

応用物理学会
三元・多元機能性材料研究会
2003 年度 成果報告集

2003 年 12 月

2003 年 11 月 7 日(金), 8 日(土)

於: 東海大学湘南キャンパス 17 号館ネクサスホール

応用物理学会
三元・多元機能性材料研究会
2003 年度 成果報告集

2003 年 12 月

2003 年 11 月 7 日(金), 8 日(土)

於: 東海大学湘南キャンパス 17 号館ネクサスホール

はじめに

三元・多元機能性材料研究会は、1987 年に応用物理学会の組織である研究会として我が国に多元系材料研究のネットワークを作ることとを目的として設立されました。この研究会は、現在、80 名余りの会員を擁しております。本講演会は、会員の毎年の研究成果を持ち寄って行われるもので、この三元・多元機能性材料研究会の最大のイベントとなっています。

今回の講演会は、11 月 7 日(金)の午後 1 時から 8 日(土)午後 3 時まで東海大学のご厚意により湘南キャンパス 17 号館 2F ネクサスホールを会場として開催されました。基調講演として東京農工大学の佐藤勝昭先生の「カルコパイライト系磁性半導体の研究の現状と展望」というご講演を皮切りに、招待講演 3 件と一般投稿 35 件(内口頭講演 6 件、ポスター講演 29 件)の合わせて 39 件の発表がなされました。

講演会場には、テーブル付きの席を 60 人分を用意したにもかかわらず、席が不足し、後ろに席を追加しなければならないほどの参加者があり、活発な議論が行われました。最終的な参加者数は、61 名でありました。また、ポスター会場として使わせていただいたホールは、30 件ほどのポスター会場としては、十分すぎる程広く、ポスターとポスターの間隔を十分取ることができたため、互いに干渉することなく落ち着いてご議論いただけたのではないかと思います。

また、この研究会の設立から今日に至るまで一貫してこの研究会を支えて来られ、この 9 月に長岡技術科学大学を退官された飯田誠之先生から「多元系材料と夢 ―長岡技科大で見た夢の一端―」と題した特別講演を頂戴致しました。

会議 2 日目の朝は、天候にも恵まれ、会議のエクスカージョンということで大山阿不利神社の周辺を散策した後、午後 3 時まで活発な議論が続けられました。閉会の後は、キャンパス見学会ということで、東海大学の大変立派なハイテク研究設備を見学させていただきました。

今回の講演会では、東海大学のご厚意で、快適な会場等をご提供いただくと共に、また、資金面でも東海大学総合研究機構からのご援助を頂き、さらに、応用理学科光工学専攻の皆様にも会場準備等で大変お世話になりました。大変快適で有意義な研究会が、無事終了できたことは、これらの支援無くしては実現で不可能であり、研究会を代表してここに東海大学の関係者の方々に深く御礼申し上げる次第です。

東海大学工学部
若木 守明

東京工業大学大学院理工学研究科
吉野 淳二

目次

1. 2003 年講演会プログラム	iii
2. 会議録目次(和文)	vii
3. 会議録目次(英文)	xi
4. 集合写真	xv
5. 講演会会議録	1
6. 三元・多元研究会会員名簿	145

三元多元機能性材料研究会 2003 年講演会 プログラム

日時: 2003 年 11 月 7 日(金), 8 日(土)

場所: 東海大学湘南校舎 17 号館 2F ネクサスホール

共催: 応用物理学会 三元多元機能性材料研究会, 東海大学

第1日: 11月7日(金)

12:30-13:30 受付

13:30-13:40 開会 (若木守明)

13:40-14:40 プレナリー講演 (座長: 山本信行)

S1 カルコパイライト系磁性半導体の研究の現状と展望
佐藤勝昭(東京農工大学工学部物理システム工学科)

14:40-14:50 休憩

14:50-15:30 招待講演1 (座長: 若木守明)

I2 Si ナノ粒子 EL 素子
和泉富雄(東海大学電子情報学部)

15:30-16:10 口頭講演1 (座長: 若木守明)

- O1 第1原理計算による CaGa_2S_4 の光学的性質の解析
石川真人(横河電機(株) 技術開発本部 フォトニクスデバイス事業センター)
- O2 第一原理計算によるカルコパイライト型 CuMSe_2 ($\text{M}=\text{In}, \text{Ga}, \text{Al}$) の点欠陥形成エネルギーの評価
前田毅, 和田隆博(龍谷大学 理工学部)

16:10-17:30 ポスター講演

- P1 Molecular beam epitaxy growth and characterization of CdGeP_2 chalcopyrite-type semiconductors
Valery Smirnov*, Hideki Yuasa, Takayuki Ishibashi and Katsuaki Sato (Department of Applied Physics, Tokyo University of Agriculture and Technology)
- P2 ホットプレス法による AgGaSe_2 結晶の育成
松尾整, 掛野崇, 吉野賢二, 碓哲雄(宮崎大学 工学部 電気電子工学科)
- P3 蒸着法による CuInS_2 薄膜の作成
赤木洋二, 吉野賢二, 碓哲雄(宮崎大学 工学部 電気電子工学科)
- P4 AgSeTe_2 -(Ge, Sn)Te 系の結晶合成と熱電特性評価
松下裕亮, 勝井明憲(東海大学開発工学部)

- P5 良質化へ向けた CuGaSe_2 バルク結晶の育成及び薄膜化への可能性
木下 実, 中西 久幸(東京理科大学理工学部電気電子情報工学科)
- P6 光散乱分光法を用いた CuGaSe_2 薄膜成長のその場観察
馬場智之, 櫻井啓一郎, 山田昭政, Paul.J.Fons, 小島猛, R. Scheer, 木村泰之, 中村聡史, 仁木栄, 中西久幸(東京理科大学大学院理工学研究科電気工学専攻, 産業技術総合研究所, HMI 研究所(独))
- P7 分光エリプソメトリーによる光学2軸性結晶 CaGa_2S_4 の(100)面を用いた主屈折率の評価
近藤真也, 沈 用球, マメドフ ナジム, 山本信行(大阪府立大学大学院 工学研究科)
- P8 溶融法による Ce 添加 CaGa_2S_4 の作製とその光学特性
高山 勝彦, 田中久仁彦, 打木久雄(長岡技術科学大学)
- P9 希土類添加 CaGa_2S_4 のアップコンバージョン発光
浜野文雄, 田中久仁彦, 打木久雄(長岡技術科学大学工学部)
- P10 CBD 法で調製した CIGS 薄膜太陽電池 ZnS バッファー層の結晶性におけるアニール効果
作埜 秀一, 中西 久幸, 秩父 重英, 安藤 静敏(東理大・工・理工, 筑波大学物理工学系)
- P11 パルス電着法による $\text{CuInSe}_2/\text{Mo/glass}$ 薄膜の作製
魚屋 皇作, 遠藤 三郎(東京理科大学工学部電気工学科)
- P12 電子線照射による CuInS_2 の低エネルギー領域 PL スペクトルへの影響
三好 芳洋, 阿部 賢一郎, 芦田 淳, 脇田 和樹, 大島 武*, 森下 憲雄*, 神谷 富裕*(大阪府立大学大学院 工学研究科, *日本原子力研究所 高崎研究所)
- P13 CuInS_2 の自由励起子発光減衰における励起パルス繰り返し周波数依存性
大西 隆士, 胡 舸, 安福 孝治, 脇田 和樹(大阪府立大学大学院 工学研究科 電子物理工学分野)
- P14 塗布熱分解法による Cu-In プレカーサ作製の最適化
高山直樹, 中西久幸, 秩父重英, 安藤静敏
(東京理科大学工学研究科電気工学専攻, 筑波大学物理工学系)
- P15 $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ の光吸収および発光特性
山岸恵利, 日高千晴, 滝沢武男(日本大学文理学部)
- P16 パルスレーザー堆積法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の作製と評価(II)
森谷克彦, 田中久仁彦, 打木久雄(長岡技術科学大学)
- P17 真空蒸着法による $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ 薄膜の作製と評価 II
落合隆文, 松下裕亮, 勝井明憲(東海大学開発工学部)
- P18 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{In}_2(\text{S}, \text{Se})_4$ 系の単結晶作製とその発光特性
久保雅和, 日高千晴, 滝沢武男(日本大学文理学部)
- P19 Optical properties of $\beta\text{-FeSi}_2$ of under pressure
財部健一, 森 嘉久, 住田行常, 櫻又英憲(岡山理科大学理学部基礎理学科)
- P20 Si 基板上 GaN 系発光デバイスの基礎検討～Si 基板上低温堆積 GaN 薄膜の EL 素子への応用～
青木陽太, 秋山誠和子, 江川慎一, 小日向直之, 本田 徹, 川西英雄(工学院大学工学部電子工学科)
- P21 沈降法による GaN ナノ結晶の粒経制御
秋山誠和子, 江川慎一, 松川耕治, 本田徹, 川西英雄(工学院大学工学部電子工学科)
- P22 化合物原料分子線堆積法による Mg ドープした非晶質 GaN 薄膜の製作
小日向直之, 青木陽太, 石引政也, 井嶋和幸, 本田 徹, 川西英雄(工学院大学)

- P23 MBE 法による GaAsSb 薄膜への Sn ドーピングとその評価
武井達也, 遠藤大, 加藤有行, 神保良夫, 内富直隆 (長岡技術科学大学)
- P24 MBE による新奇な三元化合物の結晶成長
南 和幸, 城後順平, V.M.Smirnov, 湯浅秀樹, 永塚俊一, 石橋隆幸, 佐藤勝昭 (東京農工大学工学研究科)
- P25 モリブデン酸・タングステン酸化合物の発光特性
加藤有行, ナジャホフ・ヒクメット, 宋戸統悦*, 飯田誠之 (長岡技術科学大学, *東北大学金属材料研究所)
- P26 Characterization in the Maskless Patterning of Sol-Gel Processed TiO₂-Au Nanocomposite Films Produced by Frequency Doubled Q-switched Nd: YAG Laser Irradiation
S. Chakraborty, R. Nakao, H. Sakata, M. Wakaki, A. Yoshikado, and D. Chakravorty (Course of Optics and Photonics, School of Eng., Tokai University)
- P27 In-チオスピネル FeIn₂S₄ の電氣的, 光学的性質
Electrical and Optical Properties of In-thiospinel Compound FeIn₂S₄
若木守明, 阿部治, 小野田吉伴 (東海大学工学部応用理学科光工学専攻)
- P28 Fabrication of sub-millimeter detector using ultra-high pure GaAs film grown by liquid phase epitaxy for astronomical observation
T. Ohata, M. Wakaki, K. Watanabe, H. Murakami, O. Abe, K. Kawasaki (Course of Optics and Photonics, School of Eng., Tokai University)
- P29 InGaMnAs の磁気輸送特性
鈴木綾子, 谷川洋平, 長島礼人, 吉野淳二 (東京工業大学院理工学研究科物性物理専攻)

17:50-18:30 懇親会会場へ移動

19:00-21:00 懇親会 (於大山阿夫利神社の参道旅館あさだ)

「多元系材料と夢 ー長岡技科大で見た夢の一端ー」 飯田誠之

第2日: 11月8日(土)

8:00-9:00 大山 散策

9:30-10:30 移動

10:00-10:50 写真撮影

10:50-11:30 招待講演2 (座長: 和田隆博)

I2 Na フラックス法による GaN および多元系窒化物の合成

山根久典 (東北大学学際科学国際高等研究センター)

11:30-12:10 口頭講演2

O3 自然形成法による GaN ナノ針状結晶の作製とその反射・透過特性

三宅秀人, 山路浩規, 平松和政 (三重大学工学部)

O4 ディフェクトカルコパイライト化合物 MnGa₂S₄ の結晶構造解析と光学的特性

坪井望, 荻原航, 須田康博, 大石耕一郎, 小林敏志, 金子双男 (新潟大学工学部, 新潟大学大学院自然科学研究科, 長岡工業高等専門学校)

12:10-13:10 昼休憩

13:10-13:50 招待講演3 (座長: 吉野 淳二)

I3 誘電体と光による新展開

腰原伸也(東京工業大学大学院理工学研究科)

13:50-14:30 口頭講演

O5 アルミナ系セラミックスレーザー媒質の試作と光学評価

若木守明, 室谷裕志(東海大学工学部応用理学科光工学専攻)

O6 酸化物熱電材料 $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ の強磁場磁気抵抗

野口 悟, 関本健之, 石田武和(大阪府立大学大学院工学研究科, JST-CREST)

14:30-14:40 閉会

14:40-16:00 キャンパス見学会

三元多元機能性材料研究会 2003 年講演会 会議録

目次

S1

カルコパイライト系磁性半導体の研究の現状と展望（基調講演）
東京農工大学物理システム工学科
佐藤勝昭

1

I1

Si ナノ粒子 EL 素子（招待講演）
東海大学電子情報学部エレクトロニクス学科
和泉富雄

5

O1

第 1 原理計算による CaGa_2S_4 の光学的性質の解析
横河電機 技術開発本部 フォトニクスデバイス事業センター, 千葉大学 理学部 物理学科
石川真人, 中山隆史

9

O2

第一原理計算によるカルコパイライト型 CuInSe_2 [$\text{M} = \text{In, Ga, Al}$] の点欠陥形成エネルギーの評価
龍谷大学 理工学部
前田毅, 和田隆博

13

P1

Molecular beam epitaxy growth and characterization of CdGeP_2 chalcopyrite-type semiconductors.
Valery Smirnov, Hideki Yuasa, Takayuki Ishibashi and Katsuaki Sato.
Department of Applied Physics, Tokyo University of Agriculture and Technology

17

P3

蒸着法による CuInS_2 膜の作製
¹ 都城高専電気工学科, ² 宮崎大学 工学部 電気電子工学科
赤木洋二 ^{1,2}, 吉野賢二 ², 碓哲雄 ²

21

P4

$\text{AgSbTe}_2 - (\text{Ge, Sn})\text{Te}$ 系の結晶合成と熱電特性評価
東海大学開発工学部
松下裕亮, 勝井明憲

25

P5

良質化に向けた CuGaSe_2 バルク結晶の育成及び薄膜化の可能性
東京理科大学理工学部電気電子情報工学科
木下実

29

P6

光散乱分光法(SLS)を用いた CuGaSe_2 薄膜成長のその場観察
¹ 東京理科大学理工, ² 産業技術総合研究所, ³ HMI 研究所(独)
馬場智之,¹ 櫻井啓一郎,² 山田昭政,² Paul J. Fons,² 小島猛,² R. Scheer,³ 木村泰之,¹ 中村聡史,¹
仁木栄,² 中西久幸¹

33

P7	分光エリプソメトリーによる光学2軸性結晶 CaGa_2S_4 の(100)面を用いた主屈折率の評価 大阪府立大学大学院工学研究科 近藤真也, 沈用球, マメドフ・ナジム, 山本信行	37
P8	熔融法による Ce 添加 CaGa_2S_4 結晶の作製とその光学特性 長岡技術科学大学 高山勝彦, 田中久仁彦, 打木久雄	41
P9	希土類添加 CaGa_2S_4 のアップコンバージョン発光 長岡技術科学大学 浜野文雄, 田中久仁彦, 打木久雄	45
P10	CBD法で調製したCIGS太陽電池 ZnS バッファ層の結晶性におけるアニール効果 東京理科大学・工学部・ ² 理工学部, 筑波大学物理工学 系 作埜秀一, ¹ 中西久幸, ² 秩父重英, ³ 安藤静敏 ¹	49
P11	パルス電着法による $\text{CuInSe}_2/\text{Mo/glass}$ 薄膜の作製 東京理科大学工学部電気工学科 魚屋皇作, 遠藤三郎	53
P12	電子線照射による CuInS_2 の低エネルギー領域PL スペクトルへの影響 ¹ 大阪府大院工, ² 原研高崎研 三好芳洋, ¹ 阿部賢一郎, ¹ 芦田淳, ¹ 脇田和樹, ¹ 大島武, ² 森下憲雄, ² 神谷富裕 ²	57
P13	CuInS_2 自由励起子発光減衰の励起繰り返し周波数依存性 大阪府立大学大学院工学研究科 電子物理工学分野 大西隆士, 胡舸, 安福孝治, 脇田和樹	61
P14	塗布熱分解法によるCu-In プレカーサ作製の最適化 東京理科大学・ ¹ 工学部・ ² 理工学部, ³ 筑波大学物理工学系 高山直樹, ¹ 中西久幸, ² 秩父重英, ³ 安藤静敏 ¹	65
P15	$\text{Ca}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ 化合物混晶の作製とその光吸収及び発光特性 日本大学文理学部物理学科 山岸恵利, 日高千晴, 滝沢武男	69
P16	パルスレーザー堆積法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の作製と評価(Ⅱ) 長岡技術科学大学 森谷克彦, 田中久仁彦, 打木久雄	73

P17	真空蒸着法によるCu ₂ ZnGeSe ₄ 薄膜の作製と評価 II 東海大学開発工学部 落合隆文, 松下裕亮, 勝井明憲	77
P18	SrIn ₂ S ₄ 化合物の単結晶作製 日本大学文理学部 久保雅和, 日高千晴, 滝沢武男	81
P19	高圧力下の性質からみたβ-FeSi ₂ 半導体の特徴 岡山理科大学理学部基礎理学科 財部健一	85
P20	Si 基板上Ga ₂ N系発光デバイスの基礎検討 ～Si基板上低温堆積Ga ₂ N薄膜のEL素子への応用～ 工学院大学工学部電子工学科 青木陽太, 秋山誠和子, 江川慎一, 小日向直之, 本田徹, 川西英雄	89
P21	沈降法によるGa ₂ N ナノ結晶の粒経制御 工学院大学 工学部 電子工学科 秋山誠和子 江川慎一 松川耕司 本田徹 川西英雄	91
P22	化合物原料分子線堆積法によるMg ドープした非晶質Ga ₂ N 薄膜の製作 工学院大学 工学部 電子工学科 小日向直之, 青木陽太, 石引政也, 井嶋和幸, 本田徹, 川西英雄	93
P23	MBE 法によるGaAsSb 薄膜へのSn ドーピングとその評価 長岡技術科学大学工学研究科 武井達也, 遠藤大, 加藤有行, 神保良夫, 内富直隆	95
P24	MBE による新奇な三元化合物の結晶成長 東京農工大学大学院工学研究科 南和幸, 城後順平, V.M.Smirnov, 湯浅秀樹, 永塚俊一, 石橋隆幸, 佐藤勝昭	99
P25	モリブデン酸・タングステン酸化合物の発光特性 ¹ 長岡技術科学大学, ² 東北大学金属材料研究所 加藤有行, ¹ ナジャホフ・ヒクメット, ¹ 宋戸統悦, ² 飯田誠之 ¹	103
P26	Characterization in the Maskless Patterning of Sol-Gel Processed TiO ₂ -Au Nanocomposite Films Produced by Frequency Doubled Q-switched Nd: YAG Laser Irradiation S. Chakraborty ¹ , R. Nakao ¹ , H. Sakata ¹ , M. Wakaki ¹ , A. Yoshikado ² , and D. Chakravorty ³ ¹ Course of Optics and Photonics, School of Engineering, Tokai University ² Toyo Precision Parts Mfg. Co. Ltd.	

³ MLS unit, Indian Association for the Cultivation of Science,	107
P27	
In-チオスピネル FeIn_2S_4 の電氣的, 光学的性質	
¹ 東海大工, ² ジャスコオプト	
若木守明, ¹ 阿部治, ² 小野田吉伴 ¹	111
P28	
宇宙観測用超高純度 LPE 成長 GaAs サブミリ波検出器の開発	
¹ 東海大工, ² ISAS/JAXA, ³ ジャスコオプト	
大畑拓郎, ¹ 若木守明, ² 渡辺健太郎, ¹ 村上浩, ² 阿部治 ³	115
P29	
InGaMnAs の磁気輸送特性	
東京工業大学大学院理工学研究科物性物理学専攻	
鈴木綾子, 谷川洋平, 長島礼人, 吉野淳二	119
I2	
Naフラックス法によるGa ₂ Nおよび多元系窒化物の合成(招待講演)	
東北大学学際科学国際高等研究センター	
山根久典	123
O3	
自然形成法によるGa ₂ N ナノ針状結晶の作製とその反射・透過特性	
三重大学工学部電気電子工学科	
三宅秀人, 山路浩規, 平松和政	127
O4	
ディフェクトカルコパイライト化合物 MnGa_2S_4 の結晶構造解析と光学的特性	
¹ 新潟大学工学部, ² 新潟大学大学院自然科学研究科, ³ 長岡工業高等専門学校	
坪井望, ¹ 荻原航, ² 須田康博, ² 大石耕一郎, ³ 小林敏志, ¹ 金子双男 ¹	131
I3	
誘電体の逆襲 (招待講演)	
東京工業大学理工学研究科物質科学専攻	
腰原伸也	135
O5	
アルミナ系セラミックスレーザー媒質の試作と光学評価	
東海大学工学部応用理学科光工学専攻	
若木守明, 室谷裕志	137
O6	
酸化物熱電材料 $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ の強磁場磁気抵抗	
大阪府立大学工学研究科電子物理工学分野, 科技団CREST	
野口 悟, 関本健之, 石田 武和	141

Proceedings of Annual meeting on the Group ternary and multinary compounds 2003
Hiratzuka, November, 7-8, 2003

Contents

S1	
Present status and perspective of researches on chalcopyrite-based magnetic semiconductors (Plenary)	
Katsuaki Sato	
<i>Department of Applied Physics, Tokyo University of Agriculture and Technology</i>	1
I1	
EL device using nanocrystalline silicon (invited)	
Tomio Izumi	
<i>Department of Electronics, Tokai University</i>	5
O1	
First-principles Study on Optical Properties of CaGa_2S_4	
Masato Ishikawa, and Takashi Nakayama	
<i>Photonics Device Project Dept, Corporate R&D, Yokogawa Electric Corporation, Department of Physics, Chiba University</i>	9
O2	
Formation Energy of point defects in Chalcopyrite-type CuMSe_2 [M = In, Ga, Al] by First-principles Calculations	
Tsuyoshi Maeda, Takahiro Wada	
<i>Department of Materials Chemistry, Ryukoku University</i>	13
P1	
Molecular beam epitaxy growth and characterization of CdGeP_2 chalcopyrite-type semiconductors.	
Valery Smirnov, Hideki Yuasa, Takayuki Ishibashi and Katsuaki Sato.	
<i>Department of Applied Physics, Tokyo University of Agriculture and Technology</i>	17
P3	
Preparation of CuInS_2 thin films by thermal evaporation method	
Yoji Akaki ^{1,2} Kenji Yoshino, ² Tetsuo Ikari ²	
¹ <i>Department of Electrical Engineering, Miyakonojo National College of Technology</i>	
² <i>Department of Electrical and Electronics Engineering, Miyazaki University</i>	21
P4	
Crystal synthesis and thermoelectric properties of $\text{AgSbTe}_2 - (\text{Ge}, \text{Sn})\text{Te}$ system	
Hiroaki Matsushita, Akinori Katsui	
<i>School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University</i>	25
P5	
Drive for high quality of growth in CuGaSe_2 bulk crystal and capabilities of the thin film.	
M.Kinoshita	
<i>Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science.</i>	29
P6	
Observation of CuGaSe_2 thin films transition assisted by Spectroscopic Light Scattering (SLS)	
T. Baba, ¹ K. Sakurai, ² A. Yamada, ² P. Fons, ² T. Kojima, ² R. Scheer, ³ Y. Kimura, ¹ S. Nakamura, ¹ S. Niki, ² and H. Nakanishi ¹	
¹ <i>Tokyo University of Science, Dept. of Electrical Engineering, Faculty of Science & Technology</i>	
² <i>AIST: Thin Film Solar Cells Group, EEL, Central #2</i>	
³ <i>HMI, Division Solar Energy</i>	33

