルメンツ HR-320)を通し, 光電子増倍管 (東芝 PM-55)とデジタルオシロスコープ (ニータクトロニクス TDS380P)を用いて検出した.

3. 結果

EuGa_2S_4 多結晶と $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 多結晶の室温での発光(PL)スペクトル (励起波長 4900 Å)および発光励起(PLE)スペクトル (観測波長 5500 Å)を Fig. 2 に示す. 両者の PL スペクトルは似た形状をしており, 短波長側の立ち上がりが一致しているが, EuGa_2S_4 の方が $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ に比べ, ピーク波長が 100 Å 短く, 半値全幅も狭い. PLE スペクトルの間には違いは見られない. Fig. 3 に EuGa_2S_4 の PL スペクトルの温度依存性を示す. 温度上昇とともにピークは長波長側へシフトする. また, 発光強度は減少し, 440 K 以上で発光はほとんど観測されなくなる. Fig. 4 に EuGa_2S_4 の発光の時間減衰曲線の温度依存性を示す. 減衰時定数は低温で 470 ns であり, 温度上昇とともに減少し, 室温では 310 ns になる.

4. 議論

Fig. 1に示したように, EuGa_2S_4 の PL および PLE スペクトルは $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ のものとほとんど一致しており, PL および PLE のピーク間の領域では鏡像関係が成り立って

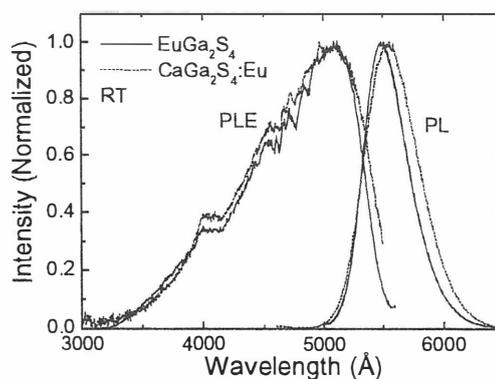


Fig. 2 PL and PLE spectra of polycrystalline EuGa_2S_4 (Solid line) and polycrystalline $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ (dotted line) at room temperature.

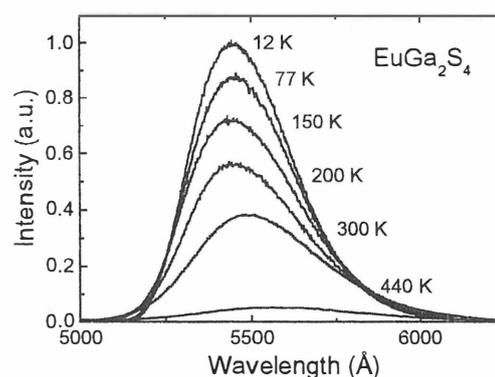


Fig. 3 PL spectra of polycrystalline EuGa_2S_4 at various temperatures.

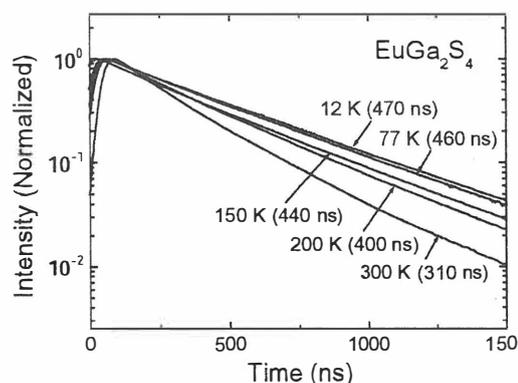


Fig. 4 PL Time decay curves of polycrystalline EuGa_2S_4 at various temperatures.

いるように見える。また低温での EuGa_2S_4 の発光減衰時定数(470 ns)は $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ (1 at.%)の 430 ns⁶⁾ 低温~室温の範囲で変化しない)に近い値であった。以上のことから EuGa_2S_4 の発光は $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 同様 Eu 内の遷移⁷⁾によるものと考えられる。

発光積分強度の温度変化をプロットしたものを Fig. 5(a)に示す。温度上昇による強度が減少には 2 つの活性化過程が関わっているように見える。それぞれの活性化エネルギーを算出した結果 170 K~300 K では 0.014 eV となり、380 K~440 K では 0.26 eV となった。後者の値は $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ の温度消光の活性化エネルギー(0.20 eV~0.22 eV)⁸⁾に近いことがわかった。 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ では熱ルミネッセンスの解析結果から Eu イオンの 4f 準位にある正孔が価電子帯に開放されることにより温度消光が起こることが報告されているが⁸⁾, EuGa_2S_4 でも同じ過程が起こっている可能性が考えられる。

発光減衰時定数の温度変化をプロットしたものを Fig. 5(b)に示す。減衰時定数の温度変化から活性化エネルギーを算出した結果、200 K~300 K で 0.013 eV となった。この値は発光強度の温度依存性から求めた活性化エネルギーの 0.014 eV とほぼ一致する。このエネルギーは $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ では観測されていない。

EuGa_2S_4 の室温での発光量子効率^{2,3)}は 21%であり、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ (1 at.%)の報告値 30%⁹⁾に比べて低い。 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ では減衰時定数は室温以下で 430 ns で変化しなかったの対し、 EuGa_2S_4 では 0.014 eV の活性化エネルギーをもつ過程により 470 ns から 310 ns へと変化した。この EuGa_2S_4 と $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ の室温での減衰時定数の比 0.7 (=310/430)は、室温での発光量子効率の比 0.7(=21/30)と対応する。このことから EuGa_2S_4 にのみ見られる活性化過程が EuGa_2S_4 の量子効率に影響を及ぼしている可能性が高いと考えられる。この活性化過程は、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ に比べ EuGa_2S_4 の場合 Eu 間距離が短いことから Eu 間の相互作用 (Eu 間のエネルギー移動等)による可能性が考えられるが、この過程が EuGa_2S_4 に固有の過程かどうかも含め、詳細は現段階では分からない。今後、単結晶を用いた詳細な測定 (発光量子効率の温度依存性等)をし、更なる検討が必要であると考えられる。

5. まとめ

EuGa_2S_4 多結晶の PL スペクトル及び時間減衰曲線の温度依存性について詳細に

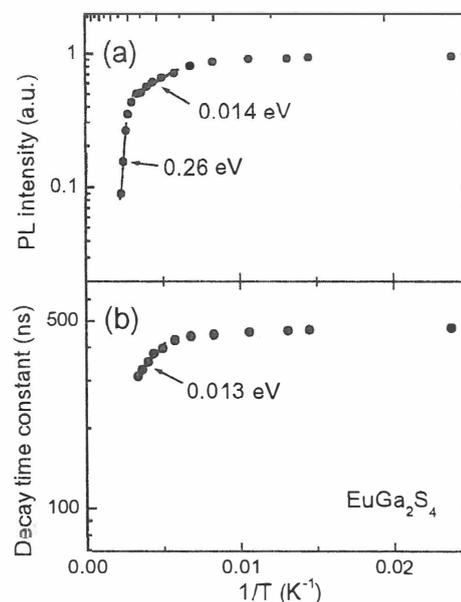


Fig. 5 Temperature dependences of (a) integrated PL intensity and (b) PL decay time constant of EuGa_2S_4 .

調べた。発光積分強度の温度上昇に伴う減少から、0.26 eV と 0.014 eV の二つの活性化過程が存在することがわかった。0.26 eV の活性化エネルギーは $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ の温度消光の活性化エネルギーに近いことから、Eu イオンの 4f 準位にある正孔が価電子帯に開放される過程によると考えられる。0.014 eV の活性化エネルギーは減衰時定数の温度上昇に伴う減少から見積もられた活性化エネルギーと一致した。このエネルギーを持つ活性化過程は $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ では観測されず、 EuGa_2S_4 の発光量子効率が $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ の値に比べやや低いことに関係していると考えられる。

参考文献

- 1) S. Iida: Ternary and Multinary Compounds in the 21 Century, IPAP Books 1 (2001), p. 302.
- 2) 加藤他: 第 63 回応用物理学会学術講演会 2002, 26p-ZD-5, 第 3 分冊, p. 1270.
- 3) S. Iida *et al.*: Proc. 13th Int. Conf. Ternary and Multinary compounds, Paris, 2002.
- 4) O. B. Tagiev and E. N. Ibrahimova: Phys. Stat. Sol. (a) **97**(1986) K49.
- 5) JCPDS-International Center for Diffraction Data, 71-0588.
- 6) S. Iida *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **36**(1997) L857.
- 7) A. N. Georgobiani *et al.*: Cryst. Res. Technol. **31**(1996) S-2 849.
- 8) H. Najafov *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **41**(2002) p. 2058.
- 9) A. Kato *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **39**(2000) Suppl. 39-1, p. 440.