P7	Principal refraction indices from spectroscopic ellipsometry: biaxial CaGa_2S_4 , (100) surface plane Shinya Kondo, Yonggu Shim, Nazim Mamedov and Nobuyuki Yamamoto <i>Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University</i>	37
P8	Preparation of Ce doped CaGa_2S_4 crystal by melting method and its optical properties Katsuhiko Takayama, Kunihiko Tanaka and Hisao Uchiki <i>Nagaoka University of Technology</i>	41
P9	Upconversion luminescence of rare-earth doped CaGa_2S_4 Fumio Hamano, Kunihiko Tanaka, Hisao Uchiki <i>Nagaoka University of Technology</i>	45
P10	Effect of annealing on the crystallinity of ZnS thin films for CIGS-based solar cells prepared by chemical bath deposition method H. Sakuno, ¹ H. Nakanishi, ² S.F. Chichibu ³ and S. Ando ¹ ¹ <i>Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo University of Science,</i> ² <i>Department of Electrical Engineering, Faculty of Science & Technology, Tokyo University of Science</i> ³ <i>Institute of Applied Physics and Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba</i>	49
P11	Preparation of $\text{CuInSe}_2/\text{Mo/glass}$ Thin Films by Pulsed-Plated Electrodeposition Uoya Kosaku and Saburo Endo <i>Dept. of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo University of Science</i>	53
P12	Influence of electron radiation on PL spectra of CuInS_2 in low energy region Y. Miyoshi, ¹ K. Abe, ¹ A. Ashida, ¹ K. Wakita, ¹ T. Ohshima, ² N. Morishita, ² T. Kamiya ² ¹ <i>Osaka Prefecture Univ.,</i> ² <i>JAERI Takasaki</i>	57
P13	Excitation-repetition-rate dependency of emission decay of free excitons in CuInS_2 T. Onishi, G. Hu, K. Yasufuku, and K. Wakita <i>Department of Physics and Electronics, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University</i>	61
P14	The optimum condition to prepare Cu-In precursor by Metal-organic Decomposition Naoki Takayama, ¹ Hisayuki Nakanishi, ² Shigefusa Chichibu, ³ Shizutoshi Ando ¹ ¹ <i>Faculty of Engineering,</i> ² <i>Faculty of Science & Technology, Tokyo University of Science</i> ³ <i>Institute of Applied Physics, University of Tsukuba</i>	65
P15	Preparation of $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ compounds and their absorption and photoluminescence Eri Yamagishi, Chiharu Hidaka, Takeo Takizawa <i>Department of physics, College of Humanities & Sciences, Nihon University</i>	69
P16	Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition Katsuhiko Moriya, Kunihiko Tanaka and Hisao Uchiki <i>Nagaoka University of Technology</i>	73

P17	Preparation and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ thin films by Vacuum Evaporation Method II Takafumi Ochiai, Hiroaki Matsushita, Akinori Katsui <i>School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University</i>	77
P18	Single crystal growth of SrIn_2S_4 compounds Masakazu Kubo, Chiharu Hidaka, and Takeo Takizawa <i>Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University</i>	81
P19	High Pressure Properties of $\beta\text{-FeSi}_2$ Kenichi Takarabe <i>Department of Natural Science, Okayama University of Science</i>	85
P20	Study on GaN-based light-emitting devices grown on Si substrate ~Fabrication of GaN-based electroluminescent devices using low temperature deposition technique~ Yohta Aoki, M. Akiyama, S. Egawa, N. Obinata, T. Honda, H. Kawanishi <i>Department of Electronic Engineering, Kogakuin University</i>	89
P21	Sizecontrol of GaN nanocrystals by sedimentation technique Akiyama Miwako Shinichi Egawa, Kohji Matsukawa, Tohru Honda and Hideo Kawanishi <i>Department of Electronic Engineering Kogakuin University</i>	91
P22	Fabrication of Mg-doped Amorphous GaN films deposited by CS-MBD N. Obinata, Y. Aoki, M. Ishibiki, K. Ijima, T. Honda, H. Kawanishi <i>Department of Electronic Engineering, Kogakuin University</i>	93
P23	Characterization of Sn doped GaAsSb films grown by molecular beam epitaxy on (001) GaAs substrates Tatsuya TAKEI, Masaru ENDOH, Ariyuki KATO, Yoshio JIMBO, Naotaka UCHITOMI <i>Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology</i>	95
P24	Crystal Growth of Novel Ternary Compounds by MBE K.Minami, J.Jogo, V.M.Smirnov, H.Yuasa, T.Nagatsuka, T.Ishibashi and K.Sato <i>Department of Applied Physics, Tokyo University of Agriculture & Technology</i>	99
P25	Photoluminescence spectra of stoichiometric rare-earth molybdate and tungstate compounds A. Kato, ¹ H. Najafov, ¹ T. Shishido, ² and S.Iida ¹ ¹ Nagaoka University of Technology, ² Tohoku University	103
P26	Characterization in the Maskless Patterning of Sol-Gel Processed TiO_2 -Au Nanocomposite Films Produced by Frequency Doubled Q-switched Nd: YAG Laser Irradiation S. Chakraborty ¹ , R. Nakao ¹ , H. Sakata ¹ , M. Wakaki ¹ , A. Yoshikado ² , and D. Chakravorty ³ ¹ Course of Optics and Photonics, School of Engineering, Tokai University ² Toyo Precision Parts Mfg. Co. Ltd. ³ MLS unit, Indian Association for the Cultivation of Science	107

P27	Electrical and optical properties of In-thiospinel compound FeIn_2S_4 Moriaki Wakaki, ¹ Osamu Abe, ² Yosimoto Onoda ¹ ¹ <i>Tokai Univ.</i> , ² <i>Jasco Opto Co.Ltd</i>	111
P28	Fabrication of sub-millimeter detector using ultra-high pure GaAs film grown by liquid phase epitaxy for astronomical observation Takuro Ohata, ¹ Moriaki Wakaki, ² Kentaroh Watanabe, ¹ Hiroshi Murakami, ² Osamu Abe ³ ¹ <i>Tokai Univ.</i> , ² <i>ISAS/JAXA</i> , ³ <i>Jasco Opto Co.Ltd</i>	115
P29	Magnetotransport properties of InGaMnAs Ayako Suzuki, Yohei Tanikawa, Ayato Nagashima, and Junji Yoshino <i>Department of Physics, Tokyo Institute of Technology</i>	119
I2	Synthesis of GaN and multinary nitrides by the Na flux method (invited) Hisanori Yamane <i>Center for Interdisciplinary Research, Tohoku University</i>	123
O3	Fabrication of a self-organized GaN nanotips and its antireflection and transmission properties Hideto Miyake, Hiroki Yamaji and Kazumasa Hiramatsu <i>Department of Electrical and Electronic Engineering, Mie University</i>	127
O4	Crystal Structure and Optical Properties of defect-chalcopyrite-type compound MnGa_2S_4 N. Tsuboi, ¹ K. Ogiwara, ² Y. Suda, ² K. Oishi, ³ S. Kobayashi ¹ and F. Kaneko ¹ ¹ <i>Faculty of Engineering, Niigata University</i> ² <i>Graduate School of Science and Technology, Niigata University</i> ³ <i>Nagaoka National College of Technology</i>	131
I3	New optical functionality based on dielectric systems ; an old but new materials (invited) Shinya Koshihara <i>Department of Materials Science, Tokyo Institute of Technology</i>	135
O5	Fabrication and optical characterization of Cr: Al_2O_3 ceramics with low light scattering Moriaki Wakaki, Hiroshi Murotani <i>Course of Optics and Photonics, Dep. Applied Science, Tokai Univ.</i>	137
O6	High Field Magnetoresistance of Thermoelectric Materials $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ Satoru Noguchi, Takeyuki Sekimoto, Takekazu Ishida <i>Department of Physics and Electronics, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, and CREST, JST</i>	141



カルコパイライト系磁性半導体の研究の現状と展望

Present status and perspective of researches on chalcopyrite-based magnetic semiconductors

東京農工大学物理システム工学科

佐藤勝昭

Katsuaki Sato

Department of Applied Physics,

Tokyo University of Agriculture and Technology

Abstract Present status of researches in chalcopyrite-based magnetic semiconductors are reviewed including studies in our groups as well as recent problems in bulk ZnMnGeP_2 crystals. Perspectives of chalcopyrite magnetic semiconductors are briefly summarized.

1. はじめに

私たちが Mn 置換 CdGeP_2 において室温強磁性を見いだしてから 3 年がたった¹。その後 $\text{ZnGeP}_2\text{:Mn}$ ^{2,3}, ZnO:Co ,⁴ $\text{TiO}_2\text{:Co}$,⁵ GaN:Mn ,⁶ ZnTe:Cr .⁷ などであいついで室温強磁性が報じられた。これらの中には、不純物や異相の存在が必ずしも否定できないもの、希薄磁性半導体であると断言できないものもあるが、新しいパラダイムを開いたことは間違いない。

私たちは、その後の共同研究等を通じてカルコパイライト系磁性半導体の存在を確信するに至っている。同時に、私たちはデバイス化をめざし、 $\text{CdGeP}_2\text{:Mn}$ 薄膜の作製に取り組んでいる。最近になって CdGeP_2 薄膜の MOMBE 成長が可能になってきた。また、同時に MnGeP_2 薄膜の薄膜成長にも取り組んでいる。この論文では、これまでの経緯を報告するとともに今後の展望を述べる。

2. カルコパイライト相を得るための作製条件

私たちは、当初 CdGeP_2 および ZnGeP_2 に Mn を堆積し拡散することによって Mn が II 族元素を置換するであろうと考えて、単結晶基板に Mn を 400°C 程度の温度で堆積する実験を行った。これにより、室温以上で強磁性を示す相の存在を見出した。これらの実験では、Mn 堆積中にその場 RHEED 観測を行っており、カルコパイライト相あるいはカルコパイライト類似相の構造を保った形で Mn の置換が起きていることが確認された⁸。

石田らは、超高真空 MBE チェンバーと放射光を用いた in-situ の光電子スペクトル測定により、私たちの Mn 添加プロセスを追跡した⁹。まず、Mn を堆積しながら光電子スペクトルを測定していくと 0.2-1.6 nm 堆積時には希薄磁性半導体(DMS)における Mn に典型的なスペクトルが見られるが、3.2nm 以上堆積すると DMS 特有の Mn のスペクトルは消滅し、金属的な Fermi edge のある構造となる。次に、15 nm 堆積後に Ar イオンスパッタによって層を除去していきながら光電子スペクトルを測定すると、当初は金属的な相が見えているが、スパッタが 20nm 程度進んだときに DMS 特有の Mn のスペクトルが現れることを見出した。

また、スパッタ前に室温で見られた強磁性的ヒステリシスループは DMS 特有の Mn が見られるまでスパッタした後測定してもほとんど変わらないことから、内部に埋もれた Mn を含む DMS 層から強磁性が発現すると考えられる。石田らは、200°C で同じ実験を行ったが、Mn は ZnGeP_2 内に入らなかったと記述している。異相については、MnP 特有のコアのスペクトルは見られていない。

Cho らは、バルクの $\text{ZnGeP}_2\text{:Mn}$ を作製し、42K より低温で反強磁性、それ以上で強磁性 ($T_c=312\text{K}$) であると発表した³。彼らは、1130°C というかなり高い温度で熱処理した後徐冷して結晶を作製した。私たちが MBE チェンバー中で ZnGeP_2 単結晶に Mn を堆積し拡散して $\text{ZnGeP}_2\text{:Mn}$ を形成したときの基板温度は 400°C で、これより高温にすると RHEED がスポッティになり異相も現れることを経験しており、私たちは、最近の論文において Cho らの磁気転移温度 47K が、報告されている MnP の相転移温度¹⁰に等しいことから、MnP 相の存在が疑われると書いた¹¹。ごく最近になり、Hwang らは NMR によりバルクの ZnMnGeP_2 には MnP の不純物相が含まれていることを明らかにした¹²。私たちも以前に粉末の CdMnGeP_2 および ZnMnGeP_2 の固相反応による作製を行ったが、同定できない相が含まれ、単一相の粉末は得られていない^{13,14}。

従って、カルコパイライト単一相の $\text{CdGeP}_2\text{:Mn}$, $\text{ZnGeP}_2\text{:Mn}$ を得るための作製条件は狭く、400°C より高温で作製すると異相の析出が起きる可能性が高い。Mn 濃度が均一で、かつ単一相の $\text{CdGeP}_2\text{:Mn}$ 等を得るには、低温での薄膜作製を進める必要がある。

私たちは、 $\text{CdGeP}_2\text{:Mn}$ を作製するための前段階として、無添加 CdGeP_2 の MBE 成長を試みている¹⁵。Cd, Ge については固体ソースを K-セルから蒸発して供給し、P については、TBP (tertiarily butyl phosphine) という有機金属気体をクラッキングセルにより P_2 と P_4 という 2 種類のリン気体として供給している。Cd の蒸気圧が高いため基板温度が高いと付着した後再蒸発で失われるので、200°C 付近の低基板温度で作製する必要がある。現在までのところ、EDX で分析した組成比は化学量論組成から若干ずれているが、PL 測定では CdGeP_2 の発光と思われるピークが得られている。現在、TBP 流量、II/IV 分子線比、基板温度などのパラメータを最適化する実験を進めている。

3. 理論計算

II-IV- V_2 カルコパイライトに遷移金属元素を導入したときの ab-initio バンド計算は、多くの研究者によって行われてきた。Freeman のグループは、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ においては反強磁性が安定であることを最初に報告した¹⁶。さらにその後彼らは S など不純物の添加によって強磁性が安定するという報告を出した¹⁷。

一方、Zunger のグループは、Mn を Ge サイトに含む場合には二重交換相互作用による強磁性が期待できること、そのためにはストイキオメトリからのずれが必要という計算結果を報告している¹⁸。

最近、赤井らグループでは、最も信頼できるバンド計算手法である KKR-LDA 法と不純物のランダムな置換の場合の計算手法である CPA を組み合わせた高度の ab-initio

計算より、空孔や置換欠陥などがある場合に強磁性が安定化することを述べている^{19,11}。どの計算結果からも共通にいえることは、Mn が単純に II 族サイトを置換しても、強磁性は発現しないが、不純物、欠陥、不定比などがあると強磁性が安定化するということである。実際、II-IV-V₂ カルコパイライトは ESR より空孔や置換欠陥を含むことが知られており²⁰、赤井の提唱するメカニズムによる強磁性の発現は、十分起こり得ることであるが、その観点から、点欠陥やストイキオメトリのずれに関する丁寧な基礎研究が望まれる。

4. カルコパイライト相 MnGeP₂ は存在するか

石田らによる in-situ の XPS 研究によれば、Mn を拡散した ZnGeP₂ の最表面付近は Mn, Ge, P からなる金属的な層となっており、スパッタエッチしていくに従って、Zn 濃度が増加し最終的には ZnGeP₂ となる⁹。一方、我々の Mn 堆積中の RHEED その場観察では、Mn 堆積中ずっとカルコパイライト類似の RHEED パターンが保たれているので⁸、最表面付近にはカルコパイライト型 MnGeP₂ ができている可能性が高い。第 1 原理計算からは、この物質は反強磁性と予言されている¹⁶。

そこで私たちは、MBE 法による MnGeP₂ の作製を試みている。Mn, Ge は固体ソース、P は有機金属 TBP の気体として供給することにより、最近、GaAs(001) 基板上に Mn:Ge:P 比がほぼ化学量論の膜が作製され、高精度 XRD からは、GaAs の 004, 008 回折線のすぐそばに、明瞭なピークが見出されている²¹。現在解析中で、まだ明確な結論は得られていないが、カルコパイライト相または類似の相が得られている可能性が高い。なお、作製した室温で強磁性的ヒステリシスを示したが、磁気光学効果は小さかった。さらなる研究を進める予定である。

5. 今後の展望

これまでの研究を通じて、私たちは、カルコパイライト系室温強磁性半導体の存在を確信するに到っている。信頼性のあるデータを得るためには、注意深い結晶作製技術により異相の析出を極力抑える努力、および、微量の異相や磁性不純物の検出技術の確立も望まれる。良質のエピタキシャル薄膜の作製により、デバイスへの展望が開けると確信している。

さらに、理論的に予言されている遷移元素添加 I-III-VI₂ 系磁性半導体の可能性²²にも挑戦していこうと考えている。このためにはサイトセレクトティブなドーピング手法の確立が望まれる。

謝辞

本研究は、平成 13-15 年度科研費基盤研究(A)(1)課題番号 13305003 の助成を受けた。また、この研究は東京農工大学 21 世紀 COE プロジェクト「ナノ未来材料」の一環として行っている。この研究にあたっては、藤森淳・石田行章 (東京大学)、赤井久純・鎌谷輝明 (大阪大学)、高梨弘毅・三谷誠司 (東北大学)、西敬生 (神戸高専)、G

Medvedkin・V. Smirnov（東京農工大学/Ioffe Institute）石橋隆幸・南和幸・湯浅秀樹・城後順平・永塚俊一（東京農工大学）のご協力をいただいた。ここに感謝する。

参考文献

- ¹ G. A Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa and K. Sato: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L949.
- ² G.A. Medvedkin, K. Hirose, T. Ishibashi, T. Nishi, V.G. Voevodin and K. Sato: J. Cryst. Growth **236** (2002) 609.
- ³ S. Cho, S. Choi, G.-B. Cha, S. C. Hong, Y. Kim, Y.-J. Zhao, A. J. Freeman, J. B. Ketterson, B. J. Kim, Y. C. Kim, B.-C. Choi: Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 257203.
- ⁴ K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 988.
- ⁵ Y. Matsumoto, R. Takahashi, M. Murakami, T. Koida, X.-J. Fan, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, S. Koshihara and H. Koinuma.: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L1204.
- ⁶ S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, H. Hori: J. Cryst. Growth **237-239** (2002) 1358-1362.
- ⁷ H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata and K. Ando: Phys. Rev. **B66** (2002) 081201.
- ⁸ K. Sato, G.A. Medvedkin, T. Ishibashi: J. Cryst Growth **237/239** (2002) 1363.
- ⁹ Y. Ishida, D.D. Sarma, K. Okazaki, J. Okabayashi, J.I. Hwang, H. Ott, A. Fujimori, G.A. Medvedkin, T. Ishibashi and K. Sato: Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 107202.
- ¹⁰ T. Komatsubara, K. Kinoshita, E. Hirahara: J. Phys. Soc. Jpn. **20** (1965) 2036.
- ¹¹ 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 **64** (2003) 1461.
- ¹² T. Hwang, J. H. Shin, S. Lee: Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 1809.
- ¹³ K. Hirose, G.A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Sato: J. Cryst. Growth **237/239** (2002) 1370.
- ¹⁴ G.A. Medvedkin, K. Hirose, T. Ishibashi, T. Nishi, V.G. Voevodin, K. Sato: J. Cryst. Growth **236** (2002) 609.
- ¹⁵ V. Smirnov, H. Yuasa, T. Ishibashi, K. Sato: 三元多元機能性材料研究会 Proceedings, 2003
- ¹⁶ Y.-J. Zhao, W.T. Geng, A.J. Freeman, T. Oguchi: Phys. Rev. **B63** (2001) 201202.
- ¹⁷ Y. J. Zhao, S. Picozzi, A. Continenza, W.T. Geng, A.J. Freeman: Phys. Rev. **B65** (2002) 094415.
- ¹⁸ P. Mahadevan, A. Zunger: Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 047205.
- ¹⁹ T. Kamatani, H. Akai: Phase Transitions **76** (2003) 401.
- ²⁰ L.E. Halliburton, G.J. Edwards, M.P. Sripsick, M.H. Rakowsky, P.G. Scunemann, T.M. Pollak: Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 2670.
- ²¹ 南和幸, 城後順平, V.M. Smirnov, 湯浅秀樹, 永塚俊一, 石橋隆幸, 佐藤勝昭: 三元多元機能性材料研究会 Proceedings, 2003
- ²² H. Akai: Private communication

Si ナノ粒子 EL 素子

EL device using nanocrystalline silicon

東海大学電子情報学部エレクトロニクス学科

和泉 富雄

Tomio Izumi

Department of Electronics, Tokai University

Abstract Nanocrystalline silicon (nc-Si) was formed on the Si substrate, when the film, which was deposited on Si substrate by co-sputtering of Si and SiO₂, was annealed above 900 °C. In this paper, the process that nc-Si was formed from amorphous SiO_x was clarified in HR-TEM observation and an analytical ESR. We report that visible RGB color EL is obtained from the nc-Si, when the sample is treated in HF solution.

1. はじめに

1990 年に Canham(イギリス)がポーラスシリコン (PS) から強い赤色発光を室温で観測した¹⁾。それ以来、ナノメートルサイズの Si は光電子デバイス用材料として注目され、種々の方法で作製されたナノ Si (nc-Si)の研究が盛んになった²⁻⁴⁾。しかし、低動作電圧で高強度の安定した発光を示す ELD は、いまだ実現されていない。

この度、Si と SiO₂ の同時スパッタリングによって作製した nc-Si で、10V 以下の電圧で赤・緑・青の 3 原色を長期間安定に発光させることに成功した。今回は、この nc-Si の形成過程とその発光機構を中心に述べることにする。

2. nc-Si の形成と発光評価

2.1 試料作成

nc-Si は、p 型 Si(100) 基板の上に、5 mm² の Si チップと SiO₂ を同時にスパッタリングし、アルゴン雰囲気中で、1100°C、1 時間アニールすることによって形成した。試料作成に用いた装置の概略図を Fig. 1 に示す。スパッタリングによって形成されたアモルファス SiO_x は、アニールによって安定な SiO₂ になる。それと同時に余剰 Si が凝集し nc-Si を形成する。

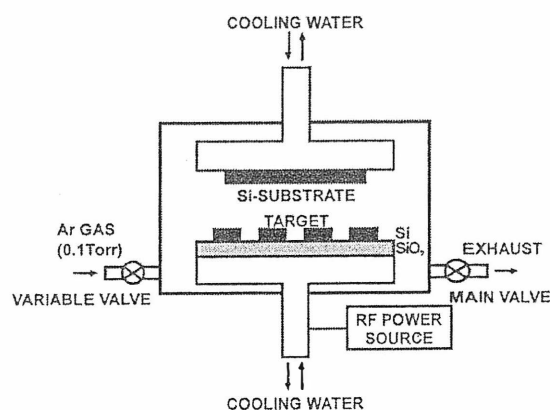


Fig.1 Schematic diagram for the RF-sputtering apparatus.