サイト選択的 Zn 添加 CuGaS₂ VPE 成長層の伝導型とフォトルミネッセンス
 Conduction Type and Photoluminescence of Site-selectively Zn-doped
 CuGaS₂ VPE Layers

長岡技術科学大学 一ノ倉啓慈, 加藤有行, 飯田誠之
 Nagaoka University of Technology H. Ichinokura, A. Kato and S. Iida

Abstract

Zn-doped CuGaS₂ VPE thin films were prepared under partially separated alternate feeding condition of simultaneous metal sources(CuCl, (C₂H₅)₂GaCl) and H₂S. The conduction type of the Zn-doped layers was found to change depending on the Zn supply route i.e., Cu route(p-type) or Ga route(n-type). The photoluminescence spectra observed in these n- and p-type samples are identical to those observed in Zn-doped n- and p-type samples prepared under completely separated alternate source feeding condition. Site-selectively Zn-doping of CuGaS₂ was found to be attainable by doping route selection, suggesting some reaction between dopant and metal sources during feeding transport.

1. はじめに

我々は、CuCl、DEGaCl(Diethylgallium-chloride)及び H₂S を交互に供給する完全交互供給気相エピタキシャル成長法¹⁾で、成長中に添加元素 Zn をサイト選択的に添加することで伝導性制御を実現し²⁾、伝導性とフォトルミネッセンス(PL)特性の間に矛盾が無いことを報告した³⁻⁵⁾。今回は、金属原料は同時で、硫化水素と時間的に交互に供給して気相エピタキシャル成長した Zn 添加試料について、PL 特性及び伝導型を調べた。その結果から結晶中への Zn 添加メカニズムについても検討した。

2. 実験方法

2-1. 試料

試料の作製は、n-GaP(100) 基板を使用、原料には上述の原料を用いた。成長系は完全交互供給気相エピタキシャル成長法¹⁾で用いたもので、2種類の金属原料は同時で硫化水素と交互供給(以下、金属同時供給)を行い試料を作製した。Zn 添加は、Cu 又は Ga 原料の供給ルートの一つに Zn を置き Cu 又は Ga 原料に重ねて供給することで行った。成長の際には、1) Zn 及び Ga 原料の添加温度を固定し Cu 原料の添加温度のみを変化させる方法と、2) Zn 及び Cu 原料の添加温度を固定し Ga 原料の添加温度のみを変化させる方法の二通りの方法で、Cu/Ga 供給比を変化させた。Table.

Table I. Preparation conditions of samples and their conduction types(p,n) revealed by Seebeck effect.

Sample	p,n	Growth method	Route	Source temperature(°C)		
				DEGaCl	CuCl	Zn
020608	p	1	Cu+Zn	30	508	375
020611	p	1	Cu+Zn		525	
020615	p	1	Cu+Zn		537	
020616	p	1	Cu+Zn		550	
020618	n	1	Ga+Zn	30	508	
020707	n	1	Ga+Zn	30	537	
020709	n	1	Ga+Zn	30	550	
020717	n	2	Ga+Zn	29	525	
020904	p	2	Cu+Zn	27	525	375
Undoped	p	-	-	30	500	-
Y991201	n	-	Ga+Zn	29	500	350
Y991119	p	-	Cu+Zn	30	500	375

I に、作製した試料の成長条件と、比較に用いた完全交互供給法で作製した Zn 添加試料及び無添加試料の成長条件とを示す。表中の伝導型については 3-1 に後述する。

2-2. フォトルミネッセンス(PL)測定

PL 測定は、試料を石英窓付き光学測定用デュワー瓶内の液体窒素に浸すことで冷却し、励起は He-Cd レーザー、441.6 nm、 ~ 40 mW で行った。試料からの発光はモノクロメータ(Nalumi, RM-23)を通して光電子増倍管(浜松ホトニクス、R943-02)で検出した。励起子発光領域での PL 測定は低温で高分解能な測定を行う必要があるため、試料の冷却には小型冷凍機付きクライオスタット(岩谷瓦斯 Cryo-Mini D105)を用いて、試料からの発光はダブルモノクロメータ(Jobin-Yvon U-1000)を用いて調べた。

3. 実験結果

3-1. 伝導型判定

伝導型の判定は、室温接点とそれより約 50 $^{\circ}\text{C}$ 高い高温接点との間の熱起電力を微小電圧計(大倉電気、AM101B)を用いて検出(ゼーベック効果)して行った。ゼーベック効果の測定からの判断では Table. I の試料はいずれも、Cu 供給ルートに Zn 置いて供給したものは p 型伝導性を示し、Ga 供給ルートに Zn を置いて供給した試ものは n 型伝導性を示した。結果は sample 番号の次の欄に記してある。

3-2. フォトルミネッセンス

2-1 で述べた方法で作製した Zn 添加試料の 77 K での PL スペクトルを Fig. 1 に示す。(a)のものは作製した試料のうち p 型と判定された試料のもので、発光のピークエネルギーが 2.14 eV \sim 2.23 eV にある幅の広い発光が観測された。Cu 原料の供給温度の上昇に伴い発光強度が上昇している。半値幅は 133 meV \sim 162 meV の範囲にある。(b)は n 型と判定された試料からのもので、発光のピークエネルギーは 2.30 eV \sim 2.32 eV にあるが、これらの位置は励起強度に依存し、励起強度が高いほど高エネルギー側に移動する。2-1 で述べた 1)、2)の方法を問わず Zn 添加するルートで伝導型と発光特性が異なっていること

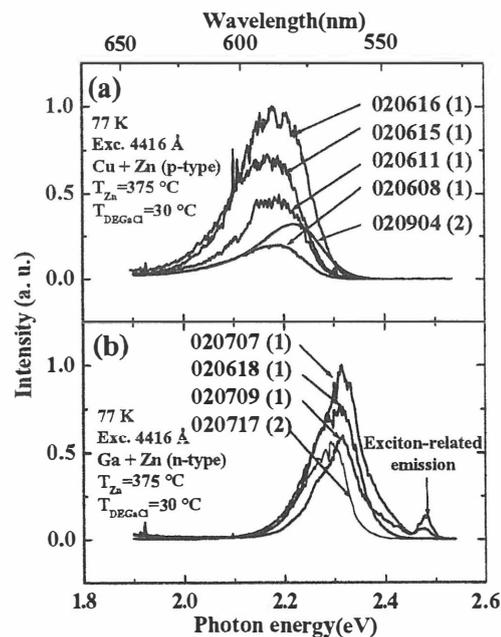


Fig. 1 PL spectra of p- and n-type samples. The number in parenthesis shows the growth method explained in the text.

になる。Fig. 1(b) の励起子発光領域の発光は、Zn 添加 n 型試料と無添加試料でのみ観測されている。Fig. 2 にその領域での 12 K での PL スペクトルを示す。比較のために以前、完全交互供給法で作製した Zn 添加 n 型試料(Y991201)と無添加試料(Y991129)の PL スペクトルも合わせて示した。無添加試料には 2.501 eV の自由励起子発光¹⁾ 及び 2.487 eV に発光が見られる。Zn 添加試料には 2.487 eV に肩もしくはピークが、2.475 eV 付近には n 型試料に特有と思われる発光が認められる。

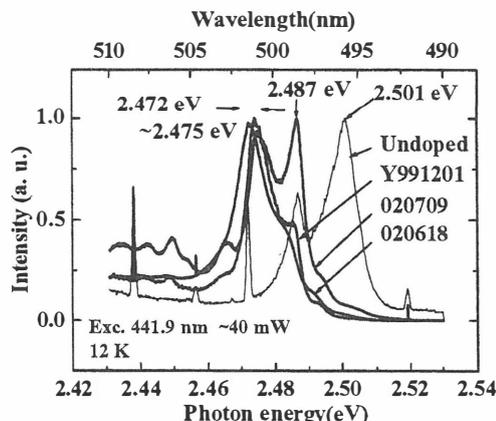


Fig. 2 Exciton region PL spectra of the n-type samples and undoped one(Y991129).

4. 議論

金属同時供給法で作製した Zn 添加試料の PL スペクトルは、Fig. 1(a)及び(b)に示したように伝導型によって異なっている。Fig. 3 に今回作製した n 型及び p 型それぞれ 1 個の試料のスペクトル(a)及び(c)と、以前報告した n 型(Y991201)及び p 型(Y991119)試料のスペクトル(b)及び(d)を示す。まず、(a)及び(b)の発光を比較する。(b)の発光は既に報告³⁾ したように T 発光であるが、この発光に関連する不

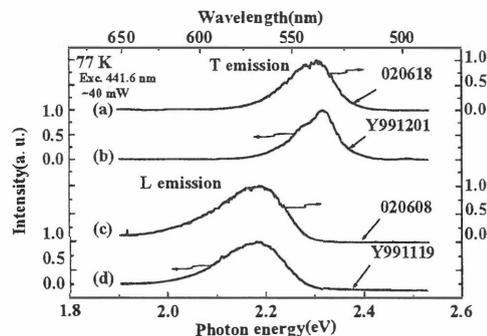


Fig. 3 PL spectra of n- and p-type samples grown under partially and completely separated alternative source feeding conditions.