2.2 高分解能透過電子顕微鏡(HR-TEM)観察と電子スピン共鳴(ESR)測定⁵⁾

2.1 節で作製した試料をアニールしながら、その状態変化を直接 HR-TEM で観察した。その代表的なアニール温度における TEM 観察結果を Fig. 2 に示す。

成膜直後の薄膜は、アモルファス構造であった(Fig. 2a)。アニール温度を 500°C 以上にすると、SiO_x 中に Si クラスターの生成に起因するコントラストの変化が生じた(Fig. 2b)。

実際、膜内で O 原子と Si 原子が激しく動き、それと同時に Si 原子は凝集し始めた。さらに、アニール温度を 900°C に上げると、膜内に直径約 1.5nm の Si 微粒子が形成され始めた (Fig. 2 c)。さらに 1100°C にすると、約 2.5nm の nc-Si が数多く形成され、しかも安定であった (Fig. 2 d)。

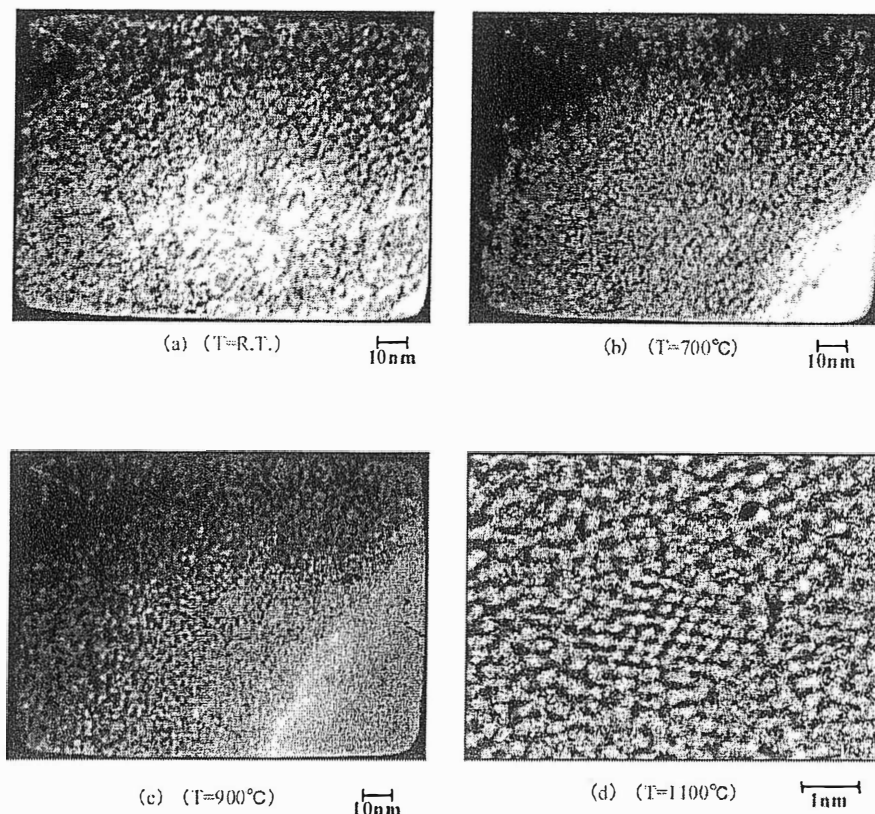


Fig.2 TEM images for the samples used in fig.1.

つぎに、HR-TEM 観察で用いた試料と同じ条件で作製した試料の ESR 測定を行った。その結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 a は、 $g=2.004$ と $g=2.001$ の 2 種類の ESR 中心から成る成膜直後の波形である。ここで g 値は分光学的分裂因子であり、結晶欠陥構造を知るうえで重要な常数である。一般にアモルファス Si からは、 $g=2.0055 \sim 2.0060$ の値を示す Si ダングリングボンド (DB) 欠陥による ESR 信号 (a-中心) が観測される。この Si ダングリングボンドの最近接原子が、O 原子あるいは Si 原子かによって g 値は変化する。O 原子との会合が多くなるにしたがって g -値は低い方にシフトする。成膜直後の膜内には、かなり多くの O 原子を最近接にもつ DB 欠陥と SiO_x 内の酸素空位に起因する E' 中心が混在しているようである。この試料をアニールしていくと、E'-中心は 400°C で消滅した。また a-中心の g 値は 500°C から高い方にシフトしていき 700°C でアモルファス Si 中の DB 欠陥の g 値 (2.0055) になった (Fig. 3 b)。さらに 900°C になると 3 種類の ESR 信号が観測された (Fig. 3 c)。すなわち、a-中心 ($g=2.006$)、 p_b 中心 ($g=2.003$: Si/SiO₂ 界面に存在する Si ダングリングボンド)、 p_{ce} 中心 ($g=1.998$: nc-Si 表面近傍の伝導帯下の局在準位に捕獲された電子)。さらにアニール温度を 1100°C にすると a 中心は減少し、 p_b -中心と p_{ce} -中心は増大し、a-中心は減少した (Fig. 3 d)。この p_{ce} -

中心が観測される温度で赤色のフォトルミネッセンス(PL)発光（ピーク波長 780nm）が観測された。

以上の試料から観測される ESR 中心のスピンドensity、 g 値、PL 発光強度のアニール温度に対する変化を Fig. 4 に示す。

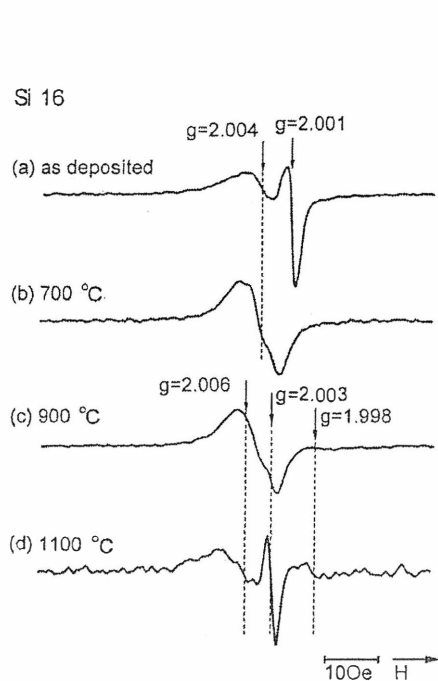


Fig.3 Typical ESR spectra for the samples used in fig.2.

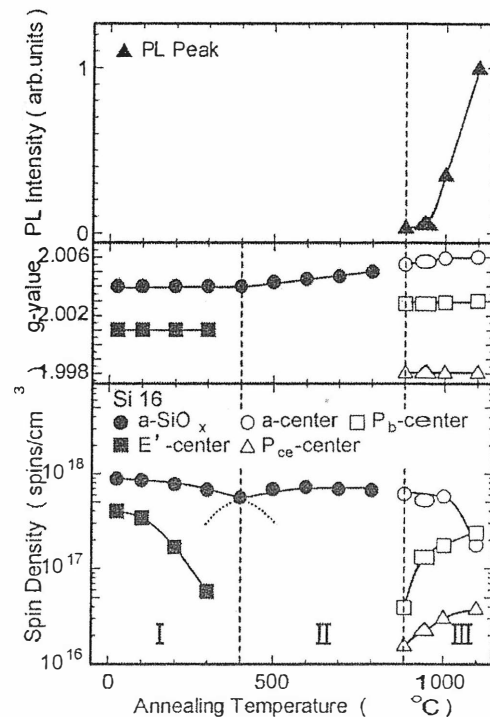


Fig.4 Change in PL intensity, g -value and spin density versus annealing temperature.

つぎに、試料をフッ酸水溶液処理によって nc-Si 表面層の SiO_2 膜を除去し、多数の Si 微粒子を Si 基板表面層に露出させる。この処理によって、PL 発光強度は 1 桁以上増加した。また、ESR 測定からは、 p_b -中心と a -中心が除去され、 p_{ce} -中心が増加した。さらに、赤外分光(FTIR)測定から、1100°Cアニールした試料から観測されていた Si-O-Si の吸収ピーク (450cm^{-1} 、 1100cm^{-1})は、フッ酸水溶液処理で減少した。それと同時に Si-H のピーク (2100cm^{-1})が新たに観測された。

3. EL デバイスの作製と 3 原色発光

Fig.5 に nc-SiELD の電圧—電流特性を示す。図のなかに ELD の断面構造の概略図を挿入した。熱処理およびフッ酸水溶液処理した試料（膜厚は約 $1\text{ }\mu\text{m}$ ）の上部電極には、透明電極である ITO(Indium Tin Oxide)を用いた。ITO 電極は、高周波スパッタリング法を用いて、nc-Si 表面に堆積させた。ITO 電極の膜厚は 200nm であった。一方、ELD の下部電極にはアルミニウム (Al) を用いた。

電圧－電流測定および EL 測定は、Al 電極側を正、ITO 電極側を負に電圧を印加した場合を順方向とした。EL 測定は、浜松ホトニクス製マルチチャンネル検出器 (Hamamatsu M5098) を用いて室温で行った。外部量子効率をフォトン数を ELD に流れる電子数で割ることによって求めた。

nc-Si の粒径サイズはフッ酸水溶液処理と熱酸化処理の温度と時間を変えることによって制御した。この粒径制御によって、赤 (670nm)・緑 (550nm)・青色 (410nm) の発光が得られた。動作電圧は 4.0V (赤)～10・0V (青) であり、実験では 240 時間以上の連続発光を確認した。また、赤色試料に関しては 4 年間空気中に放置したあとも、発光強度に変化は見られなかった。

4. まとめ

シリコンのみを用いて 3 原色の発光が得られ、その発光機構が解明された。

残る問題としては、実用化に向けて、発光強度のさらなる増大と赤・緑・青の発光強度の均一化を図る必要がある。

単一素材で RGB が得られることから、携帯電話用フルカラーディスプレイなど、次世代型光デバイスへの応用が考えられる。しかもその作成には従来の生産機器をそのまま利用でき、コスト的にも安価である。さらに、環境にやさしいデバイス材料としてまた省エネルギー対策からも、環境適合材料として歓迎されるものと期待する。

謝 辞

本稿をまとめるにあたり、有益なご助言をいただいた電気通信大学の森崎弘教授、また、HR-TEM 測定のご協力をいただいた (株) 日立サイエンスシステムズの上野武夫博士に感謝いたします。さらに、実験・試料作成に協力してくれました東京電機大学助手佐藤慶介博士に感謝いたします。

参考文献

- 1) L. E. Canham: Appl. Phys. Lett., **57**, 1046(1990).
- 2) S. Hayashi, T. Nagareda, Y. Kanazawa and K. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys., **32**, L3840(1993).
- 3) F. Iacona, G. Franzo and C. Spinella: J. Appl. Phys., **87**, 1295(2000).
- 4) S. Fujita and N. Sugiyama: Appl. Phys. Lett., **74**, 308(1999)
- 5) K. Sato, T. Izumi, M. Iwase, Y. Show, H. Morisaki, T. Yaguchi and T. Kamino: Appl. Sur. Sci., **216**, 376(2003).

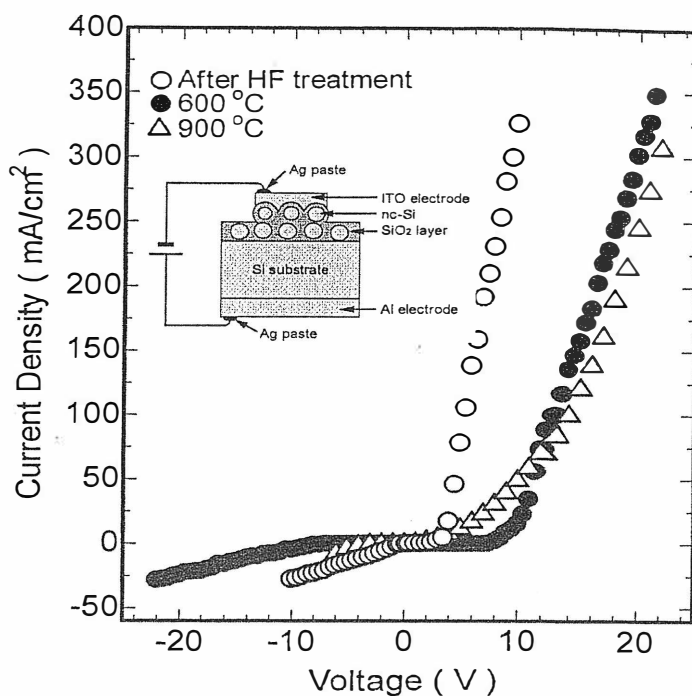


Fig.5 Current density - applied voltage characteristics of a nc-SiELD as a function of nc-Si particle size.
nc-Si particle size ○ : 2.5 nm, ● : 2.3 nm, △ : 1.9 nm

第 1 原理計算による CaGa_2S_4 の光学的性質の解析 First-principles Study on Optical Properties of CaGa_2S_4

横河電機 技術開発本部 フォトニクスデバイス事業センター
石川真人

Masato Ishikawa
Photonics Device Project Dept, Corporate R&D, Yokogawa Electric Corporation
千葉大学 理学部 物理学科

中山隆史
Takashi Nakayama
Department of Physics, Chiba University

Abstract Electronic structures and optical properties of wide-band-gap CaGa_2S_4 are investigated by using the sub-unit model systems and employing the first-principles calculation. Reflecting the arrangement of S-atom decahedron networks, there appear two one-dimensional parallel bands in higher valence bands, which are made of bonding and antibonding states of S- p_z orbitals. These bands induce large optical anisotropy along the z direction and become the origin of two strong absorption-spectrum peaks observed in experiments.

1. 背景・目的

IIa 族と III 族と VI 族の組み合わせからなる化合物 CaGa_2S_4 は、バンドギャップ値が 4.15eV であり光学異方性を示すことや、Ce や Eu をドープすることで効率の良い発光を示すことから光デバイスとしての応用が期待されている。[1-3] しかしこの物質の電気・光学的性質についての理論的研究はいまだなされていない。そこで我々は第一原理計算を用いてこの系について検討を行った。

通常、3元の化合物半導体の結晶構造はゾンマーフェルトルールに従い、アニオンとカチオンの比が1:1でない(CdGa_2Se_4 等)場合は、空孔を有する結晶構造を示すことが知られている。そしてその光学的性質は、空孔周りのダングリングボンドによって特徴付けられる。[5-7] しかしII族がIIa族のCaになると、結晶構造は空孔を持たず、Caが8配位になるチオガレードを示す。そのため、光学異方性は空孔がある場合と異なったメカニズムによって引き起こされていると考えられる。

2. 計算方法

CaGa_2S_4 の結晶構造を Fig.1 に示す。Fig.1(a)に見るように、8配位のCa原子は各頂点に S 原子を持つ 10 面体、4 配位のGa原子は同様の 4 面体に囲まれている。これを[001]方向から見た図が Fig(b)である。Ca 原子が中心にいる 10 面体は、[100]方向にジグザグに配置する。そして各 10 面体を取り囲むように Ga 原子が中心にいる4面体が配置している。その配置の仕方は Fig.1 (c)の(b-1)、(b-2)、(b-3)の 3 種類である。ところで CaGa_2S_4 の単位胞は、14 原子の SubUnit (Ca 原子2個、Ga 原子 4 個、S 原子 8 個)が 16 種類集まって、総計 224 個の原子で構成されている。この 224 個の原子で数値計算を行うのは困難であるため、上記の結晶構造の特徴を取り込んだ SubUnit を用いて電子状態の計算を行う。

SubUnit のモデルは、現実の単位胞内の 1 部分 (例えば Fig.1 (b) の原子配置) から取り出した。このような SubUnit を複数用意して計算を行い、各 SubUnit で得られた結果に共通する特性について解析を行った。ところで光学異方性は、系の対称性に敏感であるので注意が必要となる。幸い採用した SubUnit は、本物の CaGa_2S_4 と同様に 3 つの直交方向に対し対称性が破れているので、線形の光学的性質に関しては同じ対称性を持っていると考えてよい。

計算方法は擬ポテンシャル法を用いた第 1 原理計算である。この方法でバンド構造、電荷密度、誘電関数を求めた。そして得られた結果を実験結果と比較し、光学異方性のメカニズムについて考察を行った。[4-7]

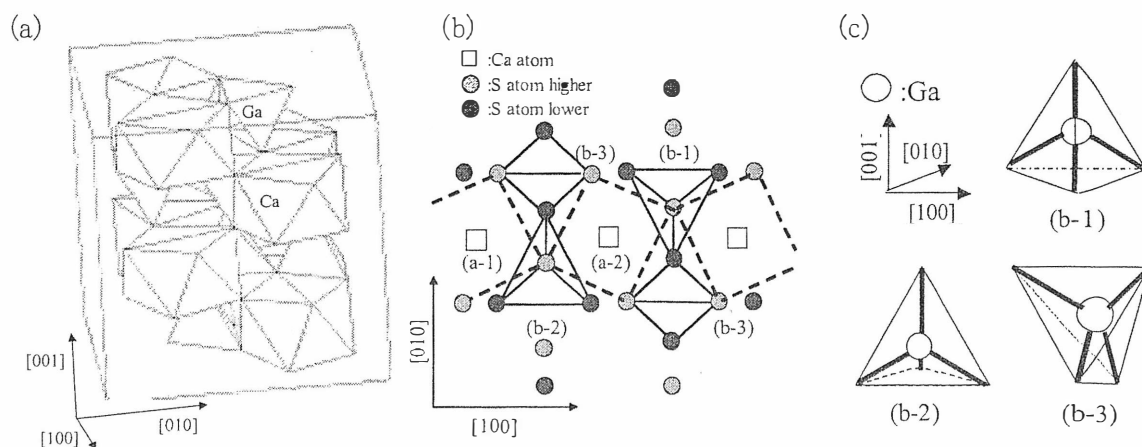


Fig.1 (a) Schematic crystal structure of CaGa_2S_4 , corresponding to 1/16 of the unit cell. S atoms are located at the apexes of polyhedrons and surround Ca and Ga with decahedron and tetrahedron arrangements, respectively. Only ridges of these polyhedrons are shown in the figure. (b) Sub-unit of CaGa_2S_4 viewed from [001] with $\text{Ca}_2\text{Ga}_4\text{S}_8$ component. Upper square planes of two decahedrons, (a-1) and (a-2), are displayed with broken lines, while four S tetrahedrons, (b-1) to (b-4), by solid lines. As shown by 3-dimensional representations in the right, two of these tetrahedrons, (b-1) and (b-2), are directed to [001], while the others, two (b-3), are to [100] and [010].

3. 結果

得られたバンド構造を Fig.2 (a) に、電荷密度の解析から得られたバンド構造の大まかな特性を Fig.2 (b) に示す。伝導帯の上部には Ca 原子の s 軌道と S 原子の p 軌道の反結合状態のバンドが、下部には Ga 原子の s 軌道と S 原子の p 軌道の反結合状態のバンドが存在する。この 2 種類のバンドの位置の違いは、Ca 原子と Ga 原子の s 軌道のエネルギーにより説明される。Fig.2. (a) に見られるように、いずれのバンドも分散は小さく、異方性は見られない。

価電子帯のバンドは、S 原子の p 軌道の結合性状態によって構成される。価電子帯最上端のバンド (V_1) では、電荷は Ga 原子周りの 4 面体を形成する S 原子の p 軌道に集中しているため、分散は小さい。これに対して、最上端から 2 番目と 4 番目のバンド (V_2, V_4) は [001] 方向に大きな分散を示す。2 つのバンドの Γ 点での電荷密度を Fig.3 に示す。電荷は 10 面体の各頂点、にある S 原子の p 軌道に集中している。そして p 軌道は [001] 方向に 1 次元的に配置していることが分かる。これが、[001] 方向に大きな分散を持つ理由である。また、 V_2 の電荷は S 原子間で反結合的、 V_4 では S 原子間で結合的に分布している。つまり、 V_2, V_4 のバンドは 10 面体周り

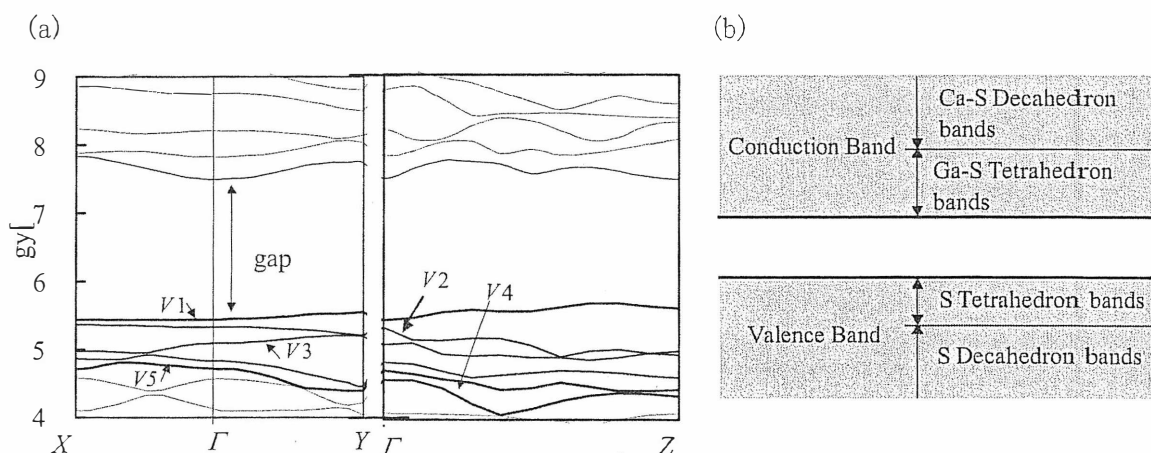


Fig.2 (a) Calculated band structure of $\text{Ca}_2\text{Ga}_4\text{S}_8$ sub-unit. ΓX , ΓY , and ΓZ correspond to the $[100]$, $[010]$, and $[001]$ directions, respectively. (b) Schematic band energy diagram of CaGa_2S_4 .

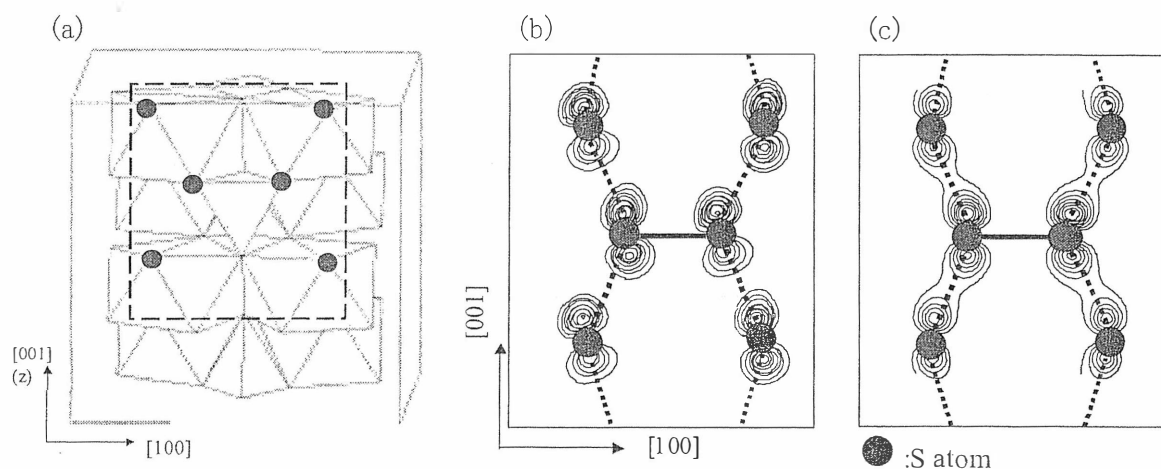


Fig.3 (b) and (c): Charge density plots of Γ -point states in the second and fourth top valence bands, v_2 and v_4 . Charge densities are shown in the dashed (010) plane in (a). Solid circles indicate S atoms on this plane, while dashed and solid lines in (b) denote the ridges of decahedrons and tetrahedrons on this plane, respectively.

のS原子間のネットワークが形成するバンドになっていて、反結合状態ではエネルギー準位が上昇するために、 V_2 は V_4 に比べ高エネルギー側に位置する。

一方、Ga原子が中心にいる4面体の頂点のS原子の配置には周期性がなく、さらに4面体はFig1. (c)に見るように様々な方向を向いているので、4面体周りのS原子のp軌道は4面体間でネットワークを組みにくく、そのためp軌道は1つの4面体内で孤立する。こうして、このバンドは価電子帯の高エネルギー側に位置し、バンドの分散は小さい。これに対してCa原子は周期的に配置するため、10面体周りのS原子の位置は周期性をもつ。つまり、10面体周りのS原子のp軌道は1方向に沿うことが可能になり、10面体間でp軌道のネットワークを形成できるため、価電子帯の低エネルギー側に位置して、大きな分散を持つ。

Fig.3 (a)に吸収スペクトルに対応する誘電関数の虚部 ϵ_2 を示す。[001]方向に大きな分散を持った V_2 , V_4 のバンドを反映して、吸収端の光吸収はzz偏光に対して強くなる。さらにzz偏光のスペクトルでは、10面体間のp軌道の結合・反結合に対応して2つのピークが現れる (Fig.4 (a) 矢印参照)。この結果は報告されている実験[3]と定性的に一致する。また屈折率に関する誘電関数の実部 ϵ_1 をFig4. (b) に示す。バンドギャップ以下での ϵ_1 は zz 偏光に大きな値を持ち、静的な誘電率は $\epsilon_{xx} \doteq \epsilon_{yy} \doteq 5$, $\epsilon_{zz} \doteq 6$ となるが、これらの結果も実験[3]を良く説明する。

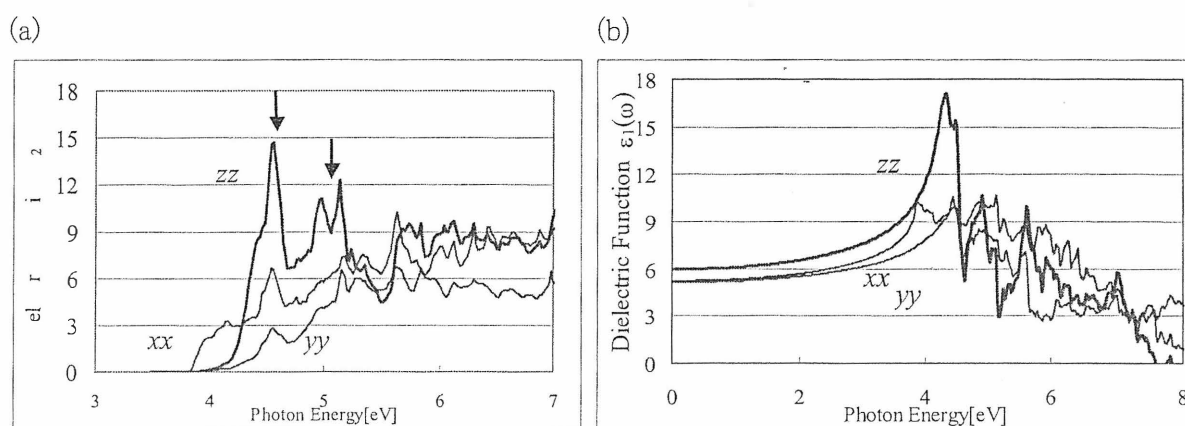


Fig.4 Calculated dielectric functions of CaGa_2S_4 , as a function of photon energy: (a) imaginary parts and (b) real parts. xx, yy, zz indicate light-polarization directions.

4. まとめ

CaGa_2S_4 の電気・光学的性質について、SubUnitモデルを用いて第1原理計算で解析を行った。計算結果から、この系のバンド構造の最も大きな特徴として、Ca 周りの S 原子の p 軌道がネットワークを形成し、Z 方向に1次元的なバンドを価電子帯上部に形成し、他の方向に比べ大きな分散を示すことが分かった。またこの種のバンドは、p軌道の結合・反結合状態に対応して2種類存在する。このバンドからの光学遷移が光学異方性を引き起こす起源であることが分かった。これらの結果から、 CaGa_2S_4 の電気・光学的性質はCa 原子周りの S 原子の p 軌道によって特徴付けられることが分かった。今後はドーピングした系で計算を行い、バンド構造の変化とそれによる光学的性質について解析を行い、光学材料としての可能性を調べていきたい。

References

- [1] C.Hidaka, T.Takizawa, J. Crystal Growth **237-239** (2002) 2009.
- [2] S.Iida et al., Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L857.
- [3] Y.Shim, N.Mamedov, N.Yamamoto, Jpn. J. Phys. Chem. Solids. **64** (2003) 1811.
- [4] M.Murayama, T.Nakayama, Phys. Rev., **B49** (1994) 4710, *ibid.* **B52** (1995) 4986.
- [5] T.Nakayama, M.Ishikawa, M.Murayama, J. Phys. Soc. Jpn, **66** (1997) 3887.
- [6] M.Ishikawa, N.Nakayama, J. Crystal Growth **214/215** (2000)452.
- [7] M.Ishikawa, T.Nakayama, phys. stat. sol. (b), **229**(2001) 297.

第一原理計算によるカルコパイライト型
CuInSe₂ [M = In, Ga, Al]の点欠陥形成エネルギーの評価
Formation Energy of point defects in Chalcopyrite-type CuMSe₂ [M = In, Ga, Al]
by First-principles Calculations

龍谷大学 理工学部

前田毅、和田隆博

Tsuyoshi Maeda, Takahiro Wada

Department of Materials Chemistry, Ryukoku University

Abstract First principle pseudo-potential calculations using plane-wave basis functions have been made to quantitatively evaluate the formation energies of point defects in chalcopyrite-type CuMSe₂ [M = In, Ga, Al]. The calculations were performed using super-cells containing 64 atoms. The formation energy of a Cu vacancy in CuInSe₂ was lower than that in CuGaSe₂ or CuAlSe₂, but the formation energy of Ga/Al vacancy in Cu(Ga/Al)Se₂ was lower than that of In vacancy in CuInSe₂.

1. はじめに

カルコパイライト型構造を持つ CuInSe₂ (CIS)は高効率薄膜太陽電池の光吸収層に用いられている。この CIS は p 型の伝導性を示すが、固有の点欠陥が多数存在し、その電気的特性を支配している。米国再生可能エネルギー研究所(NREL)の Zunger らは点欠陥の形成エネルギーを計算することで Cu 空孔が他の In 空孔等と比べ形成されやすいことを明らかにしている[1]。

カルコパイライト型化合物 (CuInSe₂, CuGaSe₂, CuAlSe₂) には、空孔やアンチサイトなどの点欠陥が多数存在する。我々は CuInSe₂ 中の Cu および In の点欠陥形成エネルギーが、構成元素の化学ポテンシャルに大きく依存し、Cu 空孔が In 空孔等に比較して形成されやすいことを報告した[2]。CuInSe₂ のバンドギャップ E_g (CuInSe₂) = 1.04 eV は太陽電池としての応用での理想的な値 1.4 eV よりかなり小さい。そのため、同じカルコパイライト型構造を有し、バンドギャップが大きな CuGaSe₂ や CuAlSe₂ を固溶させて、光吸収層のバンドギャップが広げられる。CuGaSe₂ のバンドギャップは 1.68 eV であり CuAlSe₂ のバンドギャップは 2.67 eV である。しかし、太陽電池として最も高い変換効率を得られているのは単独では、CuInSe₂ であり、固溶体でも CuInSe₂ に近い組成である。

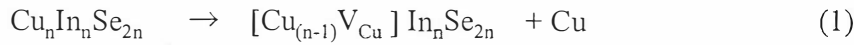
本研究では、密度汎関数理論に基づく平面波基底擬ポテンシャル法を用いて、CuInSe₂、CuGaSe₂、CuAlSe₂ 中の点欠陥 (Cu 空孔, In/Ga/Al 空孔、Se 空孔) の形成エネルギーを算出し、これら化合物の物性の違いを理論的に明らかにする。

2. 計算方法

本研究におけるカルコパイライト型化合物の点欠陥の形成エネルギーを求める計算では、

64 原子からなるスーパーセル(カルコパイライト型構造の 4 倍)を用い、スーパーセルの中心の位置に中性原子空孔を導入し、周期境界条件を満たした。無限希薄空孔濃度をモデル化し、欠陥の導入により、空孔周辺の第一、第二近接原子の局所的構造緩和を考慮した全エネルギー計算を行い、空孔が存在しない完全結晶との全エネルギーの差から点欠陥の形成エネルギーを求めた。CuInSe₂ における Cu 空孔を式(1)に示すように導入し、点欠陥形成エネルギーを次の式(2)のように定義した。(CuInSe₂ 中の他の空孔および、CuGaSe₂、CuAlSe₂ の空孔も同様に定義した。)

中性 Cu 原子空孔(Cu 空孔が導入されている状態)では、



点欠陥形成エネルギー

$$E_{\text{Formation}}(\text{V}_{\text{Cu}}) = E_{\text{t}}[\text{Cu}_{(n-1)}\text{In}_n\text{Se}_{2n}] - E_{\text{t}}[\text{Cu}_n\text{In}_n\text{Se}_{2n}] + \mu_{\text{Cu}} \quad (2)$$

$E_{\text{t}}[\text{Cu}_{(n-1)}\text{In}_n\text{Se}_{2n}]$: 点欠陥を含むスーパーセルの全エネルギー

$E_{\text{t}}[\text{Cu}_n\text{In}_n\text{Se}_{2n}]$: 完全結晶スーパーセルの全エネルギー

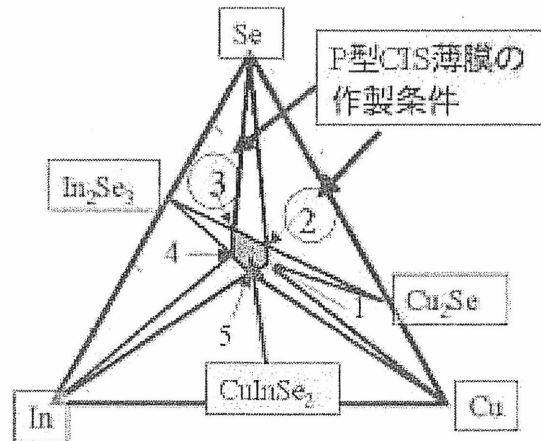
μ_{Cu} : Cu の化学ポテンシャル

点欠陥形成エネルギーは空孔を形成する元素の化学ポテンシャルに依存しており、この元素の化学ポテンシャルは CuInSe₂ の存在条件下で周囲の化学環境により、下式を満足しつつ変化する。

$$\mu_{\text{Cu}} + \mu_{\text{In}} + 2\mu_{\text{Se}} = \mu_{\text{CuInSe}_2} \quad (3)$$

ここで、3 元系状態図における各熱力学的条件(図 1 の点 1~5)での構成元素の化学ポテンシャルを求めるために、次の参照物質についても全エネルギー計算を行った。

- (1) 構成元素単体(Cu, Al, Ga, In, Se)
- (2) 参照化合物(Cu₂Se, Al₂Se₃, Ga₂Se₃, In₂Se₃)
- (3) カルコパイライト化合物(CuMSe₂, M = Al, Ga, In)



本研究における計算はすべて密度汎関数理論に基づく平面波基底第一原理擬ポテンシャル法を用い、交換相関ポテンシャルとして一般化勾配近似 (GGA; general gradient approximation)を使用した。また、平面波カットオフエネルギーを 350 eV として用いた。デー

タの一貫性を保つために同じ計算条件で構造の最適化を行った後、全エネルギー計算を行った。

3. 結果および考察

図 1 に示した Cu-In-Se 系 3 元系状態図の 5 つの熱力学的条件における CuInSe₂ 中の点欠陥形成エネルギーを図 2 に示した。われわれの計算においても Zunger らが報告したように Cu 空孔の形成エネルギーが In 空孔の形成エネルギーと比較して低い値になった。図 2 に見られるように CuInSe₂ 中での Cu 空孔の形成エネルギーは化学ポテンシャルに大きく依存し、Cu 過剰の条件下 (点 1,2,5) よりも、Cu 不足である条件下 (点 3,4) のほうが低くなった。この結果は CuInSe₂ 中で Cu 過剰な条件よりも、Cu 不足な条件下で Cu 空孔が出来やすいことを意味している。

また、状態図中の点 3 つまり、CuInSe₂ が Se および In₂Se₃ と共存するの条件下で Cu 空孔の形成エネルギーが最も低く、-0.81 eV であることは注目すべきである。点欠陥の形成エネルギーが負の値を示すということは、欠陥を含んだ構造のほうが完全結晶より熱力学的に安定であり、自然に欠陥が形成されることを示している。このことは材料技術者が CuInSe₂ に対して持っている常識的な考え方と一致しており、太陽電池に用いる p 型の CuInSe₂ 薄膜が In₂Se₃ と Se が共存する条件で作製されることを理論的に裏付けた結果である。

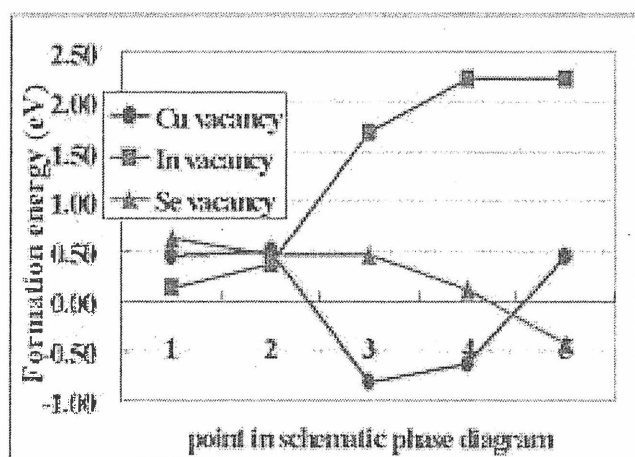


図 2 CuInSe₂ における Cu/In/Se 空孔の形成エネルギー

CuInSe₂ の場合と同様に CuGaSe₂、CuAlSe₂ においても空孔形成エネルギーを評価した。図 3 に CuInSe₂、CuGaSe₂、CuAlSe₂ の薄膜太陽電池のための形成条件である点 2 (Cu(In,Ga,Al)Se₂ が Cu₂Se 及び Se と共存する) と点 3 (Cu(In,Ga,Al)Se₂ が In₂Se₃ 及び Se と共存する) における Cu, (In,Ga,Al) 及び Se の空孔形成エネルギーを示した。CuGaSe₂ や CuAlSe₂ においても CuInSe₂ と同様の傾向がみられ、Cu 空孔の形成エネルギーが最も低くなる。xc 注目すべき点は、CuInSe₂ の Cu 空孔の形成エネルギーが CuGaSe₂ や CuAlSe₂ と比較して非常に低い事である。このことは、CuInSe₂ では特に Cu 空孔が形成されやすく、容易に p 型の半導体が得られることと一致している。また、状態図の点 2 と点 3 の Cu 空孔形成エネルギーを

比較すると、Cu 空孔は Cu 不足組成で形成されやすく、Cu 過剰組成で形成されにくいことがわかる。このことは特に CuInSe₂ 薄膜を形成する際に、薄膜の組成を Cu 過剰組成や Cu 不足組成にすることで CuInSe₂ 中の Cu 空孔の量を制御できることを意味している。

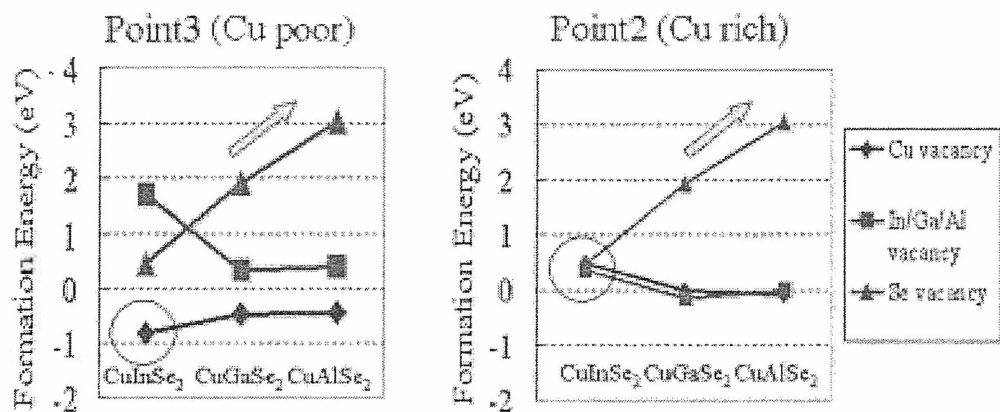


図3 図1に示した Cu-In-Se 系3元系状態図の点2及び3における CuInSe₂、CuGaSe₂ および CuAlSe₂ における Cu, (In, Ga, Al) 及び Se の空孔形成エネルギー

次に In/Ga/Al 空孔の形成エネルギーを比較すると、CuGaSe₂、CuAlSe₂ においては Ga/Al 空孔が CuInSe₂ における In 空孔と比較して非常に低くなり、CuGaSe₂、CuAlSe₂ において Ga/Al 空孔が形成されやすいと考えられ、逆に CuInSe₂ において In 空孔は形成されにくいといえる。最後に CuInSe₂ と CuGaSe₂、CuAlSe₂ の Se 空孔について比較すると、Se 空孔の形成エネルギーは、点2、点3共に同様の傾向を示し、CuInSe₂ において最も低い値となり、CuGaSe₂、CuAlSe₂ となるにつれて高い値を示している。ゆえに CuInSe₂ では Se 空孔が CuGaSe₂、CuAlSe₂ と比較して形成されやすく、CuGaSe₂、CuAlSe₂ では形成されにくい。

4. まとめ

第一原理計算により CuInSe₂、CuGaSe₂、CuAlSe₂ 中の点欠陥 (Cu 空孔, In/Ga/Al 空孔, Se 空孔) の形成エネルギーを算出した。CuInSe₂ における Cu 空孔の形成エネルギーが CuGaSe₂ や CuAlSe₂ と比較すると最も小さな値になった。この事は、CuInSe₂ では CuGaSe₂ や CuAlSe₂ に比較して最も Cu 空孔が出来やすいことを意味している。また CuGaSe₂ や CuAlSe₂ において Ga/Al 空孔の形成エネルギーが低く Ga/Al 空孔が形成されやすいことがわかった。これらのことから太陽電池に適した CuGaSe₂ や CuAlSe₂ の高品質薄膜を形成するためには、CuInSe₂ の場合とは異なる薄膜形成条件が必要であると考えられる。

謝辞 本研究の一部は私立大学学術研究高度化推進事業におけるハイテク・リサーチ・センター整備事業として文部科学省から補助を受けた。

参考文献

- 1) Su-Huai Wei, S. B. Zhang and Alex Zunger, Appl. Phys. Lett. 72, 3199 (1998).
- 2) 和田・前田、2003 年春季 第 50 回応用物理学関連連合講演会

Molecular beam epitaxy growth and characterization of CdGeP₂ chalcopyrite-type semiconductors.

Valery Smirnov, Hideki Yuasa, Takayuki Ishibashi and Katsuaki Sato.

Department of Applied Physics, Tokyo University of Agriculture and Technology,
2-24-16 Nakacho, Koganei, Tokyo, 184-8588.

Phone: 042-388-7432, Fax: 042-387-8151, e-mail: valery@cc.tuat.ac.jp,

Abstract First results of MBE growth and characterization of CdGeP₂ layers are presented. The samples were grown on GaAs (100) undoped substrates. According XRD rocking curves layers have good crystal perfection, although Cd:Ge:P ratio deviates from stoichiometry. Optical reflectance and refractive index of grown layers are obtained.

1. Introduction

Spin electronics attracts much attention due to its capability for future nanodevices. For the realization of such new functionality by combining electron transport and magnetism the magnetic semiconductors are intensively develops now. The development of magnetic semiconductors could lead to new classes of devices and circuits, including spin transistors, ultra high-density semiconductor memories and optical emitters with polarized output. For practical use such semiconductors must demonstrate ferromagnetism at room temperature. At present, different types of magnetic semiconductors are studied intensively including III-V and II-VI diluted magnetic semiconductors (DMS) doped with transition atoms (TA). The highest Curie temperature (T_c) obtained up to date for such semiconductors are $T_c=172$ K for Ga_{1-x}Mn_xAs [1], $T_c=940$ K for Ga_{1-x}Mn_xN [2], $T_c>350$ K for ZnO:V [3] and $T_c=300$ K for ZnTe:Cr [4]. However, in wide band gap semiconductors like GaN or II-VI is very difficult to obtain heavily TA-doped p-type compounds. Such p-type doping (as well as n-type doping that strongly necessary for device applications) is comparably easier to achieve in II-IV-V₂ ternary semiconductors with chalcopyrite-type structure, where the elements of groups II and IV can be replaced by other elements of same groups as well as by 3d transition atoms other than Mn. This fact provides the possibility to control not only such properties like band gap value, type of conductivity but also magnetic properties of these materials. Along with II-IV-V₂ chalcopyrites have high carrier mobility, what is also very important for device applications.