純物準位は、 Zn_{Cu} ドナー及び V_{Ga} アクセプタである可能性が高いことが指摘されている⁶⁾。(a)の発光は(b)の発光と同じ領域に見られ、半値幅が同程度で D-A ペア型発光に特有の励起強度シフトがあることから T 発光であると思われる。2.475 eV 付近に見られる発光は、完全交互供給法で作製した n 型試料においても同様に見られ、無添加試料には見られない。この発光は、n 型試料に特有な発光であると思われる。この発光の起源は、T 発光に関係する不純物準位に束縛された励起子による発光である可能性の他に Bound-to-Free 発光による可能性もある。即ち $CuGaS_2$ のバンドギャップエネルギー 2.530 eV⁶⁾ とのエネルギー差は 55 meV で、T 発光に関する Zn_{Cu} ドナーの推定値 ~ 70 meV⁶⁾ に近く、Donor to free hole 発光の可能性も考えられる。

(d)の発光は、既に報告⁴⁾ してある L 発光であり、この発光に関連する不純物準位は、 Zn_{Ga} アクセプタ、 V_S ドナー及び Zn_{Ga} と V_S の複合体をドナーとしたも

のである可能性が高いことが指摘されている⁷⁾。(c)の発光は(d)のL発光と同じ領域に見られ、発光の半値幅が同程度なので同一の発光と見なして問題がないと思われる。Fig. 1(a)で見られたCu原料温度の上昇に伴う発光強度の増加はZn_{Ga}の増加に対応していると解釈できる。このことから、(c)のp型試料からは、(d)と同様にZn_{Ga}アクセプタに関連しているL発光のみが認められると言える。

金属同時供給法で作製したZn添加試料の発光スペクトルの伝導型による違いは、完全交互供給法で作製した場合と同じである。金属同時供給法でも、完全交互供給法同様³⁾サイト選択的にZnが添加されていると言える。どちらの方法でも、Zn添加ルートによって発光特性と伝導型が変化するのは、金属原料供給ルートにZnを置くことで、金属原料供給時に金属原料とZnのなんらかの反応物が生成され、これらの反応物が基板に到達するとCu又はGaはそれぞれのサイトに入り、Znはその隣のメタルのサイトに入りやすいためではないかと考えている。

5. まとめと課題

金属原料同時供給法で作製したZn添加試料は、Cu供給ルートにZnを置いて成長するとp型伝導、Ga供給ルートにZnを置いて成長するとn型伝導性を示す試料が得られた。これら試料からの発光は完全交互供給法で作製したp型及びn型試料からの発光特性と一致し、金属原料同時供給法でもサイト選択的にZn添加が行われていると見なせる結果が得られた。作製方法が異なってもZnを置くルートによって伝導型が変わることから、金属原料供給時に金属原料とZnのなんらかの反応物が生成され、供給されることがZnのサイト選択性に関連しているのではないかとと思われる。今後は、更に明確な結論を得るために、電気的特性の評価を行いキャリア濃度及び活性化エネルギー等を見積もることが必要である。

参考文献

- 1) J. Mitomo, H. Sato, T. Terasako, T. Matsumoto, H. Uchiki and S. Iida: Inst. Phys. Conf. Ser. No 152(1998) 337.
- 2) H. Kumakura, S. Iida, Y. Nakagaki, H. Uchiki, T. Matsumoto-Aoki and A. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. 39(2000) Suppl. 39-1, 208.
- 3) 外山裕一、加藤有行、中垣雄一郎、内富直隆、飯田誠之：三元多元機能性材料研究会平成12年度成果報告集 p.70.
- 4) 中垣雄一郎、加藤有行、外山裕一、内富直隆、飯田誠之：第61回応用物理学会学術講演会 2000, 4p-ZK-7, 講演予稿集第3分冊 p.1207.
- 5) 加藤有行、外山裕一、中垣雄一郎、内富直隆、飯田誠之：第48回応用物理学関係連合講演会 2001, 29p-YL-10, 講演予稿集 第3分冊 p.1419.
- 6) A. Ooe and S. Iida: Jpn. J. Appl. Phys. 29(1990)1484.
- 7) A. Ooe, N. Tsuboi and S. Iida: Jpn. J. Appl. Phys. 30(1991)2709.

高周波スパッタ法により作製した GaAs 基板上 CuInSe₂ エピタキシャル薄膜の評価 Characterization of CuInSe₂ epitaxial thin films fabricated

by RF sputtering on GaAs substrates

¹長友健, ¹渡部優子, ¹田中徹, ¹郭其新, ¹西尾充弘, ¹小川博司, ²若原昭浩, ²吉田明

¹T.Nagatomo, ¹Y.Watanabe, ¹T.Tanaka, ¹Q.Guo, ¹M.Nishio, ¹H.Ogawa, ²A.Wakahara,

²A.Yoshida

¹佐賀大学, ²豊橋技術科学大学

¹Saga University, ²Toyohashi University of Technology

Abstract

CuInSe₂ (CIS) epitaxial thin films were fabricated by RF sputtering on (100), (110), and (111)B GaAs substrates at substrate temperature of 400°C and 450°C. From reflection high-energy electron diffraction analyses, we have confirmed that single crystalline CIS layer is grown on GaAs(100) substrate whereas so-called "one dimensional epitaxy" is observed on GaAs(110) and GaAs(111)B substrates at the substrate temperature of 450°C. The results of x-ray rocking curve and atomic force microscope are also reported.

1. はじめに

I-III-VI₂ 族カルコパイライト型半導体の一つである CuInSe₂(CIS)は、低価格・高効率太陽電池用材料として期待されている。これまで CIS の物性評価を目的に種々の手法により単結晶 CIS 薄膜の成長が行われてきた。近年、我々は高周波スパッタ法により作製した GaAs(100)基板上の CIS エピタキシャル薄膜を用い、不純物注入、電子線照射効果などを明らかにしてきた[1,2]。本研究では、高周波スパッタ法により作製された CIS エピタキシャル薄膜の結晶性を明らかにすることを目的に、基板温度および面方位の異なる GaAs 基板上に作製した CIS 薄膜の評価を行った。

2. 実験方法

基板は半絶縁性の GaAs(100),(110),(111)B を用い、前処理として有機洗浄後、硫酸で表面をエッチングし成長槽内に導入した。また成長前に自然酸化膜を除去するため Ar プラズマでクリーニングを行った。成長前の背圧は 2×10^{-7} Torr、成膜中の圧力は 10mTorr、基板温度を 400°C と 450°C とし高周波スパッタ法により2時間成膜した。ターゲットには室温でプレスした CIS 化合物粉末を使用した。また電子プローブ微小分析 (EPMA) より、薄膜の組成比は Cu/In=0.9, Se/M=1.03 であることが分かった。

作製した CIS エピタキシャル薄膜は、反射高速電子線回折(RHEED)、高分解 X線回折(XRD)、原子間力顕微鏡(AFM)により評価を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 GaAs(100)基板上への CIS の成長

Fig.1(a),(b)は、それぞれ GaAs(100)基板上に 400°C, 450°C で作製した CIS エピタキシャル薄膜の RHEED パターンである。いずれの基板温度においても CIS の c 軸が基板表面に対して垂直に配向した場合に見られるカルコパイライト構造特有のスポットが確認できるが、基板温度 400°C では、わずかにリングがかかっていることも認められる。このことから、基板温度 400°C では多結晶領域が存在することが分かった。一方、基板温度 450°C では、スポットパターンしか得られておらず、この場合には単結晶薄膜となっていた。Fig.2 は、それら薄膜の(400)回折ピークの X線ロックンカーブ(XRC)を示しているが、この結果からも、基板温度 450°C の方が半値幅は 1.02° と狭く、結晶性がより優れていることが言える。良好な結晶性が得られた基板温度 450°C の場合の膜表面の AFM 像を Fig.3 に示す。その表面平均粗さは 2.3nm であり、比較的平坦な表面が得られていることが分かった。この結果より 450°C という比較的低い温度で CIS 単結晶薄膜が得られた。

3.2 GaAs(110)基板上への CIS の成長

Fig.4 は、GaAs(110)基板上に基板温度 450°C で作製した CIS エピタキシャル薄膜の RHEED パターンである。Fig.4(a)で得られたパターンは他の文献でも報告があり[3]、CIS の c 軸が基板表