2. Experimental

In the previous works we have reported ferromagnetism, which was observed up to 423 K in CdGeP₂ as well as ZnGeP₂ bulk single crystals doped with Mn [5,6]. Such crystals are II-IV-V₂ ternary semiconductors with chalcopyrite-type structure. However, these ferromagnetic materials have non-uniform depth profile of Mn concentration because thermal diffusion of TA into bulk crystal does not allowed to realize uniform distribution of dopant. For accurate measurement of magnetic, optical and electrical properties of materials as well as for practical applications high homogeneous distribution of TA is necessary. That is why the thin epitaxial layers grown on substrates what is commercially available and well developed in semiconductor technology are required. Before synthesis of Mn-doped chalcopyrites it is necessary to prepare “pure” chalcopyrite-type single crystal films.

In the present study the growth of CdGeP₂ thin films was performed in MBE chamber, in which Cd and Ge are supplied from K-cell type solid sources and P are supplied as t-butylphosphine (TBP) gas with a cracking furnace. Cd and Ge beam fluxes during the growth process are controlled by digital supply sources and measured by ionization gauge control device. TBP flow rate is controlled by a mass flow controller and measured by a beam flux monitor. For *in-situ* analyses of substrate surface during the crystal growth process a reflection high-energy electron diffraction (RHEED) technique is used. As substrates we employed undoped GaAs (100) single crystals chemically etched in H₂O+H₂O₂+NH₃ mixture etchant prior to setting in the MBE chamber. After loading to MBE chamber substrates were thermally cleaned 10 min at 580°C for removing impurities from the surface. Crystal growth conditions for some samples are summarized in Table 1.

Table 1. Crystal growth conditions

	Cd flux [Torr]	Ge flux [Torr]	TBP flow rate [sccm]	Growth temp. [°C]	Growth time [min]
Sample #1	4.0×10^{-6}	4.0×10^{-8}	1.6	192	40
Sample #2	2.0×10^{-6}	1.0×10^{-8}	1.6	200	60
Sample #3	2.0×10^{-6}	1.0×10^{-8}	1.6	150	60
Sample #4	2.0×10^{-6}	1.0×10^{-8}	1.6	190	20

3. Results and discussion

By viewing of RHEED patterns before and during the crystal growth we observed the reconstruction of the surface. Grown CdGeP₂ layers were

Table 2. Compositions of CdGeP₂ layers

	Cd	Ge	P
Sample #1	0.52	1.00	2.70
Sample #2	0.28	1.00	2.97
Sample #3	0.68	1.00	2.62
Sample #4	1.17	1.00	4.65

characterized by energy dispersive X-ray microanalysis (EDX), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) as well as optical photoluminescence (PL) measurements. Results of CdGeP₂ composition measurement by EDX are given in Table 2

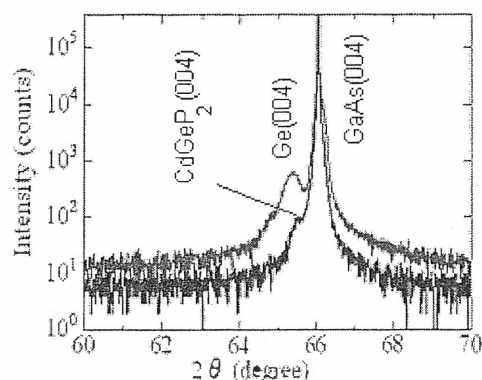


Fig.1 X-ray diffraction spectrum for CdGeP₂/GaAs(100) structure.

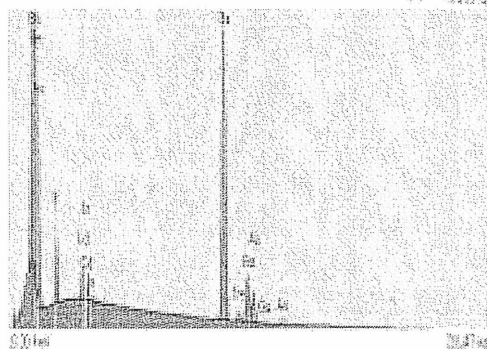


Fig.2 Energy spectrum of X-ray dispersion for Cd_{0.68}GeP_{2.62} layer.

and energy spectrum of X-ray dispersion for the sample with the composition, which is closest to stoichiometry, is shown on Fig.2. The XRD rocking curve (Fig.1) shows that grown CdGeP₂ layers have good crystal perfection. According to the results of optical reflectivity measurements grown layer has maximum with rather high reflectance (~ 50%), and its position is close to the maximum for CdGeP₂ bulk crystal material. Based on ellipsometry measurement data the refractive index of the layer $n=3.47$ and reflectance value $R=34.91\%$ were calculated.

4. Conclusion.

CdGeP₂ layers were grown by MBE on GaAs (100) substrates and characterized mostly by EDX, XRD and optical measurements. The composition, which is closest to stoichiometry, was Cd_{0.68}GeP_{2.62}. According XRD data obtained epilayers have good crystal perfection. Position of maximum of optical reflectance is close to that observed in the CdGeP₂ bulk crystal. Optimization of MBE conditions (II/IV flux ratio, growth rate) for the growth of stoichiometrical chalcopyrite and diverse characterization of grown epilayers is underway. Also theoretical thermodynamic study of CdGeP₂ growth by MBE (calculation of optimal growth temperature, beam equivalent pressures of components, etching dominant conditions etc) is under progress now. Obtained experimental results will be compared with the same characteristics for good quality bulk crystals of CdGeP₂. We believe establishment of described technique is important as a basis for a preparation of ternary phosphides, not only

the magnetic, but also as the conventional semiconductors, which posses excellent semiconducting properties.

Acknowledgements

This work has been carried out under the 21st Century COE program on "Future Nano-Material". The work has been supported in part by the Grant-in-Aid for Scientific Research (A) (Number 13305003).

References

1. A.M.Nazmul, S.Sugahara, and M.Tanaka, Phys.Rev.B **67**, 241308 (2003)
2. S.Sonoda, S.Shimizu, T.Sasaki, Y.Yamamoto, H.Hori, J.Crystal Growth **237**, 1358 (2002)
3. H.Saeki, H.Tabata, and T. Kawai, Solid State Commun.**120**, 439 (2001)
4. H.Saito, V.Zayets, S.Yamagata, and K.Ando, Phys.Rev.Lett.**90**, 207202 (2003)
5. G.A.Medvedkin, T.Ishibashi, T.Nishi, K.Hayata, Y.Hasegawa and K.Sato, Jap.J.Appl.Phys.**39**, L949 (2000)
6. K.Sato, G.A.Medvedkin, T.Ishibashi, S.Mitani, K.Takanashi, Y.Ishida, D.D.Sarma, J.Okabayashi, A.Fujimori, T.Kamatani, H.Akai, J.Phys.Chem.Solids **64**, 1461 (2003)

蒸着法による CuInS_2 膜の作製

Preparation of CuInS_2 thin films by thermal evaporation method

都城高専 電気工学科¹、宮崎大学 工学部 電気電子工学科²

赤木洋二^{1,2}、吉野賢二²、碓哲雄²

Yoji Akaki^{1,2}, Kenji Yoshino², Tetsuo Ikari²

Department of Electrical Engineering, Miyakonojo National College of Technology¹

Department of Electrical and Electronics Engineering, Miyazaki University²

Abstract Structural, electrical and optical properties of non-doped and Sb-doped CuInS_2 thin films grown by single source thermal evaporation method were studied. The films were annealed from 100 to 500 °C in air after the evaporation. The X-ray diffraction spectra indicated that polycrystalline CuInS_2 films were successfully grown by annealing above 200 °C. It was found that the Sb-doped CuInS_2 thin films became close to stoichiometry in comparison with non-doped CuInS_2 thin films. The all samples annealed at 500 °C had bandgap energy about 1.46 eV.

1.はじめに

カルコパイライト型半導体の中でも CuInS_2 は、バンドギャップ以上で大きな光吸収係数を有し、理論的な光電変換効率が太陽光スペクトルに対して最適な 1.53 eV のバンドギャップを有することから¹⁾、太陽電池への応用にもっとも期待された材料である。そのうえ、この材料は Ga や Se 等の有害物質を含まないことから、頻繁に研究が行われている高効率太陽電池 CuInS_2 や CuInGaSe_2 などと比較しても利点を有している。

これまで、蒸着法²⁾や化学気相成長法(CVD)³⁾、スパッタリング法⁴⁾、スプレー熱分解法⁵⁾など、様々な方法で作製された CuInS_2 薄膜についての電氣的・光学的特性が調査されてきた。そういった中で、薄膜の特性は作製方法や作製条件に依存し、高品質な薄膜を得るためには、一般に高い技術を必要とし、高コスト化は避けられない。一方で、不純物を添加することで結晶性を向上させることが期待できる。

本研究では、低コストで高品質の薄膜を作製することを目的とするため、薄膜の作製法にはシングルソースの蒸着源による熱蒸着法を用い、蒸着原料の育成には短時間に比較的大きな多結晶バルクが育成できるホットプレス(HP)法を用いた。これらの方法により作製した CuInS_2 薄膜の構造的、電氣的、光学的特性を測定した。さらに、Sb 添加 CuInS_2 薄膜についても同様に作製し、無添加薄膜との比較を行った。

2. 実験方法

HP 法により育成した無添加もしくは Sb 添加 CuInS_2 粉末を原料とし^{6,7)}、抵抗加熱法による真空蒸着を行った。蒸着源はシングルソースとし、基板には十分に洗浄を行った 10 mm 角の青板ガラスを用いた。蒸着を開始した真空度は 1.3×10^{-3} Pa 以下で、蒸着時の基板温度は室温とした。蒸着後に、100 °C～500 °C で 30 分間、大気中にて熱処理を行った。作製した薄膜の厚さは、0.78～1.05 μm であった。

3. 結果及び考察

無添加 CuInS_2 粉末を原料として蒸着を行った後、熱処理を行った Cu-In-S 薄膜の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。これより、200 °C で 30 分間、熱処理を行うことで、 CuInS_2 結晶の(112)、(204)/(220)、(116)/(312)面に起因する回折ピークが 27.9° および 46.6°、55.1° に明確に確認でき、熱処理により薄膜中に結晶が成長していることが分かった。しかし、200 °C 以下の熱処理では In_6S_7 結晶の(104)、(-113)面や Cu_2S 結晶の(630)、(106)面に起因すると思われるピークも確認でき、異相も存在していることが分かった。これは、蒸着により分解した原子や分子が低温での熱処理において十分な固相反応が生じなかったためであると考えられる。熱処理の温度を上げると、 CuInS_2 結晶が成長していくと同時に、 CuIn_5S_8 結晶や $\text{CuIn}_{11}\text{S}_{17}$ 結晶の(400)、(511)、(440)面に起因するピークが出現した。特に 500 °C で熱処理を行うと、薄膜中に CuInS_2 結晶はほとんど成長せず、代わりに $\text{CuIn}_{11}\text{S}_{17}$ 結晶が成長した。 CuInSe_2 結晶薄膜において、高品質な結晶薄膜を得る場合、表面に Cu_{2-x}Se 膜が成長していることが知られている⁸⁾。このことより今回作製した薄膜についても、同様な Cu_{2-x}S 膜が表面に成長し、そ

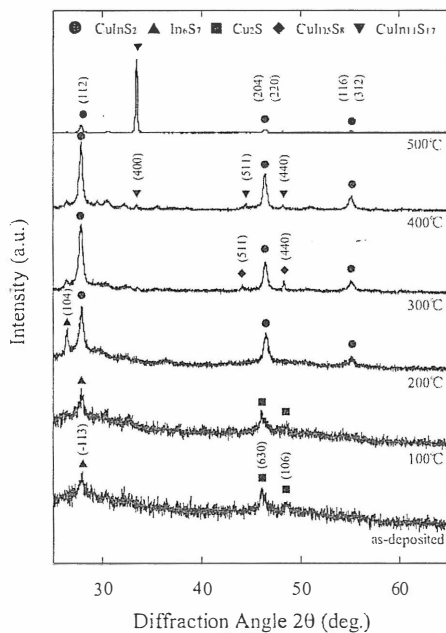


Fig. 1. XRD patterns of evaporated thin films after annealing for 30 min. in air.

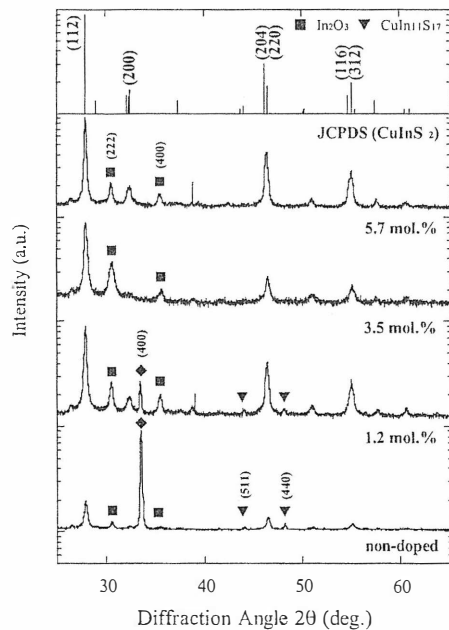


Fig. 2. XRD patterns of evaporated Sb- and non-doped CuInS_2 thin films after annealing at 500 °C in air.

の膜が熱処理の温度上昇とともに脱離したものと考えられる。

次に、Sb を添加した CuInS_2 結晶を原料として蒸着を行った。その薄膜に対して、同様に熱処理を施し、XRD 測定を行った。その結果、無添加サンプルとの大きな違いとして、 500°C の熱処理でも安定に CuInS_2 結晶薄膜が作製できた。これらのサンプルの XRD スペクトルの結果を用いて CuInS_2 薄膜の格子定数を求めると、 200°C 以上で熱処理を行ったサンプルの a 軸の格子定数は $5.524\sim 5.546\text{ \AA}$ となり、JCPDS カードの $5.523\text{ \AA}$ よりも大きな値になった。しかし、熱処理の温度を上げるとともにその値に近づき、 500°C の熱処理温度で $5.524\sim 5.532\text{ \AA}$ となった。一方で、 c 軸の格子定数は $11.000\sim 11.091\text{ \AA}$ となり、JCPDS カードの $11.141\text{ \AA}$ よりも小さい値となった。しかし、 c 軸も熱処理の温度とともにその値に近づき、 500°C で $11.058\sim 11.091\text{ \AA}$ となった。Fig. 2 は 500°C で熱処理した時の無添加及び Sb 添加サンプルの XRD 回折パターンを示す。この結果より、無添加サンプルに現れていた $\text{CuIn}_{11}\text{S}_{17}$ 結晶の (400)、(511)、(440)面の回折ピークは、Sb を 3.5%以上添加することで現れなくなり、それらの薄膜では安定で高品質な CuInS_2 結晶薄膜が得られていると考えられる。また、 In_2O_3 結晶による(222)、(400)面による回折ピークも観測された。これは大気中で熱処理したことにより、In が酸化したものだと考えられるが、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中で熱処理をすれば成長しないと考えられる。

Sb を 5.7 mol.%添加したサンプルと無添加のサンプルの EPMA の結果を Fig. 3 に示す。点線は CuInS_2 結晶に含まれるそれぞれの原子が、化学量論組成である時の値を示している。測定点は、サンプルの上下左右に中央を含めた 5 点でその平均を取ったが、測定結果にほとんどばらつきはなかった。このことと XRD の結果から、作製したサンプルは一樣な結晶性薄膜が作製されていると考えられる。また、Sb を添加することで Cu と In 原子の組成比はストイキオメトリーに近づいたことより、より良質の結晶薄膜が成長したと思われる。

次にサンプルのバンドギャップの大きさを求めるために、透過スペクトルを測定した。屈折率 $n=2.8$ から反射率を計算し⁹⁾、その透過スペクトルから $(\alpha h\nu)^2$ とエネルギーの関係のグラフを求めた。 300°C で熱処理した時のサンプルに対するグラフを Fig. 4 に示す。このグラフの傾きよりサンプルのバンドギャップを推定した結果を Fig. 5 に示す。Sb を添加したサンプルは $1.43\sim 1.50\text{ eV}$ のバンドギャップを有すると見積もられた。特に、 500°C で熱処理を行ったサンプルは、Sb 添加量に関係なく約 1.46 eV のバンドギャップを有し、この値は、他の方法で作製した薄膜のサンプルから得られた値とよく一致した^{10,11)}。

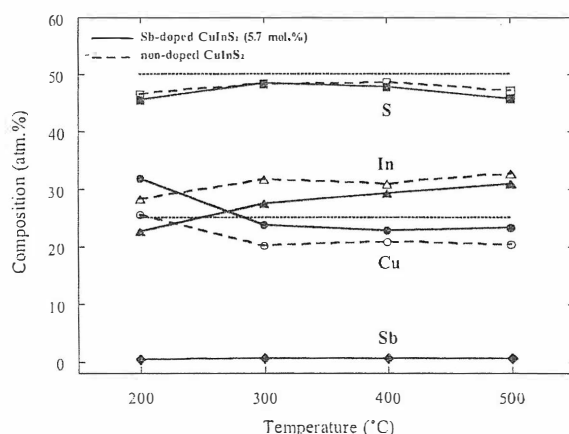


Fig. 3. Electron probe microanalysis of evaporated Sb- and non-doped CuInS_2 thin films after annealing for 30 min. in air.

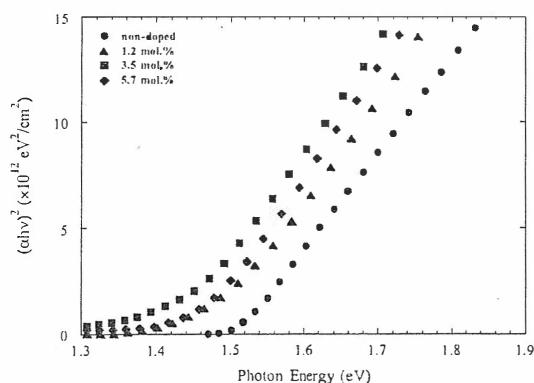


Fig. 4. Relationship between $(\alpha h\nu)^2$ and photon energies for evaporated Sb- and non-doped CuInS_2 thin films after annealing at 300 °C in air.

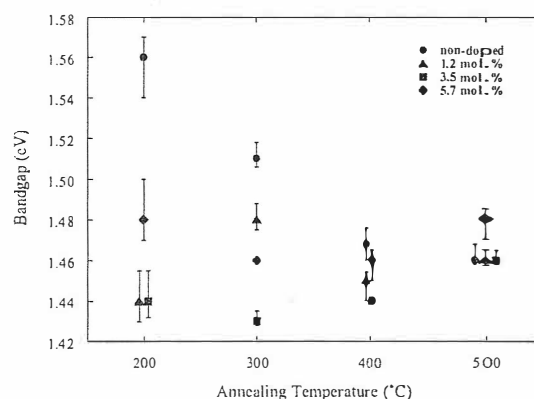


Fig. 5. Relationship between bandgap energies and annealing temperatures of evaporated Sb- and non-doped CuInS_2 thin films after annealing in air.

4. 結論

HP 法により育成した無添加および Sb 添加 CuInS_2 粉末を原料とし、シングルソースの蒸着源による熱蒸着法を用いて、結晶薄膜の作製を行った。蒸着後 200 °C 以上で熱処理を行うことで、薄膜中に CuInS_2 結晶が成長した。特に、Sb を添加することによって 500 °C で熱処理を行っても、安定で良質の CuInS_2 結晶が成長した。また、Sb を添加することで、組成比がストイキオメトリーに近づき、バンドギャップの値は、Sb の添加量に関係なく 500 °C で熱処理した時で約 1.46 eV となった。

引用文献

- 1) J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper and L. M. Schiavone, Phys. Rev. B. **5**, 5003 (1972).
- 2) L.L. Kazmerski, M.S. Ayyagari, G.A. Sanborn, J. Appl. Phys. **46**, 4865 (1975).
- 3) H.L. Hwang, C.Y. Sun, C.S. Fang, S.D. Chang, C.H. Cheng, M.H. Yang, H.H. Lin, T. Tuwan-mu, J. Crystal Growth **55**, 116 (1981).
- 4) H.L. Hwang, C.L. Cheng, L.M. Liu, Y.C. Liu, C.Y. Sun, Thin Solid Films **67**, 83 (1980).
- 5) B. Pamplin, R.S. Feigelson, Thin Solid Films **60**, 141 (1979).
- 6) H. Komaki, K. Yoshino, S. Seto, M. Yoneta, Y. Akaki, T. Ikari, J. Crystal Growth **236**, 256 (2002).
- 7) H. Komaki, Y. Akaki, K. Yoshino, S. Seto, M. Yoneta, T. Ikari, Abst. ICTMC-13, Paris, p.p.157, 2002.
- 8) S. Niki, P.J. Fons, A. Yamada, Y. Lacroix, H. Shibata, H. Oyanagi, M. Nishitani, T. Negami and T. Wada, Appl. Phys. Lett. **74**, 1630 (1999).
- 9) M. Ortega-Lopez, A. Morales-Acevedo, Thin Solid Films **330**, 96 (1998).
- 10) J. Gonzalez-Hernandez, P.M. Gorley, P.P. Horley, O.M. Vartsabyuk, Yu.V. Vorobiev, Thin Solid Films **403**, 471 (2002).
- 11) T. Wada, T. Negami, M. Nishitani, Appl. Phys. Lett. **62**, 1943 (1983).

AgSbTe₂-(Ge,Sn)Te 系の結晶合成と熱電特性評価 Crystal synthesis and thermoelectric properties of AgSbTe₂-(Ge, Sn)Te system

東海大学 開発工学部

松下裕亮、勝井明憲

Hiroaki Matsushita, Akinori Katsui

School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University

Abstract We have investigated the thermoelectric properties of AgSbTe₂-(Ge, Sn)Te system suitable for thermoelectric device. The solid solutions of AgSbTe₂-(Ge, Sn)Te system is expected to exist in the wide compositional region, and these melting point increases with increasing GeTe or SnTe composition. It was found that the conductivities of AgSbTe₂-(Ge, Sn)Te system became higher, but these Seebeck coefficients became lower than that of AgSbTe₂.

1. Introduction

熱電変換用の材料の中で、AgSbTe₂系は中温領域(400℃程度)で優れた熱電性能を有することが知られている。¹⁾しかし、複雑な組織を持っており結晶作製が難しいこともあり、²⁾その研究はあまり進んでいない。一方、GeTeにAgSbTe₂を20mol%ほど添加すると、より改善した熱電特性を得られると報告されている。³⁾

本研究では、AgSbTe₂-(Ge,Sn)Te系において、熱電性能やその他の特性が組成比に対してどのように変化するかを調べることを目的とする。まず、AgSbTe₂-(Ge,Sn)Te系の融点や相を決定し、それを元にバルク結晶を水平ブリッジマン法で作製する。それらの作製された結晶の導電率とゼーベック係数を測定し、それらより出力因子(パワーファクター)を算出することで比較・検討する。

2. Experimental procedure

本研究では、元素(Ag, Sb, Te, Ge, Sn)を出発原料として、外径10mm内径8mmの石英アンブルに真空封入し、示差熱分析(DTA)を行った。ここで、2K/min.で昇温・降温して、試料と参照物質との温度差は熱電対(CA)により直接測定し、そのDTA曲線のオンセット点から融点を決定した。DTA後に、生成された試料についてCu-K α 線を使用した粉末X線回折(XRD)を行い、それらに含まれる相の同定を行った。

横型管状炉を用いた融液成長法により、様々な組成の結晶を作製した。そして、試料の両端に温度差が付くようにした測定装置(低温側を+端子に接続)を使って、熱起電力と抵抗を測定した。試料とその両端にある導体との接点における温度差 ΔT あたりに発生する熱起電力 V_s より、ゼーベック係数 α を求めた。さらに、その導電率 σ とゼーベック係数 α より出力因子(パワーファクター) $\alpha^2 \sigma$ を算出した。

3. Results and Discussion

AgSbTe₂系において、Fig. 1の相図のように、高温領域ではAg₂TeおよびAgSbTe₂、中温領域ではAg₅Te₃およびAgSbTe₂、低温領域ではAg₅Te₃、Ag₃SbおよびSb₂Te₃の相が存在している。⁴⁾しかし、AgSbTe₂にGeTe、SnTeを添加していったAgSbTe₂-(Ge,Sn)Te系において、Fig. 2のようなX線回折パターンを解析したところ、構造学的には安定的な単相の固溶

体となっていることがわかった。これらは Fig. 1 に存在している Sb 過剰の AgSbTe_2 と同様に、立方晶であると考えられる。

また、DTA の結果から、 AgSbTe_2 への GeTe , SnTe の添加量が増加すると、 AgSbTe_2 の融点である 840K 程度から、それぞれ 980K、1100K 程度まで融点が高くなることがわかった。また、それぞれの昇温、降温時の DTA 曲線を比較すると、固溶体系の特有である、液相線と固相線の違いによる「昇温と降温でのピークのずれ」が見られており、このことから、これらの 2 つの系が固溶体であることが確認できた。

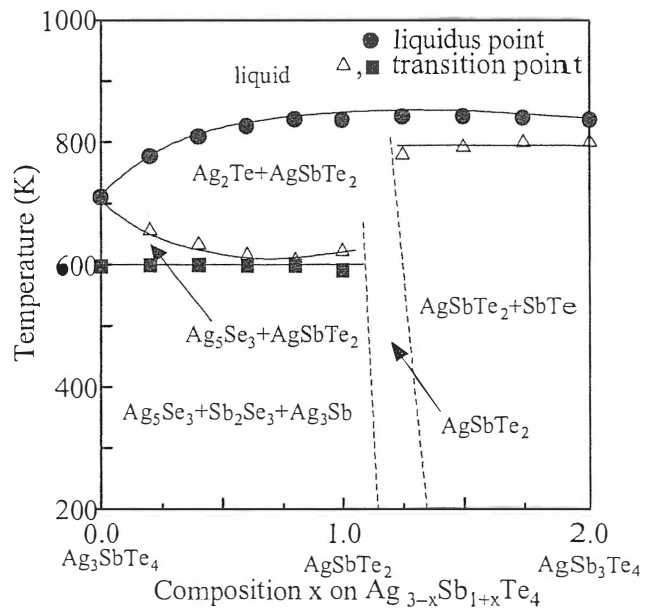


Fig.1. Phase diagram of $\text{Ag}_{3-x}\text{Sb}_{1+x}\text{Te}_4$ system.

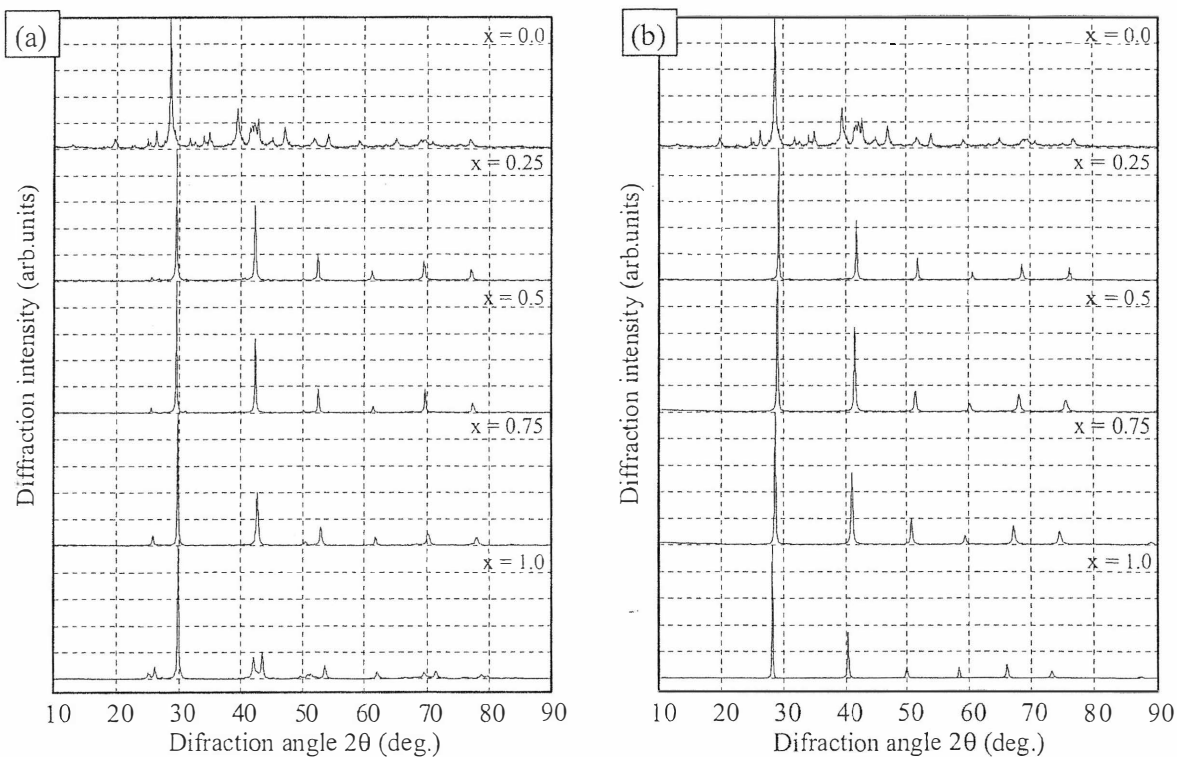


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of (a) $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{GeTe})_x$ and (b) $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{SnTe})_x$ systems.

AgSbTe_2 ではゼーベック係数の最大は約 670K で $730 \mu\text{V/K}$ であり、Ag や Sb 組成を増加させると、Fig. 3 のようにゼーベック係数の最大値が減少することがわかっている。⁴⁾ ここで、 $\text{AgSbTe}_2-(\text{Ge},\text{Sn})\text{Te}$ 系におけるゼーベック係数の温度依存性を Fig. 4 に示す。これらより、どちらの系においても、 AgSbTe_2 のゼーベック係数より 半分以上に低下していることがわかる。

また、GeTe, SnTe の添加量が増加すると、ゼーベック係数はさらに減少する傾向があることがわかる。

AgSbTe₂-(Ge,Sn)Te 系における電気抵抗率とホール効果特性を Table I, II に示す。導電性は、GeTe, SnTe の添加により金属的となり、キャリア濃度が増加したために、GeTe 添加では若干高くなり、SnTe 添加では一桁程度高くなることがわかった。ここで、ホール移動度については、大きな違いはなかった。

以上のパラメータより、熱電性能を表す出力因子(パワーファクター)の温度依存性を算出すると、一部 低温領域では、AgSbTe₂ の性能に匹敵するところもあったが、中温領域では、それを上回ることができなかった。

4. Summary

AgSbTe₂ に GeTe, SnTe を添加することにより、①構造学的には安定的な単相の固溶体となり、②融解点が高くなったことで、結晶作製の際に扱い易くなった。熱電的特性においては、③導電性がやや高くなり、改善されたが、④ゼーベック係数が半分以下に低下し、⑤熱電性能(パワーファクター)としては、AgSbTe₂ の性能を上回ることができなかった。

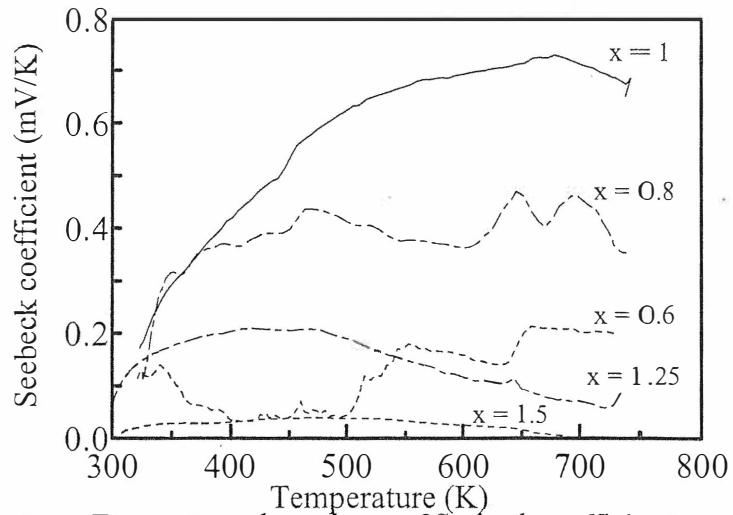


Fig.3. Temperature dependence of Seebeck coefficients of Ag_{3-x}Sb_{1+x}Te₄ system.

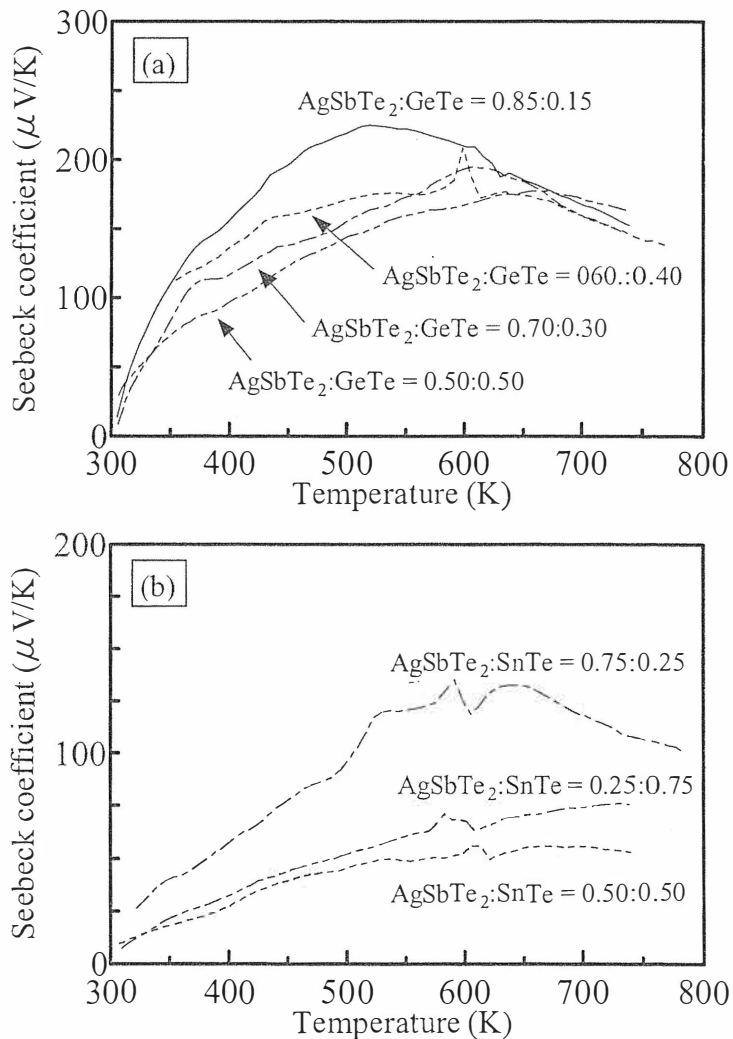


Fig.4. Temperature dependence of Seebeck coefficients of (a) (AgSbTe₂)_{1-x}(GeTe)_x and (b) (AgSbTe₂)_{1-x}(SnTe)_x systems.

Table I. Conduction type, electrical resistivities, Hall concentrations and mobilities of $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{GeTe})_x$ system at room temperature.

Composition x	Conduction type	Electrical resistivity (ohm-cm)	Hall concentration (cm^{-3})	Hall mobility (cm^2/Vs)
0	p	1.8×10^{-2}	8×10^{18}	40
0.15	p	1.5×10^{-2}	$\sim 10^{19}$	~ 20
0.20	p	1.4×10^{-2}	$\sim 10^{19}$	~ 30
0.25	p	1.4×10^{-2}	$\sim 10^{19}$	~ 30
0.30	p	1.0×10^{-2}	$\sim 10^{19}$	~ 30
0.35	p	1.1×10^{-2}	$\sim 10^{19}$	~ 40
0.40	p	7.5×10^{-3}	$\sim 10^{19}$	~ 30
0.50	p	5.0×10^{-3}	$\sim 10^{19}$	~ 40

Table II. Conduction type, electrical resistivities, Hall concentrations and mobilities of $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{SnTe})_x$ system at room temperature.

Composition x	Conduction type	Electrical resistivity (ohm-cm)	Hall concentration (cm^{-3})	Hall mobility (cm^2/Vs)
0	p	1.8×10^{-2}	8×10^{18}	40
0.25	p	7.9×10^{-3}	$\sim 10^{20}$	~ 10
0.50	p	4.1×10^{-3}	$\sim 10^{19}$	~ 80
0.75	p	1.3×10^{-3}	$\sim 10^{21}$	~ 40

References

- 1) F. D. Rosi, J.P. Dismukes and E.F. Hocking: Electrical Engineering **79** (1960) 450.
- 2) G. Petzow and Effenberg ed.: Ternary Alloys **2** (1998) 554.
- 3) S. K. Plachkova: Phys. Stat. Sol. (a) **83** (1984) 349.
- 4) H. Matsushita, E. Hagiwara and A. Katsui: 投稿中.

良質化に向けた CuGaSe_2 バルク結晶の育成及び薄膜化の可能性

Drive for high quality of growth in CuGaSe_2 bulk crystal and capabilities of the thin film.

東京理科大学 理工学部 電気電子情報工学科
木下 実

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science.
M.Kinoshita

Abstract We fabricated CGS bulk crystal by Normal Freezing method to analyze the structural property of CGS and aimed to progress with crystal quality. Furthermore, the clearance of fused quartz board of 2 sheets was made to melt CGS in order to find possibilities to film thinning. As the result, we grasped the clue of these possibilities.

1. はじめに

近年、光吸収係数が高い CuInSe_2 [CIS] とバンドギャップの大きい CuGaSe_2 [CGS] を混晶したカルコパイライト型半導体 Cu(In,Ga)Se_2 [CIGS] が太陽電池の応用として研究されている。CIGS 太陽電池のさらなる高効率化のためには、その終端物質である CIS や CGS 単体の諸特性を知る必要がある¹⁾。しかし、CGS は包晶になりやすいため CIS と比較して単結晶や薄膜作製が困難なことから CGS の物性に関する報告は少ない。そこで高品質な CGS 薄膜の作製条件を確立し、基礎物性を解明することを目的とする。本研究では、まずその第一歩としてノーマルフリージング法によって成長させた CGS バルクにおいて結晶性の向上を目指した。また、CGS バルクを融解させ、溶接された 2 枚の石英板の隙間に押し込ませたもの(挿入型)を作製することで薄膜化への可能性を試みた。

2. 実験方法

まず Cu、Ga、Se 単体を石英アンプルに真空封入($\sim 1.3 \times 10^{-3} \text{Pa}$)し、ノーマルフリージング法を用いてインゴットを作製した。これを真空封入し同様の方法で本成長を行なった(fig.1)。本研究では封入量を一定にし本成長の温度配分(fig.2)を変え結晶性を比較した。Sample01 は、CGS の融点である 1040°C より高い温度(1150°C)で長時間保ち、徐々に冷却しながら CGS バルクと挿入型を作

製した。また、Sample02は融解→固化を繰り返すことによってCGSバルクにおける結晶性の向上を試みた。評価は、組成分析に電子プローブ微小分析(EPMA)、構造解析にX線回折(XRD)、表面観察に走査型電子顕微鏡(SEM)を使用し、Sample01のバルクを基にSample02及びSample01の挿入型を比較評価した。

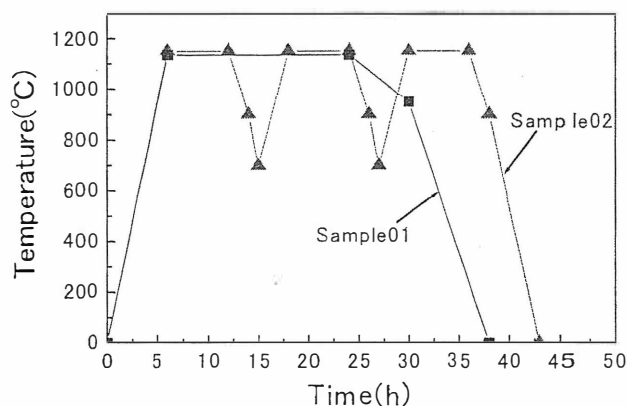


Fig.2 Temperature programs for sintering process.

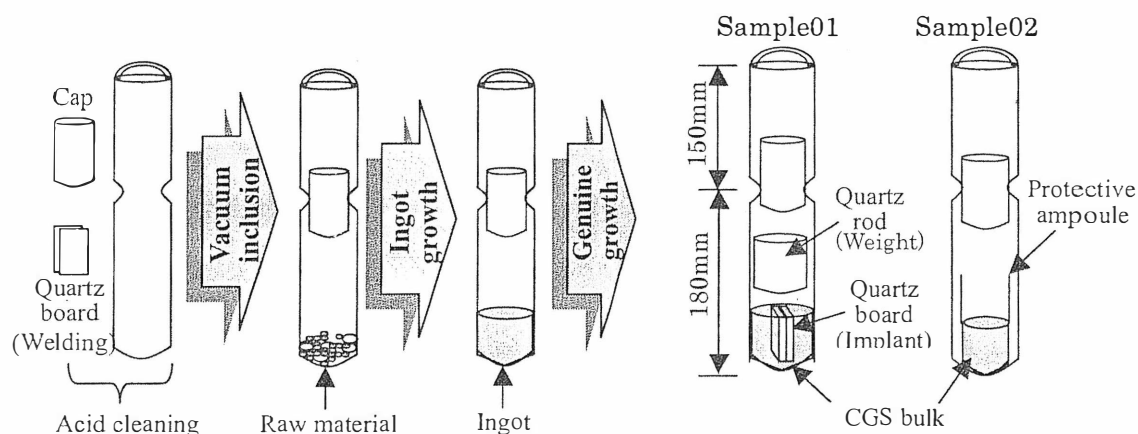
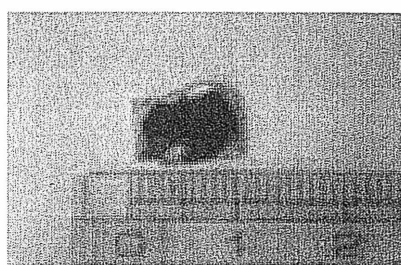


Fig.1 The process of fabricating CGS bulk.

3. 結果および考察

本成長の際、石英板をインゴットの内部へ縦に設置し(fig.3(a))、石英棒を用いて圧力を加えたところCGS挿入型の作製に成功した(Phot.1)。しかし、圧力を加えなかった場合ではCGSと石英板の密度の差によって石英板が浮いてしまい、CGS溶液は挿入されなかった。また、石英板を横にして設置した場合(fig.3(b))はわずかに挿入していた。縦に設置したものと比較して挿入した量が減少したのは、石英板が浮いてCGS内部へ十分に押し込むことができないことが原因として考えられる。



Phot.1 CGS bulk (Implant)

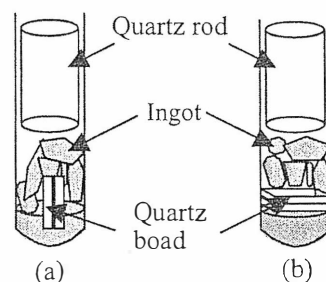


fig.3 CGS implant

3-1. 組成分析(EPMA)

Table.1 に作製した CGS の組成比を示す。CGS バルクで比較すると、Sample01 が Ga rich、Sample02 がやや Cu rich になった。また、Sample02 の方がよりストイキオメトリな値に近づいていることが確認できた。CGS 挿入型ではバルクと全く異なる組成比となった。これは原料が十分に混合されていない状態で挿入されてしまい、異相を多く含んだものが作製されたためであると考えられる。

Table.1 Result of the EPMA for the CuGaSe₂

	Cu	Ga	Se
Sample01(Implant)	55.2	2.9	41.9
Sample01(Bulk)	21.9	26.2	51.9
Sample02(Bulk)	25.1	23.8	51.1

mol %

3-2. 構造解析(XRD)

(a)CGS バルク同士の比較

Sample01、Sample02 共に CGS に起因するピークが現れていた。しかし、Cu-Se の異相に起因する小さなピークもいくつか見られることから良質な CGS とはいえない。次に代表面である(112)、(204)、(312)面のピークの半値幅を計算し、平均した結果 Sample01 が 0.15deg.、Sample02 が 0.12deg. となった。このことから融解→固化を繰り返すことによってバルクの結晶性はよくなっているといえる。

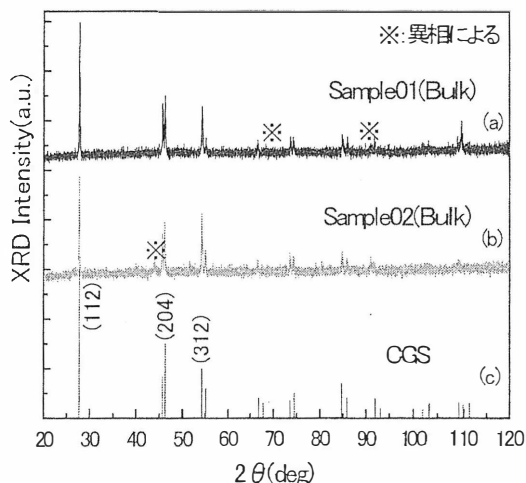


Fig.4 XRD patterns of the CGS
(a)Sample01 (b)Sample02 (c)CGS

(b)CGS バルクと挿入型の比較

Sample01 の CGS バルク及び挿入型について比較を行った。その結果、挿入型のピークについて CGS にはないピークが現れた。これを解析すると、Cu-Se、Cu₂-Se に起因するピークと一致することから、異相が含まれていると考えられる。また、CGS の(400)、(316)、(424)面のピークが見られないことから結晶性に問題があると思われる。