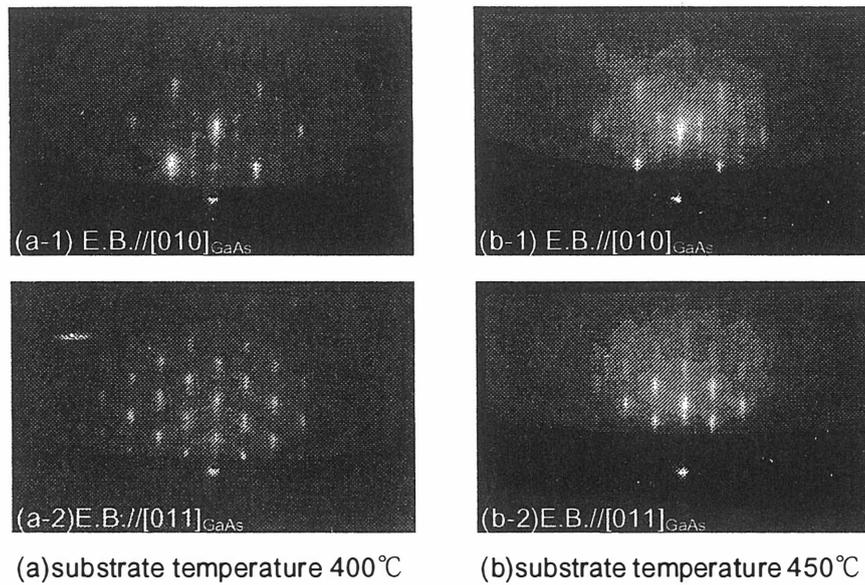


Fig.1 RHEED patterns of CIS/GaAs(100)

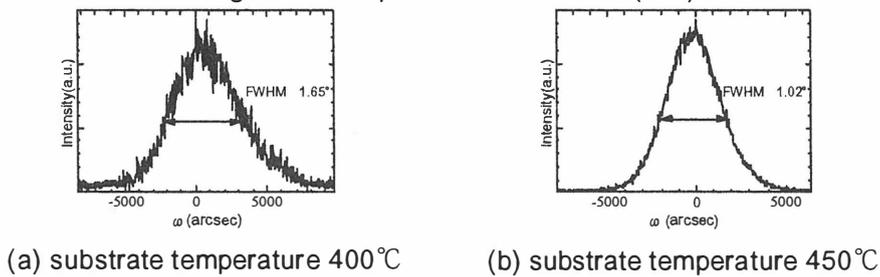


Fig.2 XRC of CIS/GaAs(100)

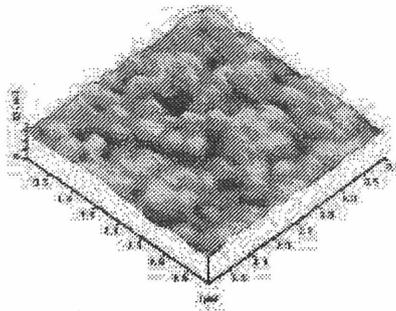
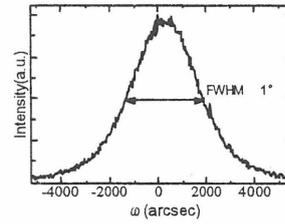
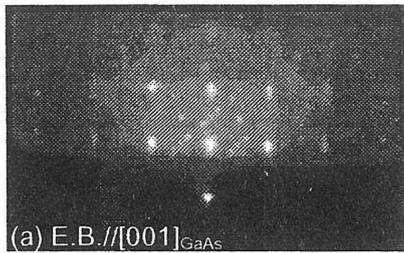
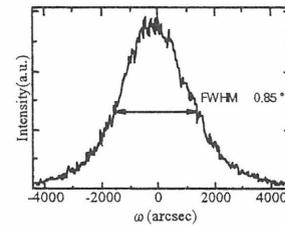
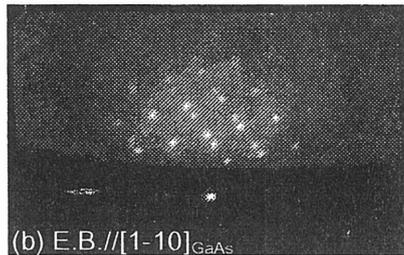


Fig.3 AFM image of CIS/GaAs(100) fabricated at substrate temperature 450°C

面に対して三種類の方向に配向し、いわゆる一次元エピタキシャル成長が生じていた。図示はしていないが基板温度 400°Cでも同様のパターンが得られたが、わずかにリングも認められ、GaAs(100)基板上で同様に多結晶領域が存在することが分かった。これと良く符号して、Fig.5 に示されるようにそれらの(220)/(204)回折ピークの XRC から、基板温度 400°Cより450°Cの方が半値幅が狭く、結晶性が優れていることが分かる。Fig.6 は、基板温度 450°Cにて作製した薄膜の AFM 像である。表面平均粗さは 4.3nm であり、最も粗い表面であった。Liao らは GaAs(110)基板上に 690°C で成長した CIGS 表面に{112}ファセットが現れること報告している[4]。本薄膜は 450°C で成長したものであるが同図(b)の拡大図に示すように同様のファセットが形成されていることが分かる。



(a) substrate temperature 400°C



(b) substrate temperature 450°C

Fig.4 RHEED patterns of CIS/GaAs(110) at 450°C Fig.5 XRC of CIS/GaAs(110)

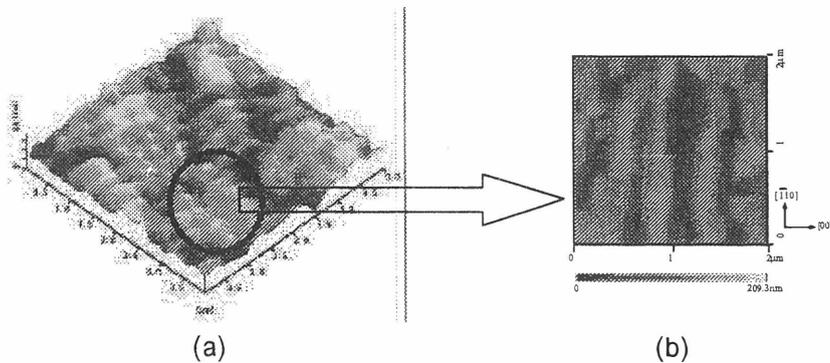


Fig.6 AFM images of CIS/GaAs(110) fabricated at substrate temperature 450°C

3.3 GaAs(111)B 基板上への CIS の成長

Fig.7 は、GaAs(111)B 基板上に 450°C で作製した CIS エピタキシャル薄膜の RHEED パターンである。(a)は $[-1-12]_{\text{GaAs}}$ 方向から、(b)は $[-101]_{\text{GaAs}}$ 方向から、(c)は $[-110]_{\text{GaAs}}$ 方向から電子線を入射したパターンである。この薄膜では、30° 毎に(a)→(b)→(a)→(c)→(以後繰り返し)という順序でパターンが現れた。これは六つの 112 配向子の存在を示唆しており[3]、GaAs(111)B 基板上においてもいわゆる一次元エピタキシャル成長が生じていた。一方、基板温度 400°C は同様パターンにわずかなリングが認められ、多結晶領域が存在することが分かった。Fig.8 は、それらの薄膜の(336)回折ピークの XRC である。基板温度 400°C より 450°C の場合が半値幅が狭く、結晶性が優れていることがこの面方位の基板の場合についても言えた。基板温度 450°C にて作製した薄膜の AFM 像(Fig.9)から、表面平均粗さは 2.1nm であり 比較的平坦な表面が得られていることが分かった。

4. まとめ

本研究では、高周波スパッタ法により GaAs(100),(110),(111)B 基板上に CIS 薄膜を作製し、その結晶性の評価を行った。その結果、いずれの面方位においても基板温度を 450°C とすることにより エピタキシャル薄膜が得られていることが分かった。GaAs(100)基板上では、CIS の c 軸が基板表面に対し垂直に配向した単結晶 CIS が成長するが、GaAs(110),(111)B 基板上ではいわゆる一次元エピタキシャル成長が生じていることが分かった。これはこれまで他の成長法により報告さ

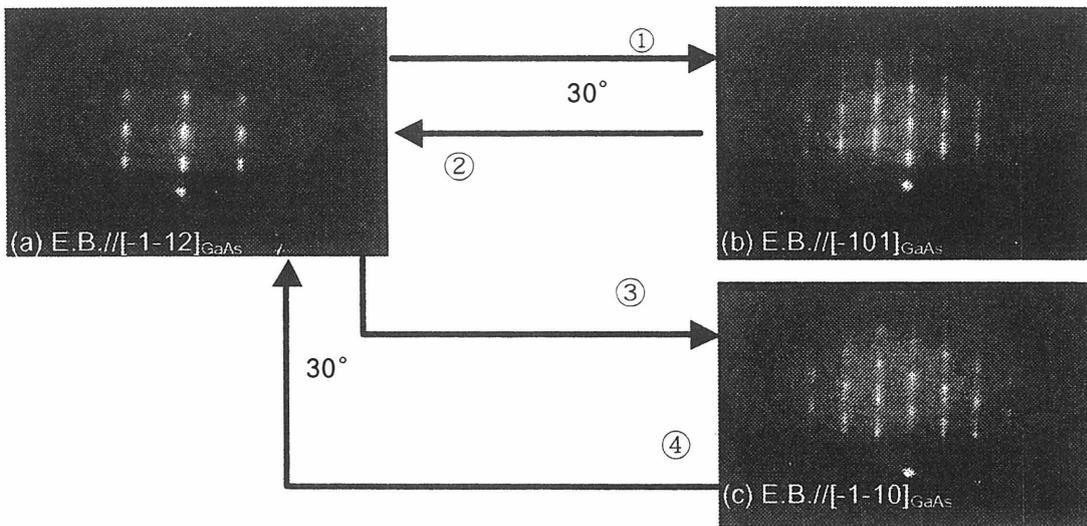


Fig.7 RHEED patterns of CIS/GaAs(111)B at 450°C

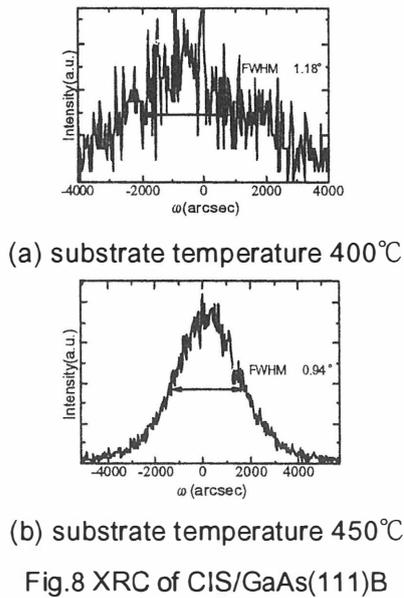


Fig.8 XRC of CIS/GaAs(111)B

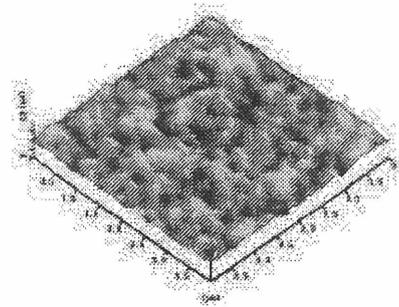


Fig.9 AFM image of CIS/GaAs(111)B fabricated at substrate temperature 450°C

れている結果と矛盾しない。以上の結果から、高周波スパッタ法といふ簡便な方法で、しかも基板温度が 450°C といふ比較的低い温度で GaAs(100) 基板上に CIS 単結晶薄膜が得られることが分かった。

参考文献

[1] T.Tanaka, T.Ohshima, H.Itoh, S.Okada, A.Wakahara, and A.Yoshida, J. Appl. Phys. 87 (2000) 3283
 [2] T.Tanaka, T.Ohshima, H.Itoh, S.Okada, A.Wakahara, and A.Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) Suppl. 39-1, 192.
 [3] O.Igarashi, J. Cryst. Growth, 130 (1993) 343.
 [4] D.Liao, and A.Roclcett, J. Appl. Phys. 91 (2002) 1978.

炭素及び窒素をドーピングした酸素含有シリコン結晶 (Si : O) における
酸素関連複合体欠陥の準熱平衡熱処理挙動
----- 複合体の原子組成決定 -----

Quasi-thermal equilibrium states of formation-dissociation of C-O and N-O complexes in
heat-treated Czochralski silicon doped with carbon and nitrogen:
Determination of atomic compositions of the complexes

富士通研究所 ナノ 電子材料研究部
金田 寛, 棚橋 克人

*H. Yamada-Kaneta and K. Tanahashi
Nano-electronic Materials Lab., Fujitsu Laboratories Ltd.*

For silicon crystals containing oxygen and carbon, and those containing oxygen and nitrogen, we observed isothermal annealing behavior of the infrared absorptions by the C-O and N-O complexes. By applying the mass-action law to the quasi-thermal equilibrium states discovered for the formation-dissociation reactions of these complexes, we successfully determined the atomic compositions of these complexes.

1. はじめに

電子デバイス用シリコン結晶には、通常、10-40 ppm の不純物酸素が固溶している。この不純物酸素は、ウェーハ製造やデバイス製造の熱処理工程において過飽和固溶状態となっているため、ウェーハ内部で析出する。酸素析出物は、デバイス動作の障害となる重金属汚染原子を吸引捕獲する作用（ゲッターリング効果）を持つため、酸素析出現象を制御することが重要である。プロセス温度の低下のために、酸素析出を起こさせにくくなってきた現在、炭素や窒素などの不純物による酸素析出促進効果が注目されている。シリコン結晶中の炭素や窒素は、酸素との複合体欠陥を形成し、これが酸素析出の核の役割をされると考えられている。しかし、析出の初期過程で、どのような形態の複合体欠陥が、どのような法則にしたがって形成されるのかという点が不明であった。本研究では、酸素析出の初期過程で生ずる炭素-酸素複合体（C-O 複合体）や窒素-酸素複合体（N-O 複合体）を特定し、原子組成を決定する。以下で問題にする不純物酸素は、いわゆる格子間型（bond-interstitial type）であり、不純物炭素は置換型である。これらを、それぞれ O_i と C_s のように表す。

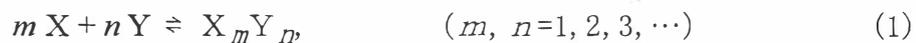
実験、データ解析、並びに原子組成決定の方法は、本質的には、C-O 複合体の場合と N-O 複合体の場合とで同じである。よって、C と O を含む結晶中で C-O 複合体の形成消滅が起こる場合について詳しく説明し、N と O を含む結晶中での N-O 複合体の形成消滅実験と原子組成の決定については、結果のみを示すことにする。なお、この論文は、C-O 複合体に関する我々の以前の研究結果 [1,2] と N-O 複合体に関する最新の研究結果[3]を、それらの類似性を強調した観点からまとめたものである。

2. 実験方法

種々の C-O 複合体による局在振動を、赤外吸収スペクトル上の不純物赤外吸収線（ピーク）として検知する。

図 1 は、不純物酸素濃度 ($[O_i]$) と不純物炭素濃度 ($[C_s]$) がそれぞれ 9.4×10^{17} atoms/cm³ と 1.9×10^{17} atoms/cm³ であるシリコン結晶に対し、500 °C で 12 時間の熱処理を施した後に 4.2 K で測定された赤外吸収スペクトルである。O_i による 1136 cm⁻¹ の強い吸収線の低波数側に、種々の C-O 複合体による一群の吸収ピーク (A, B, B', C, C', D) が現れている。これらのピークの強度は、熱処理温度に依存して大きく変化する。図中のピーク A の強度、すなわちピーク A を生ずる C-O 複合体（これを C-O_A 複合体と呼ぶことにする）の濃度の等温熱処理挙動を調べた結果が図 2 である。熱処理開始後、C-O_A 複合体濃度は速やかに一定値に達し、その状態が 1-8 時間程度続いた後、酸素析出が顕在化しだすところ ($[O_i]$ と $[C_s]$) の減少が顕在化する約 20 h あたり) から、複合体濃度も緩やかに減少しだす。 ($[O_i]$) と ($[C_s]$) を様々に変えた試料について、この「一定値状態」における、各複合体の濃度（各吸収線の強度）の熱処理挙動を詳細に調べた。その結果の一例 (C-O_A 複合体の場合) を図 3 に示す。不純物濃度や熱処理温度を様々に変えて行ったこのような実験から、次のことがわかった。すなわち、この「一定値状態」においては、C-O 複合体の形成・解離反応が、事実上、平衡状態になっている。無論、より長い時間スケールで見れば、酸素析出の進行とともに複合体濃度も減少してゆくため、この一定値状態は、真の熱平衡状態ではない。この意味で、この一定値を準熱平衡状態と呼ぶ。

一定値状態においては C-O 複合体の形成・解離反応は平衡に達しているため、この状態では、以下のような質量作用の法則が成り立つ。すなわち、平衡反応



にかかわる反応種 X と Y、並びに反応生成物 $X_m Y_n$ の濃度に関して

$$[X_m Y_n] = \kappa_{m, n}(T) [X]^m [Y]^n \quad (2)$$

の関係が成り立つ。ここで、 $\kappa_{m, n}(T)$ は、熱処理温度 T のみに依存する定数である。

$[O_i]$ と $[C_s]$ は、それぞれ O_i と C_s による 1106 cm⁻¹ と 607 cm⁻¹ の室温赤外吸収ピークの強度 I_{1106} と I_{607} によって

$$[O_i] = \alpha_{1106} \times I_{1106} \quad (3)$$

$$[C_s] = \alpha_{607} \times I_{607} \quad (4)$$

と表される。複合体 (C_s)_m (O_i)_n の濃度も、図 1 に表れている赤外吸収ピークの強度 $I_{m, n}$ によって

$$[(\text{Cs})_m (\text{O}_i)_n] = \alpha_{m,n} \times I_{m,n} \quad (5)$$

と表される. 式(3), (4), (5) を (2) に代入し変形すると, 結局,

$$I_{m,n} / \{(I_{607})^m (I_{1106})^n\} = c_{m,n}(T) \quad (6)$$

なる関係を得る. ここで, $c_{m,n}(T)$ も熱処理温度 T のみに依存する定数である.

上式左変は, m と n の値を仮定すれば, $(I_{m,n}, I_{607}, I_{1106})$ の測定値を用いて求めることができる. このような操作を準熱平衡状態に到達した様々な結晶について行くと, 仮定された (m, n) が真値であれば, 計算された左辺の値が結晶によらない一定値になる. 本研究では, このような判定によって原子組成 (m, n) を決定する.