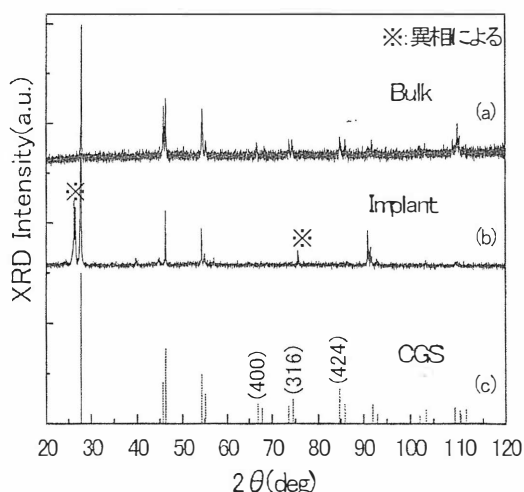


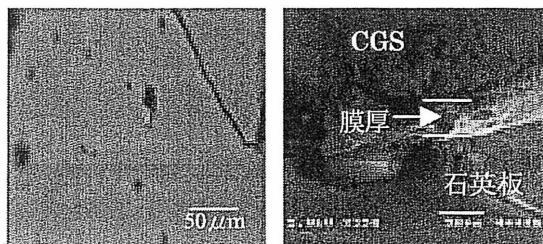
Fig.5 XRD patterns of the CGS
(a)Bulk (b)Implant (c)CGS

3-3. 表面観察(SEM)

SEM を使用し CGS 挿入型の膜厚を調べた。また、CGS バルクの結晶表面を観察し、Sample01 及び Sample02 を比較した(Phot.2~5)。

(a)CGS 挿入型

結晶表面(Phot.2)は比較的平坦であった。しかし、石英板を剥がす際にできたと思われる亀裂が見られた。Phot.3 は CGS 結晶及び石英板の界面を拡大したものである。これより膜厚は約 $50\mu\text{m}$ 程度であった。

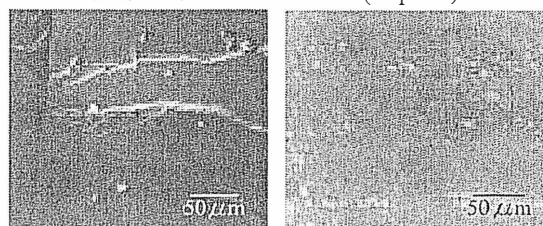


(a)Phot.2 Crystal surface (Implant)

(b)Phot.3 Film thickness (Implant)

(b)CGS バルク同士の比較

Sample01 の結晶表面に亀裂や粒形の凹凸が見られた(Phot.4)。Sample02 では亀裂などは見られず、表面は均一で平坦であった(Phot.5)。これは融解・固化を繰り返した結果、単一相へ近づき結晶性が向上したことが要因であると考えられる。



(c) Phot4. Bulk (Sample01)

(d) Phot.5 Sample02

SEM micrograph of the CGS

4. 結論

以上の結果より、CGS バルクは融解→固化を繰り返すことで結晶性がよくなると考えられる。また、CGS 挿入型では膜厚が $50\mu\text{m}$ 程度の結晶作製に成功した。しかし、CGS バルク及び挿入型共に異相が含まれているため、良質な CGS とはいえない。そのために今後は、良質な CGS バルク及び挿入型の作製条件を確立し、光学的・電気的評価を行なうことによって CGS 結晶の基礎物性解明を目指していく。

参考文献

- 1) T.Shioda, S.Chichibu, T.Irie, and H.Nakanishi. J. Appl. Phys. **80** (1996) 2

謝辞

本研究を行う上で、適切な助言をしていただいた中西久幸教授に深く感謝致します。また、いろいろと研究の相談に乗っていただいた大学院の石附純さん、馬場智之さん、実験を手伝っていただいた水本翼君にも深く感謝致します。

光散乱分光法(SLS)を用いた CuGaSe₂ 薄膜成長のその場観察

Observation of CuGaSe₂ thin films transition assisted by Spectroscopic Light Scattering (SLS)

^{*1} 東京理科大学理工 ^{*2} 産業技術総合研究所 ^{*3} HMI 研究所 (独)

馬場智之^{*1}、櫻井啓一郎^{*2}、山田昭政^{*2}、Paul.J.Fons^{*2}、小島猛^{*2}、

R・Scheer^{*3}、木村泰之^{*1}、中村聡史^{*1}、仁木栄^{*2}、中西久幸^{*1}

T. Baba^{*1}、K. Sakurai^{*2}、A. Yamada^{*2}、P. Fons^{*2}、T. Kojima^{*2}、

R. Scheer^{*3}、Y. Kimura^{*1}、S. Nakamura^{*1}、S. Niki^{*2}、H. Nakanishi^{*1}

^{*1} Tokyo University of Science, Dept. of Electrical Engineering, Faculty of Science & Technology

^{*2} AIST: Thin Film Solar Cells Group, EEI, Central #2 ^{*3} HMI, Division Solar Energy

連絡先: tomoyuki-baba@aist.go.jp

Abstract In this work, the deposition process of CuGaSe₂(CGS) thin films using the three-stage deposition process has been monitored *in-situ* by Spectroscopic Light Scattering (SLS). SLS is an *in-situ* monitoring method that provides real-time observation of the morphological and optoelectronic properties of films. In collaboration, the structures and compositional distribution of the films was investigated at several points of the process to elucidate the evolvement of CGS film deposition.

1. はじめに

現在、高効率薄膜太陽電池材料として Cu-III-VI₂ カルコパイライト型化合物半導体が期待されている。中でも、Cu(In,Ga)Se₂ 系太陽電池は変換効率がもっとも高く、薄膜化に適していることや、耐放射線性も実証されており、薄膜太陽電池としては最高変換効率となる 19.2%¹⁾が報告されている。光吸収層となる Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) は CuInSe₂ (CIS) と CuGaSe₂ (CGS) との混晶であり、In/Ga 比を変えることでバンドギャップを約 1.00eV~1.68eV に制御することができる。CIGS 太陽電池において理論的に最適なバンドギャップは 1.4eV とされ、その際 Ga/III 比は 0.75 とされている。しかしながら、現状では Ga/III ≒ 0.3 を超えると逆に変換効率は下がり、CIGS 薄膜における Ga/III 比を増大させた CIGS 薄膜のワイドギャップ化の研究が CIGS 太陽電池の理論変換効率の実現を目指す上で必要不可欠となっている。

本研究では CIGS 太陽電池のワイドギャップ化を視野にいれ、CIGS の終端物質である CGS に注目し CGS 太陽電池の高効率化を目指している。現状では CGS 太陽電池においては光吸収層である CGS 薄膜の作製方法が未だ確立されておらず、CGS 太陽電池の高効率化の為にも作製方法の確立は急務である。そこで今回は CGS 薄膜の成長条件の最適化を目指し光散乱分光法 (SLS)^{2) 3)}を用いて 3 段階法における CGS 薄膜成長過程の観察を行ったので報告する。

2. 実験方法

図1に本研究でCGS薄膜を成長する際のMBD (Molecular Beam Deposition) 装置概略図及びSLS (Spectroscopic Light Scattering)・放射温度計 (Pyrometer) ⁴⁾によるモニタリングの結果を示す。図のモニタリング結果内での第2段階における極大点をP、極小点をSとし、第3段階への切り替え点をeとする。また図中の1~9は作製した試料番号を示す。SLSによるその場観察では成長中の膜表面に光を照射し、散乱光を測定することにより

- ・表面の平坦性や表面構造
- ・膜の屈折率
- ・膜厚
- ・組成

等に関する情報を得ることができる。今回CGS薄膜はMoをスパッタ成膜したソーダライムガラス基板上に3段階法によってGa過剰条件で作製した。各試料はSLSによる検出波形に沿って任意に成長終了ポイントを決定した。各試料の評価は膜のモフォロジ観察にSEM (Scanning Electron Microscopy)、膜表面及び深さ方向の組成比をEPMA (Electron Probe Microanalysis)、膜表面の構造評価をXRD (X-ray Diffraction)により測定した。また、本研究を利用しCGS薄膜成長後、バッファ層として化学溶液成長 (Chemical Bath Deposition : CBD) 法によりCdSを、窓層としてパルスレーザ堆積 (Pulsed Laser Deposition : PLD) 法によりZnOを成膜しCGS太陽電池を作製した。作製した太陽電池のデバイス評価としてJ-V特性及び分光感度特性の測定を行った。

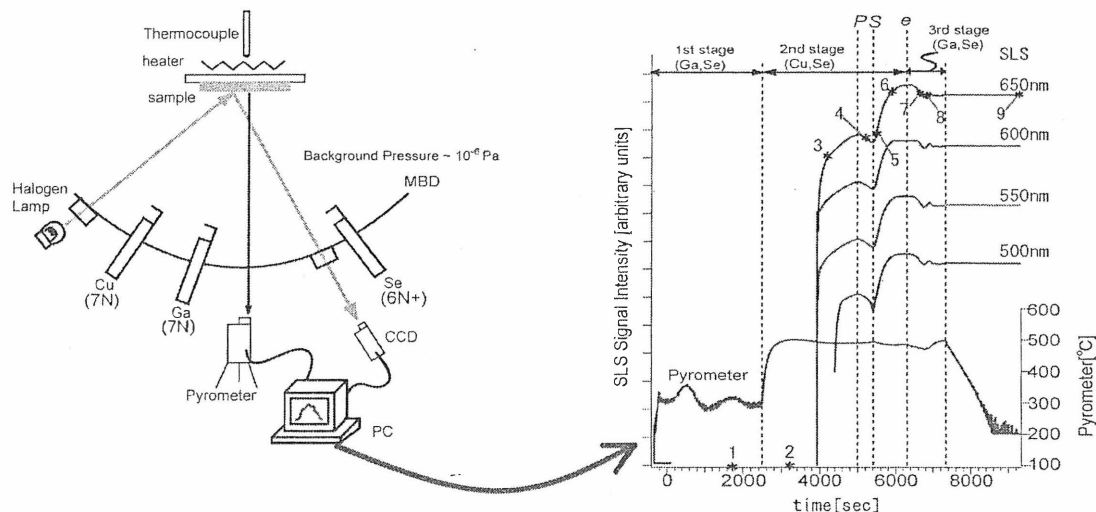


Fig.1: A schematic diagram and typical signals of SLS (and pyrometer) during the three-stage deposition of CuGaSe₂ thin film.

3. 結果および考察

3段階法における各段階での特徴的なモフォロジをSEM画像で図2に示す。これらSEM画像より、3段階法におけるCGS薄膜成長では次の様な経過をたどる。

- ・第1段階ではGa-Seの平坦な成長 (sample1)
- ・第2段階ではS点の前まで2層構造の状態で成長が進行していく (sample2~4)

・第2段階における S 点近傍で結晶の大粒径化が起こる(sample4~5)

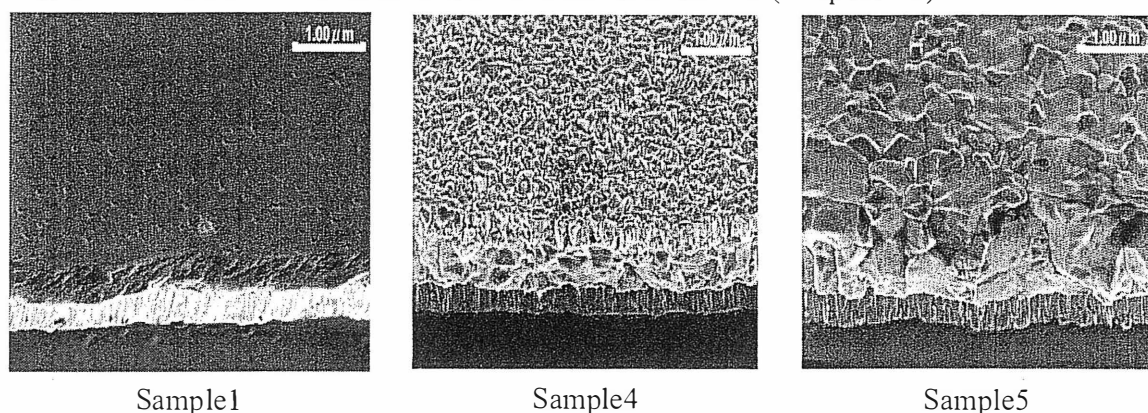


Fig.2: Cross sectional SEM images of the sample1,4,5

次に EPMA による組成分析結果を図 3 に示す。ここでも S 以降で膜全体が急激に Cu 過剰状態になっていることがわかる。これと前述の SEM によるモフォロジ観察結果より、第2段階における P 以降、 S の前後において液相 Cu-Se の作用で結晶の大粒径化を引き起こしているものと考えられる。また、SLS 強度が P - S 間にて急激に落ち込んでいるが、これも膜表面部において液相 Cu-Se が表面の平坦性を高めたためと推測され、SEM、EPMA の結果と一致する。 S 以降の SLS 強度の急激な増加は結晶粒径の急激な増大によって表面の粗さが増したためと考える。

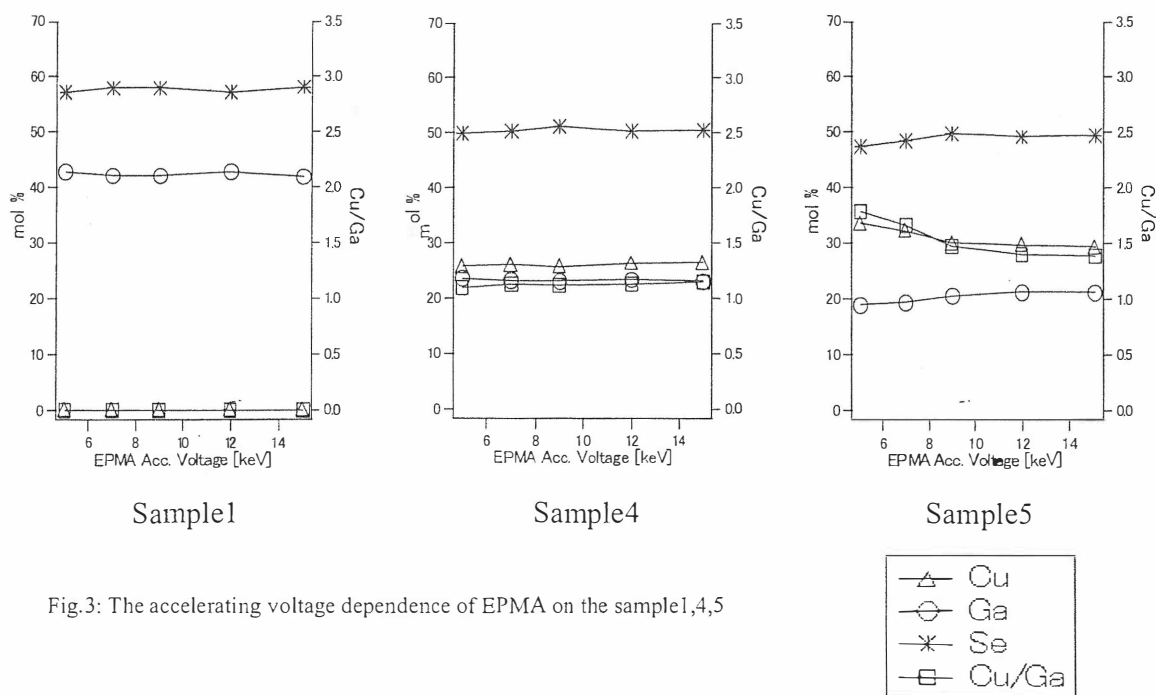


Fig.3: The accelerating voltage dependence of EPMA on the sample1,4,5

最後に本研究を利用し作製した CGS 太陽電池のデバイス特性を図 4~5 に J - V 特性、分光感度特性で示す。今回作製した CGS 太陽電池では変換効率 6.90% (反射防止膜なし、active area) を達成したが、 J - V 特性からもわかるように V_{oc} 及び FF が低く、

CGS 太陽電池の変換効率の向上を妨げている。V_{oc}に関しては各界面の最適化を行うことにより改善するものと考え、また、FF に関しては作製した太陽電池内での漏れ電流に起因すると考えられるため CGS 光吸収層の緻密度、均一性の向上等により改善されるものと考ええる。

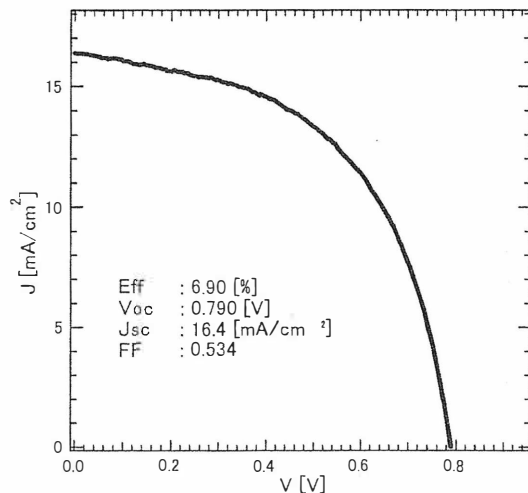


Fig.4: I-V curve of the photovoltaic cell of Al / ZnO/ CdS/ CGS/ Mo/ soda lime glass

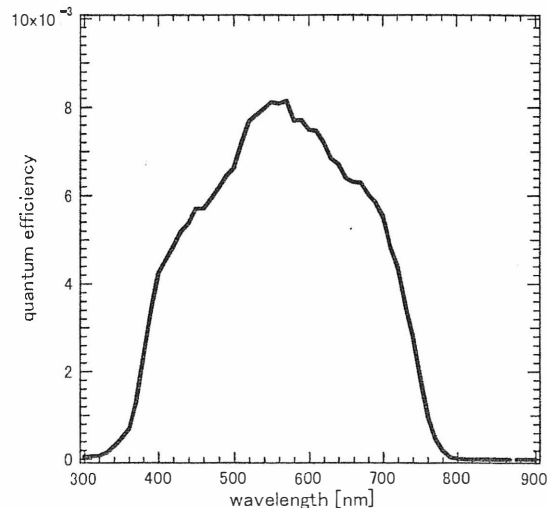


Fig.5: External quantum efficiency of Al / ZnO/ CdS/ CGS/ Mo/ soda lime glass

4. 結論

3 段階法による CGS 薄膜成長のその場観察に SLS を用いることによって、放射温度計では観察が難しかった第 2 段階での 2 層構造成長や S 点近傍での結晶粒径の急激な増大など、膜のモフォロジ変化を敏感に感知し検出することが可能である。これを利用し CGS 薄膜成長の成長過程の観察をより細かく行うことによって、光吸収層としての CGS 薄膜にとって最適な成長方法の確立を目指すことが可能となり、CGS 太陽電池の変換効率の向上も期待できると考える。

5. 謝辞

本研究の一部は、経済産業省のもと、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO 技術開発機構）から委託され、実施したもので関係各位に感謝する。

参考文献

- 1) K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward and A. Duda, Prog. Photovolt. **11**, 225 (2003).
- 2) R. Scheer et al., Applied Physics Letters **82** (2003) 2091.
- 3) K. Sakurai et al., Progress in Photovoltaics, to be published.
- 4) Ralf Hunger, Keiichiro Sakurai, Akimasa Yamada, Paul Fons, Kakuya Iwata, Koji Matsubara, Shigeru Niki, Thin Solid Films **431-432** (2003) 16-21

分光エリプソメトリーによる
光学 2 軸性結晶 CaGa_2S_4 の(100)面を用いた主屈折率の評価

Principal refraction indices from spectroscopic ellipsometry:
biaxial CaGa_2S_4 , (100) surface plane

大阪府立大学大学院 工学研究科

近藤 真也, 沈 用球, マメドフ・ナジム, 山本 信行

Shinya Kondo, Yonggu Shim, Nazim Mamedov and Nobuyuki Yamamoto

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

Abstract The biaxial wide-gap single crystalline CaGa_2S_4 was examined in two symmetric positions of the incidence plane regarding the crystallographic axes in (100) surface plane at room temperature over the photon energies 0.75-6.5eV by spectroscopic ellipsometry. The principal refractive indices were obtained in the below energy gap region by using standard biaxial ellipsometric approach and a complementary polarized transmission intensity technique.

1. はじめに

CaGa_2S_4 はバンドギャップが 4eV 以上と大きく、発光中心となる希土類元素の Ce や Eu をドーピングすることにより効率の良い発光を示すため、フラットパネルディスプレイの青色 EL 素子やレーザーの母体結晶としての応用が期待されている¹⁾。そこで、応用、基礎の両面でバンドギャップ以下の光学定数に関する情報が必要となる。特に、 CaGa_2S_4 は光学 2 軸性結晶であるため主屈折率の 3 つの成分(n_x, n_y, n_z)を求める必要がある。ここでは、位相変調型分光エリプソメトリー(SE)を用いて光学 2 軸性結晶である CaGa_2S_4 の透過領域での主屈折率を求めた。

2. 測定および解析

2.1 異方性結晶の光学定数評価

分光エリプソメトリーによって得られる測定量 Ψ, Δ は(1)式のように定義される。

$$\rho = \frac{r_{pp}}{r_{ss}} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (1)$$

ここで、 r_{pp}, r_{ss} は反射率 Jones 行列の対角成分である。光学的等方性物質の場合は複素振幅反射率比 ρ から物質の光学定数である複素屈折率および複素誘電率を直接的に求めることができる。しかし、異方性結晶の場合には、主屈折率が光の進行方向および偏光方向に依存して異なる値をとるため、未知数が多くなり ρ から解析的に光学定数を求めることはできない。そこで異方性結晶の場合には、エリプソメトリー測定

において ρ が測定面や入射面および入射角に依存する性質を利用し、次式のようなエラー関数 $G^{2)}$ を定義して屈折率の解析を行う。

$$G(\bar{n}_x, \bar{n}_y, \bar{n}_z) = \sum_{\delta} \{ [\text{Re}(\rho_{\delta}^{meas}) - \text{Re}(\rho_{\delta}^{calc})]^2 + [\text{Im}(\rho_{\delta}^{meas}) - \text{Im}(\rho_{\delta}^{calc})]^2 \} \quad (2)$$

ρ_{δ}^{meas} は測定値で、 ρ_{δ}^{calc} は屈折率から Fresnel 係数を用いて得られる計算値である。さまざまな測定配置(φ)でエリプソメトリー測定を行い、測定値 ρ_{δ}^{meas} と、光学定数から計算できる ρ_{δ}^{calc} との差(G)を最小にする光学定数の組み合わせを探すことによって異方性結晶の光学定数が求められる。

しかし、CaGa₂S₄のような2軸性結晶に対して上記の方法で光学定数を求める場合には測定配置に注意する必要がある。Fig.1にはFig.2に示すような1つの測定面に対して2つの入射面で測定したときに得られる2軸性結晶のエリプソパラメータ Ψ の n_x 成分依存性を示した。ここで、ZZおよびYYの二つの測定配置における Ψ の変化に対して測定面に垂直な方向の主屈折率 n_x の変化が Ψ に与える影響が小さいことがわかる。このため、2軸性結晶の場合にはすべての主屈折率を決定するためには、2つ以上の結晶面を測定することが望ましいといえる。しかし、一般的に、表面状態が全く同じ結晶面を2面準備することは、特に層状物質などのへき開面をもつ物質において困難である。このためここでは、(100)面の単一結晶面を測定することにより、CaGa₂S₄の透過領域における主屈折率の解析を行った。このとき上で述べたように、測定面に垂直な方向の主屈折率が Ψ に与える影響が小さいので、最適化処理により式(2)の G 値の最小値を求めるにあたり、初期値としての屈折率の値を見積もっておく必要がある。そこで、まず偏光透過強度測定を用いて有効屈折率を求めた。

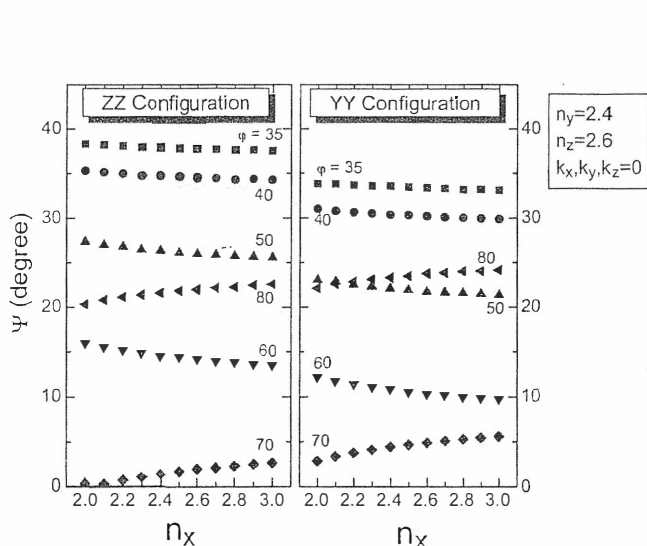


Fig.1 The results of numerical simulation for ellipsometric parameter Ψ for ZZ and YY configurations.