3. 結果

組成決定実験を行う前に, ピーク強度の相関を調べた結果, ピーク B と B' の強度が, また, ピーク C と C' の強度が, 試料の違いや, 試料の受けた熱的な履歴の違いによらず, いかなる場合にも一定の比率になっていることを見出した. よって, これらの対ピークは, どちらの場合も, 同一種の C-O 複合体に帰属する二つの異なる局在モードによるものであることがわかる. よって, 上記の方法で原子組成を決定するには, 対ピークのうちの一方のみで良い. ここでは, ピーク B と C' を用いた. 他には, このような相関関係は無かったので, 図 1 のピークを生ずる C-O 複合体は, 全部で 4 種類であることがわかった. これらの複合体を, A, B, C, 及び D と命名する.

不純物濃度 $([\text{O}_i], [\text{Cs}])$ が異なる 9 種類の結晶に対して, 前節で説明した方法を適用して原子組成を決定した. 結果は表 1 にまとめてある.

表 1. C-O 複合体の種類と, それらが生ずる赤外吸収ピーク, 並びに複合体の原子組成

複合体	生ずる赤外吸収ピーク	原子組成 (炭素原子数 m , 酸素原子数 n)
A	A	$m=1, n=1$
B	B, B'	$m=1, n=2$
C	C, C'	$m=1, n=3$
D	D	$m=1, n=1$

N と O を含むシリコン結晶の室温赤外吸収スペクトルのうち, N-O 複合体による吸収ピークが現れる部分を図 4 に示す. 図中の各ピークのところには, その波数とともに, 前節 2 と 3 で説明した C-O 複合体の場合に対する方法と同じ手順によって定めた原子組成も記述してある. この場合の解析においては, N と O を含むシリコン結晶の中で N-O 複合体が形成解離する際の最小単位は, N に関しては単体窒素原子ではなく, N-N 対であると考えた. このことは, 窒素のみを含むシリコン結晶では, 単体窒素原子は観測されず, N-N 対のみが観測されているという事実に基づいている.

4. 結論

O と C を含むシリコン結晶と、O と N を含むシリコン結晶を熱処理したときに起こる C-O 複合体の形成解離の挙動と N-O 複合体の形成解離の挙動を赤外吸収の方法によって調べ、準熱平衡状態を見出した。平衡状態において成り立つ質量作用の法則を利用して、C-O 複合体と N-O 複合体の原子組成を決定した。

参考文献

1. Y. Shirakawa, H. Yamada-Kaneta, and H. Mori, J. Appl. Phys. **77**, 41 (1995).
2. Y. Shirakawa and H. Yamada-Kaneta, J. Appl. Phys. **80**, 4199 (1996).
3. K. Tanahashi and H. Yamada-Kaneta, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, (2003), in press.

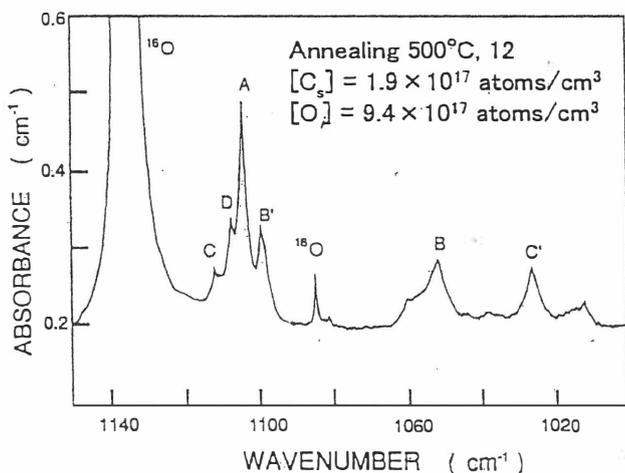


図1. C-O 複合体による赤外吸収ピーク。

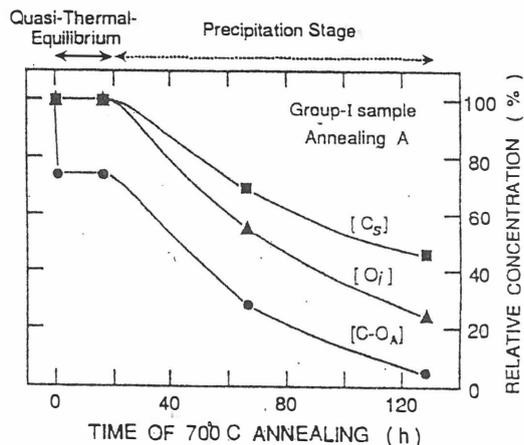


図2. 不純物とC-O複合体の濃度の熱処理時間依存性。

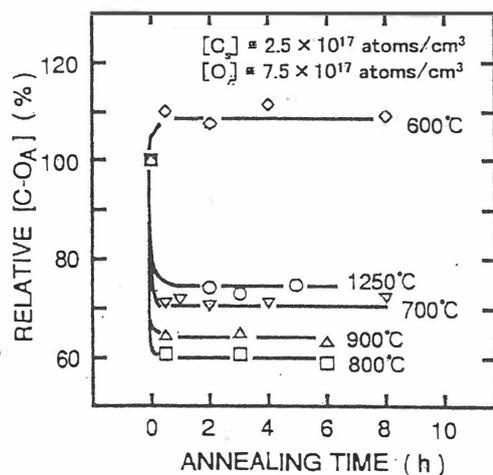


図3. 種々の熱処理温度における準熱平衡状態. C-O_A 複合体の場合。

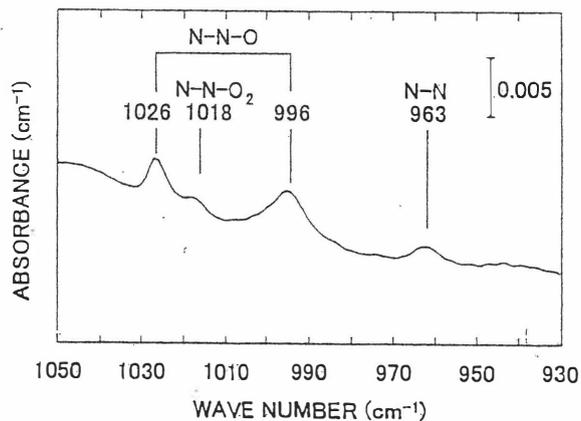


図4. N-O複合体による赤外吸収と複合体の原子組成決定の結果。

真空蒸着法による非晶質 GaN:Zn 薄膜の製作

Fabrication of GaN:Zn Films deposited by Vacuum Evaporation

本田 徹、天堀 悠士、川西 英雄

Tohru HONDA, Yuji AMAHORI and Hideo KAWANISHI

工学院大学電子工学科

東京都八王子市中野町 2665-1

Department of Electronic Engineering, Kohgakuin University
2665-1 Nakano-machi, Hachiohji, Tokyo 192-0015, JAPAN

Amorphous GaN films were fabricated using a vacuum evaporation technique. The photoluminescence spectra of GaN films with Zn source supplement during the deposition showed a blue-light emission, whose intensity is stronger than that without Zn supplement. Zn introduction during the deposition is effective for the highlight illumination of amorphous GaN-based light-emitting devices.

1. はじめに

大面積・安価な発光素子を、GaN 材料を用いて実現する場合、薄膜堆積時の温度（堆積温度）が高いことが非常に問題になる。そこで、高い堆積温度が要求されない非晶質・多結晶 GaN に着目し発光デバイスへの応用が可能であるか検討を行ってきた[1]。本研究では、これまでに堆積方法に化合物原料分子線エピタキシャル成長法(CS-MBE)の手法を用いた一種の真空蒸着により、GaN 粉末を唯一の原料として非晶質 GaN の堆積を行い、エレクトロルミネッセンス素子の発光に成功している[2]。非晶質 GaN では、未結合手が薄膜内に数多く存在すると考えられる。この未結合手は、薄膜の安定性のみならず非発光中心になりうる。一般に未結合手を水素によって終端化する手法があるが [3]、終端化した

水素は、発光輝度の低下または、深い発光となる傾向にある[4]。われわれが製作する非晶質 GaN は Ga が過剰であり[2]、主な未結合手は Ga からのものと考えている。Ga からの未結合手を減少させるには、アクセプタとなりうる元素をドーピングすることを考えた。これは、一種の逆終端化である。

そこで、高輝度化を目指し、亜鉛 (Zn) ドープした GaN の発光ダイオードを利用することにより、高輝度青色発光が得られる事実を参考にして[5]、非晶質 GaN に Zn を添加することにした。

2. 実験

GaN 粉末（高純度化学製、5N）と Zn 金属（三津和化学薬品製、6N）を蒸着源として、Cr を蒸着したガラス基板の上に堆積し

た。堆積時間 2 時間、基板温度 400°C、GaN ソースの温度を 800°C とし、Zn ソースの温度のみを変化させ、薄膜を製作した。成長条件の概略をまとめたものを図 1 に示す。

フォトルミネッセンス(PL)測定は、室温において行った。He-Cd レーザ 325nm 発振線を励起光源として用いた。PL は室温で観測した。

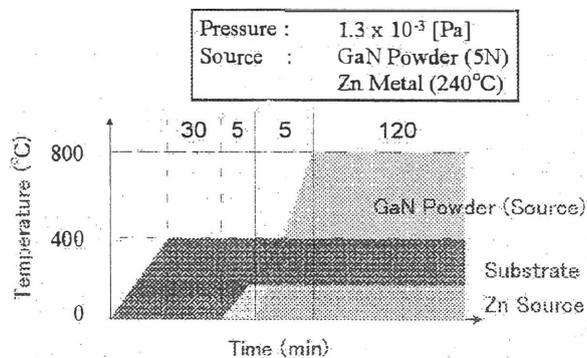


Fig. 1 Typical Growth procedure of GaN deposition.

3. 実験結果

3-1 表面の状態

AFM による Zn 蒸着源温度と表面粗さの関係について図 2 に示す。堆積速度は、180nm 程度であり、Zn が添加されることにより、膜厚および表面粗さに関して大きな変化は観測されなかった。

3-2 発光特性

PL 測定結果を図 3 に示す。GaN のみを原料として堆積した場合には、約 350nm より発光が立ち上がり、500nm にピークを持つ。一方、Zn を添加した場合(ソース: 240°C)、非晶質 GaN のスペクトルの立ち上がりは約 350nm と変わらないが、発光

ピークは 450nm と青色に変化し、発光強度は 2 倍以上となった。

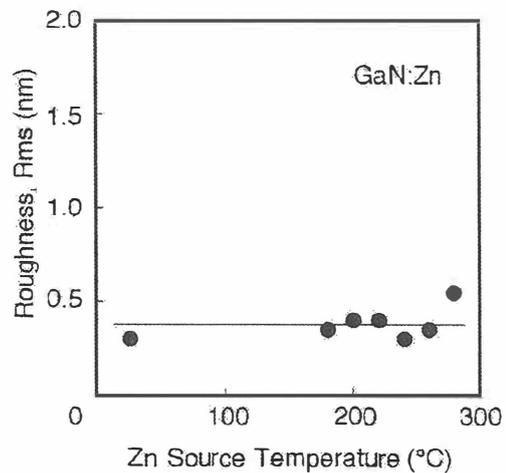


Fig. 2 Route means square of GaN surface roughness.

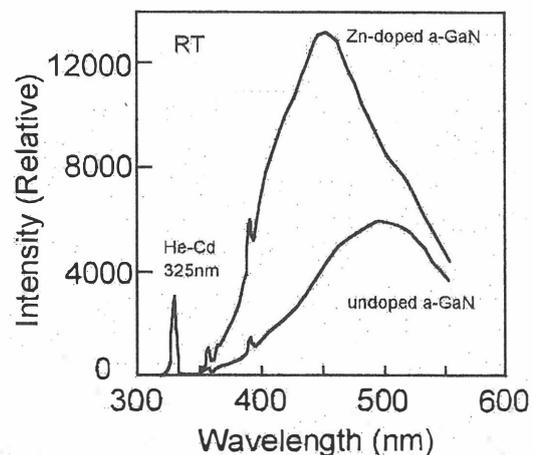


Fig. 3 PL spectra of amorphous GaN films at room temperature.

4. 考察

Zn ドープした GaN は 450nm 付近に発光ピークを有するが、これは Zn ドープした六方晶 GaN 結晶に見られる VB 帯 (420-460nm) と一致する[6]。Zn 添加した非晶質 GaN の発光スペクトルは、約 500 にピークを持つ非晶質 GaN の発光と約

450nm にピークを持つ Zn を発光中心とした強い発光が重なっているものであると考えられる。

5. まとめ

非晶質 GaN 薄膜に Zn を添加することにより青色発光が得られた。また、発光強度を 2 倍以上に高めることができた。非晶質 GaN に対する Zn の添加は、青色発光を得るには有効な手法であることがわかった。

参考文献

- [1] T. Honda, K. Sato, T. Hashimoto, M. Shinohara and H. Kawanishi, Phys. Stat. Sol. (a) 188, 587(2001).
- [2] T. Honda, Y. Inao, K. Konno, K. Mineo, S. Kumabe and H. Kawanishi, Phys. Stat. Sol. (a) 192, 461 (2002).
- [3] S. YAGI, Jpn. J. Appl. Phys. 38, L792 (1999).
- [4] T. Honda, K. Iga and H. Kawanishi, MRS 2002 Fall Meeting, L6.31, Boston, MA.
- [5] S. Nakamura and G. Fasol, "*The Blue Laser Diode*," (Springer-Verlag, Berlin, 1997).
- [6] 赤崎勇, "III-V 族化合物半導体,"(培風館, 東京, 1994).

光電子スペクトルによる $\text{ZnGeP}_2\text{:Mn}$ の DMS 層の確認

Observation of a DMS layer in $\text{ZnGeP}_2\text{:Mn}$ using photoelectron spectroscopy

東京大学

石田行章、岡林潤、藤森淳

University of Tokyo

Y. Ishida, J. Pkabayashi and A. Fujimori

東京農工大学

石橋隆幸、佐藤勝昭

Tokyo University of Agriculture and Technology

T. Ishibashi, K. Sato

Ioffe physico-Technical Institute

G. A. Medvedkin

Indian Institute of Science

D. D. Sarma

Abstract The chemical states of the $\text{ZnGeP}_2\text{:Mn}$ interface has been clarified by a careful in-situ photoemission spectroscopy. The as-prepared surface consists of Ge-rich, metallic Mn compound. In and below the sub-surface region, dilute divalent Mn species as precursors of the DMS phase exist. No MnP phase was observed at any stage of the depth profile.

1. はじめに

われわれが、II-IV-V₂ 族カルコパイライト系の磁性半導体 $\text{CdGeP}_2\text{:Mn}$ が室温で強磁性を発現するという事実を見出してから2年が経った¹⁾。さらにわれわれは、 $\text{ZnGeP}_2\text{:Mn}$ が室温強磁性を示すことを見出した²⁾。昨年新たに他機関でも、 $\text{ZnGeP}_2\text{:Mn}$ の室温強磁性を確認している³⁾。その後、 ZnO:Cr , GaN:Mn , ZnO:Ni , $\text{TiO}_2\text{:Co}$, ZnTe:Cr などにおいて室温強磁性があいついて発表された。

しかし、 $\text{ZnGeP}_2\text{:Mn}$ において、Mn の濃度には勾配があり、また、表面の電気抵抗は低く、磁性が本当に Mn を含む希薄磁性半導体の部分から生じているかについては未確定であった。このほど、超高真空チャンバー内に ZnGeP_2 単結晶を置き、温度を 400°C に保って Mn を堆積したのち、sputter 法で徐々に層を剥離し、*in situ* で光電子放出スペクトルを測定する実験を行った⁴⁾。

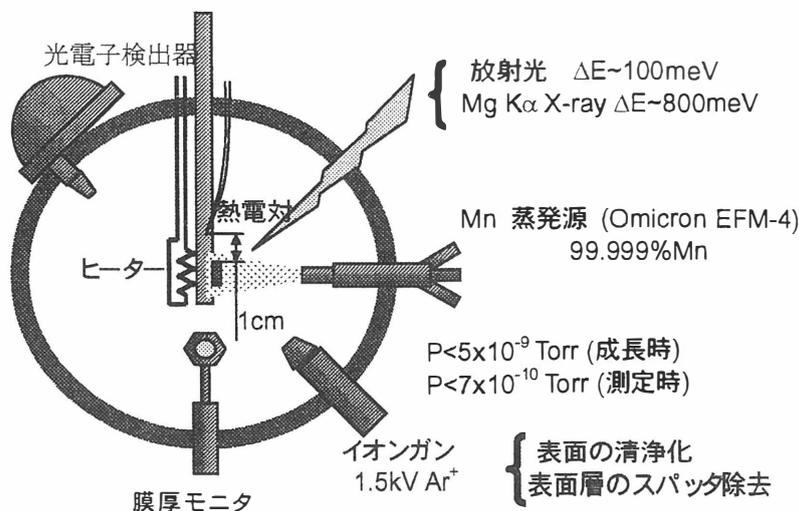


Fig.1 その場光電子分光装置

2. 実験方法

我々は高エネルギー研フotonファクトリーBL18-Aにおいて *in situ* で ZnGeP₂に Mn を蒸着し、内殻光電子分光法を用いて作製した試料の化学組成や原子価を調べ、また共鳴光電子分光法を用いて Mn 3dの状態を観測した。さらに SQUID を用いて磁性の評価を行った。

Fig.1は、実験に用いた光電子分光装置である。励起光源としては、放射光を分光した単色光、または、MgのK α 線を用いた。表面の清浄化および表面層のスパッタ除去にはアルゴンイオン照射を行った。Mnの蒸着には、エフュージョンセル(Omicron EFM-4)を用いた。単結晶試料はホルダーに貼り付け、ヒータで加熱した。

3. 結果および考察

膜厚にして 130Åの Mn を ZnGeP₂上に蒸着し熱拡散させた試料を作製し、これを Ar イオンでスパッタ・エッチングしながら内殻光電子測定した結果を Fig.2 に示す。スパッタレートは約 2 Å/min と見積もられている。最表面で Mn 2p のスペクトルは金属的であるが、20分スパッタすると主構造である金属ピークの約 2 eV 高結合エネルギー側に構造が現れた。これは熱拡散した Mn の一部が固体内部で母体の ZnGeP₂と化学反応して価数が増加したことを示している。230分スパッタすると、金属的な Mn のピークはなくなり、全ての Mn が母体 ZnGeP₂と反応していることがわかった。

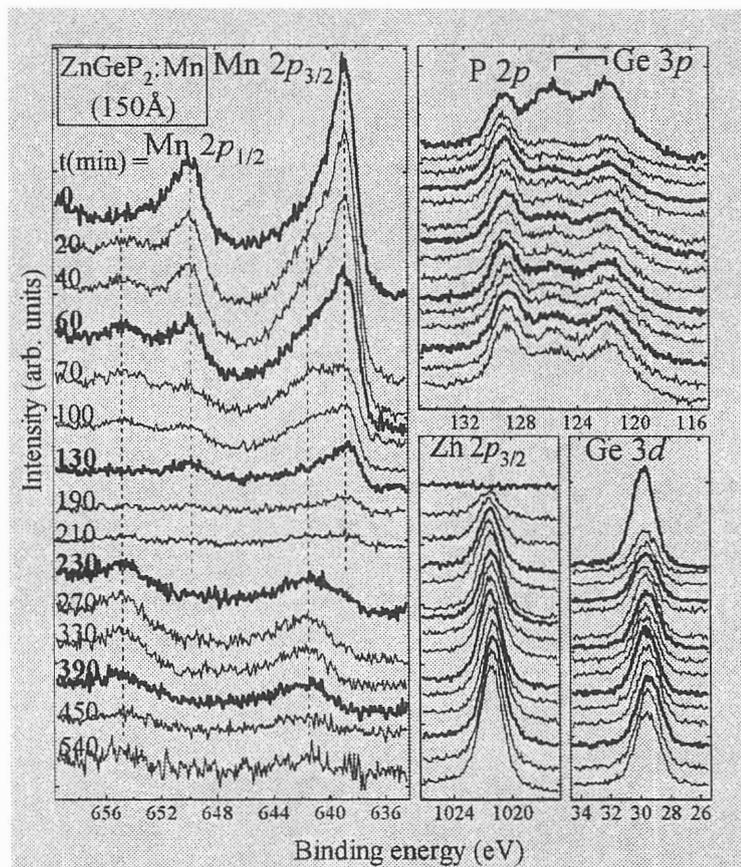


Fig.2 スパッタ・エッチングする過程での ZnGeP₂:Mn の内殻スペクトル

Fig.3は、330分スパッタ後での Mn 3p-3d 共鳴光電子分光の結果である。Mn 3p-3d 内殻吸収領域の光に対して価電子帯の強度が共鳴的に増大しており、これは Mn 3dが局在的な状態にあることを示唆している。共鳴非共鳴の差分スペクトルは Mn 3dの部分状態密度に対応するが、この差分スペクトルが~4 eVにピークを持つことから Mn は 2 価であると推測される。これは GaAs 中の Mn²⁺の

スペクトルとして報告されているものと同様である。価電子帯スペクトルはフェルミ端が観測されているが、Mnの状態密度がフェルミ準位近傍で抑制されていることから、フェルミ準位近傍の状態が ZnGeP_2 の価電子帯に由来していると考えられる。また、スパッタ各段階における光電子スペクトルを MnP 単結晶のそれと比較したところ、どの段階においても MnP のスペクトルは観測されなかった。

Fig.4(a)は、Mn 堆積後の試料(○)、100分スパッタ後(◇)、および、200分スパッタ後(△)の10K および室温での強磁性ヒステリシスである。表面層を取り除いて Mn^{2+} 特有の 3d 電子状態が見られた試料(△)は堆積直後とほとんど同じ室温強磁性を示したことから、強磁性は Mn が ZnGeP_2 と反応している固体内部に由来すると考えられる。また、SQUID で測定した自発磁化は 400K 以上まで存在しており、強磁性転移温度はかなり高温であることが予測される。

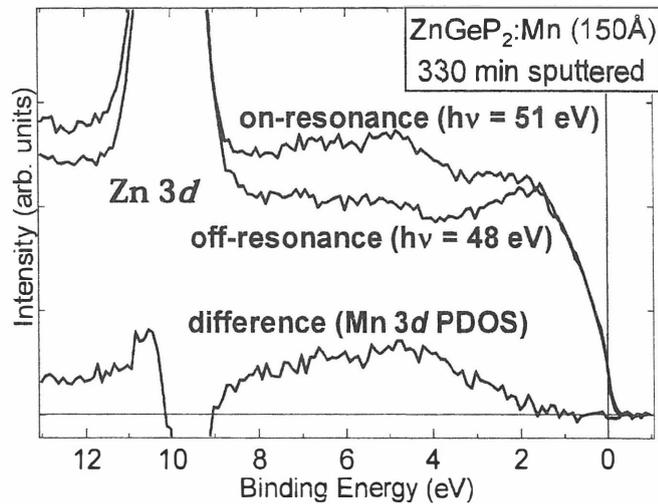


Fig.3 $\text{ZnGeP}_2:\text{Mn}$ 価電子帯スペクトルの Mn 3p-3d 共鳴増大

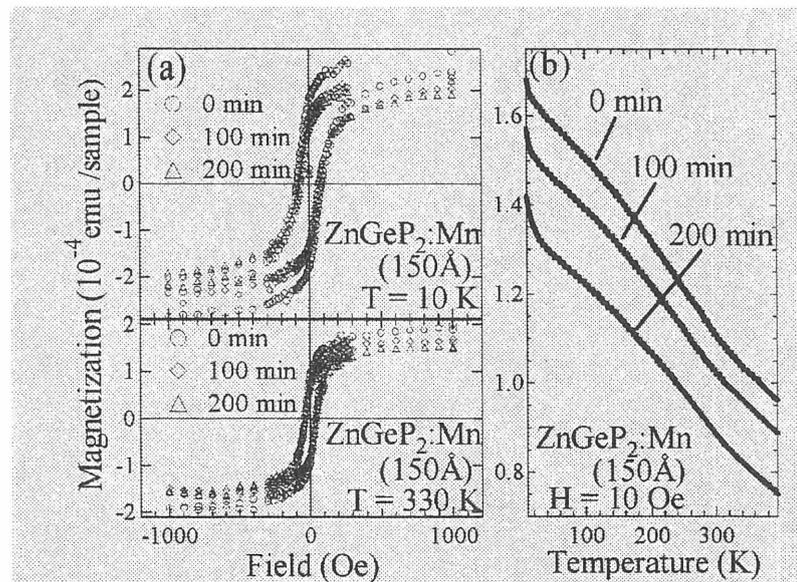


Fig.4 $\text{ZnGeP}_2:\text{Mn}$ の SQUID による磁化測定。(a)磁場-磁化曲線。(b)

4. 結論

以上、我々は $\text{ZnGeP}_2:\text{Mn}$ の固体内部で Mn が母体 ZnGeP_2 と化学的に反応して Mn が 2 価になり、局在モーメントを形成していることを示唆するデータを得た。価電子帯頂上には明瞭なフェルミ端が観測され、高濃度な正孔がドーピングされていることがわかった。Mn が Zn を等価で置換するだけでは正孔はドーピング

れないので、2価 Mn が 4 価 Ge を置換して正孔を生成している可能性や、格子欠陥で正孔が生成されている可能性が考えられる。今後の課題として、スピ分解光電子分光法でフェルミ端近傍のスピ偏極率を測定することや、MBEで作製された試料の電子状態の研究が考えられる。

参考文献

- 1) G.A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa and K. Sato: Room Temperature Ferromagnetism in Novel Diluted Magnetic Semiconductor $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$; Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L949-L95
- 2) G.A. Medvedkin, K. Hirose, T. Ishibashi, T. Nishi, V.G. Voevodin and K. Sato: New Magnetic Materials in $ZnGeP_2$ -Mn Chalcopyrite System; J. Cryst. Growth **236** (2002), 609-612
- 3) S. Cho, S. Choi, G-B. Cha, S. C. Hong, Y. Kim, Y.-J. Zhao, A. J. Freeman, and J. B. Ketterson, B. J. Kim, Y. C. Kim, B.-C. Choi: Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 257203-1.
- 4) K. Sato, G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, S. Mitani, K. Takanashi, Y. Ishida, D. D. Sarma, J. Okabayashi, A. Fujimori, T. Kamatani and H. Akai: J. Phys. Chem. Solids, in press.