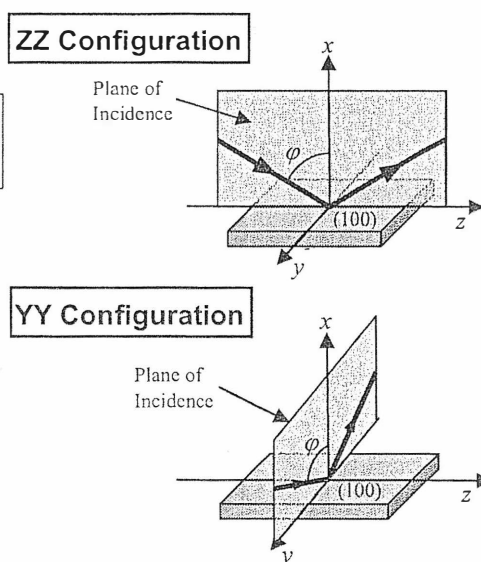


Fig.2 Plane of incidence and incidence angle ϕ in ZZ and YY configurations.

2.2 偏光透過強度(PTI)測定による有効主屈折率の測定

偏光透過強度測定(PTI)³⁾により透過領域における有効主屈折率を求めた⁴⁾。ここでは、偏光子と検光子の間に CaGa_2S_4 を配置し、検光子を透過した光強度のフリンジ間の波長幅から屈折率を求めた。この方法で求められる屈折率は分散が大きな場合は真の屈折率との差が大きくなってしまいうので、“有効”主屈折率とした。まず(100)面に対し、垂直に光を入射させて面内の有効主屈折率(n_y, n_z)の測定を行い、次に、(100)面に対して傾斜入射測定により、 x 軸(結晶面垂直)方向の有効主屈折率 n_x の値を見積もった⁴⁾。得られた結果を Fig.3 に示した。あきらかに主屈折率が大きな異方性をもつことがわかる。

2.3 分光エリプソメトリーによる $\rho_\delta^{\text{meas}}$ の測定

Fig.2 に示した測定配置で CaGa_2S_4 の分光エリプソメトリー測定を行った。測定面には(100)面を用い、入射角および入射面を変えて分光エリプソメトリー測定を行った。入射角には Brewster 角付近の3つの角度 (60° , 62.5° , 65°) を選択した。

ZZ, YY 配置において入射角 60° で得られたエリプソパラメータに、? 方性モデルを適用して求めた擬誘電率スペクトルを Fig.4 に示した。ZZ 配置では図中の E_1 および E_3 , YY 配置では E_2 および E_4 で示される特異点を確認できた。これらの特異点は異方性を有しており、光学定数の異方性の起源となっていることがわかる。

2.4 G の最小化による主屈折率の決定

2.3 節で測定した $\rho_\delta^{\text{meas}}$ を用いて、最適化処理により式(2)の G を最小にする光学定数の組み合わせを求めた。ここでは、簡単のため屈折率の複素数部が0と近似できる

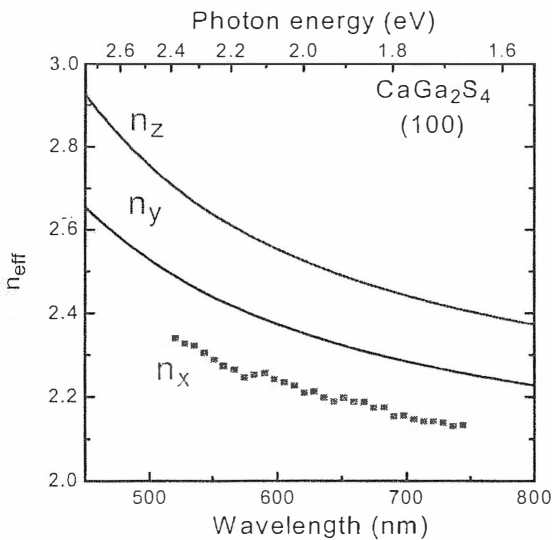


Fig.3 Effective values as a function of photon energy for principal refraction indices obtained from PTI data.

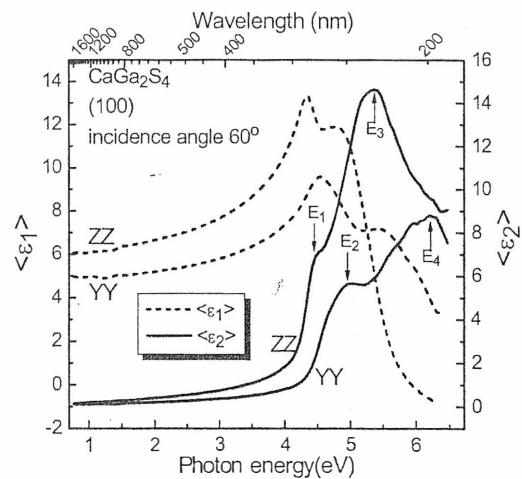


Fig.4 Real and imaginary parts of pseudo dielectric function in ZZ and YY configurations.

透過領域のみ解析を行った．その際に，2.2 節の PTI 測定で得られた屈折率の値を初期値として用いた．Fig.5 に最適化処理によって得られた Ψ を示した．実験から得られた Ψ と ZZ, YY 配置とともにすべての角度で非常に良く一致していることがわかる．最適化処理により得た CaGa_2S_4 の主屈折率(n_x, n_y, n_z)のスペクトルを Fig.6 に示した．ここで， n_y, n_z に関しては ± 0.05 以下の精度で求められているのに対して， n_x に関しては 2.1 節で述べたように n_x のエリプソパラメータに対する寄与が小さいため，精度が約 ± 0.13 以下と悪くなっている．これら屈折率の精度をより高くするためには，(100) 面以外の面に対しても測定することが必要と考えられる．

3. まとめ

分光エリプソメトリー測定および偏光透過強度測定により，光学 2 軸性結晶 CaGa_2S_4 の透過領域における主屈折率 n_x, n_y, n_z を単一結晶面((100)面)から求めることができた．今後，吸収領域についても同様に主屈折率成分を求め，異方性の起源について考察を行う．

参考文献

- 1) S. Iida, T. Matsumoto, N. T. Mamedov, Y. Maruyama, A. I. Bairamov, B. G. Taigev, O. B. Taigev, and R. B. Dzhabbarov: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L857.
- 2) S. Logothetidis, M. Cardona, P. Lautenschlager, M. Garriga: Phys. Rev. **B 34** (1986) 2458.
- 3) N. Mamedov, Y. Shim, N. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) pp. 7254-7259.
- 4) 沈 用球, マメドフ・ナジム, 山本 信行: 第 50 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 3-1520.

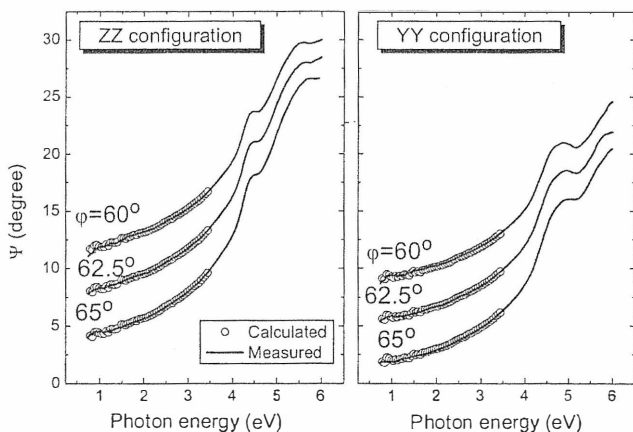


Fig.5 Photon energy dependence of ellipsometric parameter Ψ , as obtained from experiment, and calculations using optimized refraction indices.

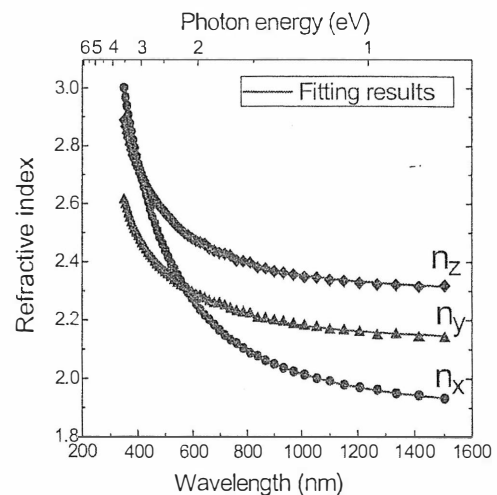


Fig.6 Spectral dependence of principal refraction indices of CaGa_2S_4 .

熔融法による Ce 添加 CaGa_2S_4 結晶の作製とその光学特性

Preparation of Ce doped CaGa_2S_4 crystal by melting method and its optical properties

長岡技術科学大学

高山 勝彦, 田中 久仁彦, 打木 久雄

Nagaoka University of Technology

Katsuhiko Takayama, Kunihiko Tanaka and Hisao Uchiki

Abstract

Transparent Ce: CaGa_2S_4 bulk was obtained by melting method. From the measurement of PL and PLE spectra, emission bands at 2.43 and 2.64 eV and excitation bands at 2.92 and 3.54 eV due to 4f-5d transition of Ce^{3+} were observed. An absorption band at 2.92 eV was found by measuring transmission spectrum. The bulk was transparent in luminescence wavelength region of Ce^{3+} . The temporal behavior of luminescence intensity was observed under the excitation of a pulsed dye laser (425 nm), and the luminescence decay time was estimated as 36 ns. The luminescence intensity saturated under high excitation.

1. はじめに

チオガレート化合物の一つである CaGa_2S_4 はバンドギャップが大きく (4.2 eV), 希土類元素の添加により様々な発光を示す事が知られている[1]. 特に Ce を添加した場合, 青-緑色領域において Ce^{3+} の 4f-5d 軌道間の遷移による強い発光を示す. 近年, Eu や Dy 添加の場合でレーザー発振の報告がされており[2,3], 特に Ce^{3+} と同じ 4f-5d 間の遷移構造を持つ Eu^{2+} : CaGa_2S_4 は波長可変レーザーとしての可能性を持つ事が示された. Ce^{3+} : CaGa_2S_4 もレーザー発振の可能性を持っており[4], 実現すれば青-緑色領域波長可変レーザー媒質への応用が期待できる. レーザー媒質として用いるためには透明な結晶が必要であるが, 透明な結晶の作製は非常に難しい. そこで本研究では, CaGa_2S_4 結晶を熔融法により作製し, 作製した結晶の光学特性について調査した.

2. 実験方法

本研究では Ga_2S_3 を自己フラックスとした熔融法による CaGa_2S_4 結晶の作製を試みた. CaS , Ga_2S_3 , Ce_2S_3 粉末を $\text{CaS} : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 40 : 60 \text{ mol\%}$, $\text{Ce}_2\text{S}_3 = 0.5 \text{ mol\%}$ となる様に混合し, これらの混合粉末を石英アンフル内に $4.0 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 程度の真空度で封入した. そして, 電気炉を用いて 2°C/min のレートで 1050°C まで昇温し, 24 時間保持して熔融させた. その後は 900°C まで 0.5°C/min , 900°C から室温までは 2°C/min のレートで冷却を行った. 熔融した物の一部から, 透明なバルク ($1.5 \times 2.0 \text{ mm}$, 厚さ 0.2 mm) を取り出した(Fig.1).

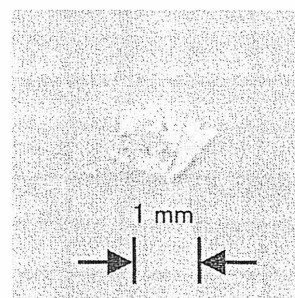


Fig.1. A Ce^{3+} : CaGa_2S_4 bulk

作製したバルクの品質を調べるため、X線回折法(XRD)による構造解析、EPMAによる組成分析を行った。次に光学特性の評価として、定常光励起による発光(PL)及び発光励起(PLE)スペクトルの測定、分光光度計を用いた透過スペクトルの測定を行った。更に、パルスレーザーで励起した時の発光波形を観察し、発光寿命の概算を行った。

3. 結果、及び考察

3-1. 構造・組成分析

X線回折法による解析結果を Fig.2 に示す。ここで、 20° 近辺のブロードな回折ピークは、試料の保持に用いたガラス基板の回折である。Fig.2 に示される様に、 CaGa_2S_4 による回折ピークが現れ、作製した結晶が a 軸方向の配向性を持ち、単結晶である可能性が高い事が示された。得られたピークの回折角度より、格子定数 a は JCPDS カードの報告値とほぼ一致していた。次に、EPMA を用いて組成分析を行い、組成比の決定を行った。組成比はバルクの数点を測定し、それらの平均から求めた。バルクは $\text{Ca} : \text{Ga} : \text{S} = 1.0 : 1.6 : 5.0$ の組成比で構成されており、 CaGa_2S_4 本来の化学量論比的組成(1 : 2 : 4)よりも、Ga がやや不足の組成となった。これは、過剰分の Ga が溶融の際に不透明部分や石英アンプル自身に取り込まれてしまった事が原因と考えられる。

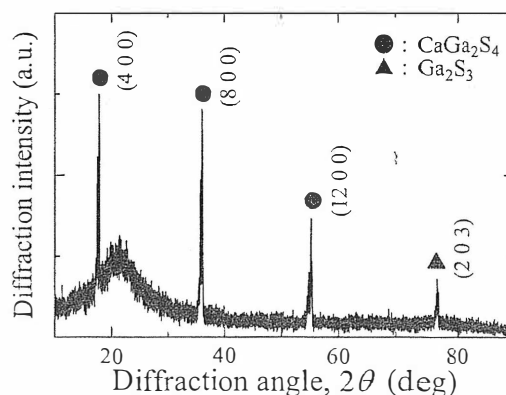


Fig.2. XRD Pattern

3-2. 光学特性

定常光励起時の PL スペクトル、PLE スペクトルを Fig.3(a)に示す。励起光源には Xe ランプと分光器により得られた単色光を用いた。また、Fig.4 は Ce^{3+} の遷移過程を配位座標で表したものである。PL スペクトル(励起波長 425 nm)、及び PLE スペクトル(検出波長 470 nm)の測定結果より、Fig.4 の $A \rightarrow B_1$ (2.92 eV, 425 nm)、 $A \rightarrow B_2$ (3.65 eV, 340 nm)間の遷移に相当する 2つの励起帯 α, β 及び Fig.4 の $C \rightarrow D_1$ (2.43 eV, 510 nm)、 $C \rightarrow D_2$ (2.64 eV, 470 nm)間の遷移に相当する発光帯 γ, δ を持つ連続的な発光が確認された。これらの事から、 Ce^{3+} の発光は $A \rightarrow B_1(B_2) \rightarrow C \rightarrow D_1(D_2)$ の様な経路を持つ 4 準位系の遷移構造を持つといえる。

透過スペクトルの測定結果を Fig.3(b)に示す。2.92 eV (425 nm)を中心とする、Fig.4 の $A \rightarrow B_1$ 間の遷移に対応する Ce^{3+} の吸収帯 X が観測された。また、3.50 eV (354 nm)付近よりも高エネルギー側での吸収も観測された。この吸収は Fig.4 の $A \rightarrow B_2$ 間の遷移に対応する吸収と CaGa_2S_4 母体の吸収によるものであると考えられる。それ以外の紫外・可視領域においては透過特性を示していた。ここで CaGa_2S_4 の屈折率を 2.3 とすると[4]、片面当りの反射損失は約 0.15 となる。両面の反射損失を考慮すると吸収帯以外の可視領域における透過

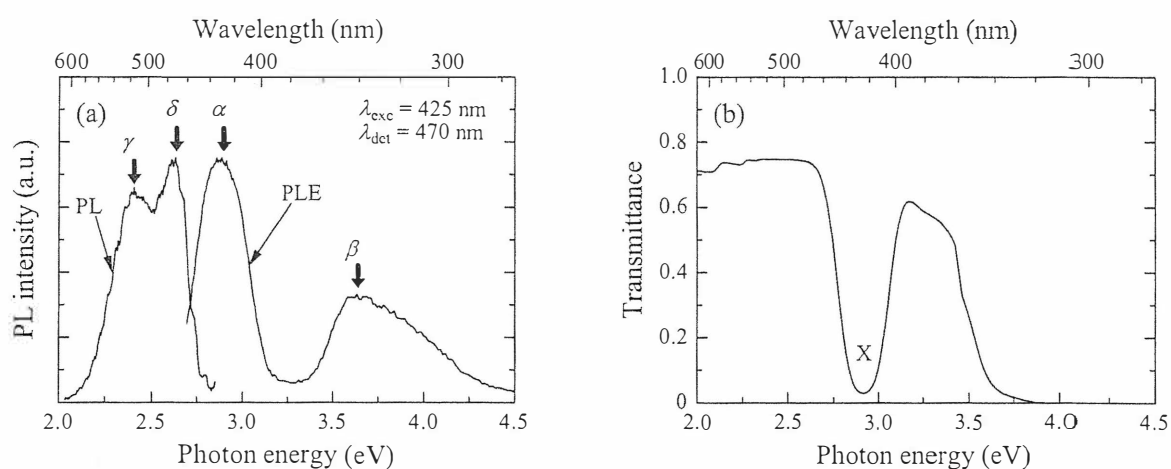


Fig.3. PL, PLE (a) and transmission (b) spectra

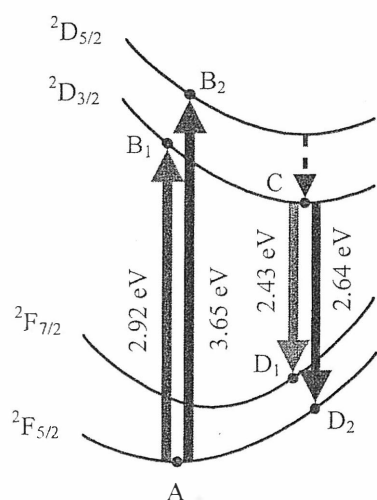


Fig.4. Coordination diagram of Ce^{3+} transition

率は 0.7 となり、実験結果と一致していた。以上の事より、反射を考慮すれば作製した結晶は発光領域において優れた透過性を示すといえる。

発光の減衰時間を調べる為、Stilbene 420 色素レーザー(発振波長 425 nm, パワー密度 7 MW/cm^2 , 繰り返し周波数 10 Hz)のパルスを励起光源に用いて、オシロスコープで発光の波形を観察した。励起光(425 nm)及び発光(470 nm)の波形を Fig.5 に示す。それぞれの波形より励起光のパルス幅 τ_p は 14 nsec, 発光のパルス幅 τ_s は 38 nsec と読み取られた。更に, $\tau = (\tau_s^2 - \tau_p^2)^{1/2}$ として補正を行った結果, 発光寿命は約 36 nsec と見積もられた。この値は、過

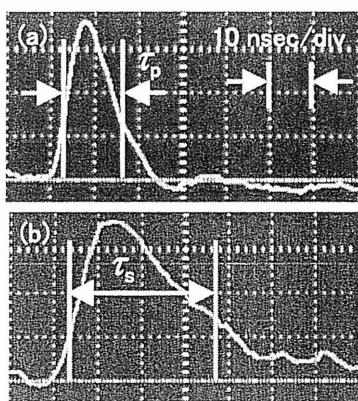


Fig.5. Shape of the luminescence

(a) excitation source, (b) luminescence (at 470 nm)

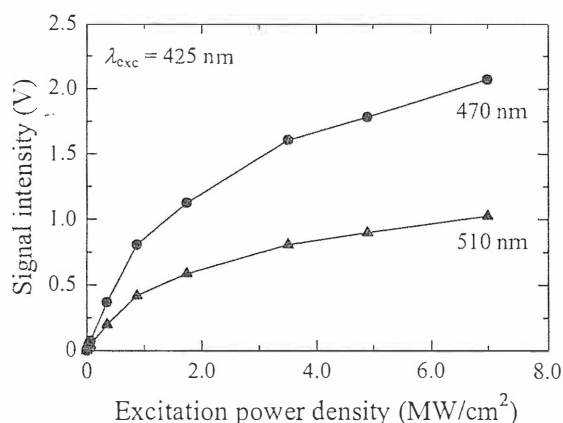


Fig.6. Dependences of excitation power density on luminescence intensity

去の報告例(40 nsec)[4]と概ね一致していた。続いて、励起パワー密度に対する発光強度依存性を観察した。その結果を Fig.6 に示す。発光強度は、励起パワー密度に対して線形に変化せずに 2 MW/cm² 辺りから飽和傾向を示した。

4. まとめ

本研究では溶融法により Ce³⁺:CaGa₂S₄ バルクを作製した。そのバルクの定常光励起による PL スペクトル, PLE スペクトルを測定した。これらの測定結果より, 4f-5d 遷移による 2.43, 2.64 eV の発光帯, 及び 2.92, 3.65 eV の励起帯を確認した。また, 透過スペクトルを測定し, Ce³⁺に起因する 2.92 eV を中心とする吸収帯を確認すると同時に, Ce³⁺の発光領域においては高い透過特性を示す事がわかった。更にパルスレーザーを用いて発光の波形を観測し, 発光寿命を約 36 nsec と見積もった。また, 励起パワー密度に対する発光強度依存性を観察した結果, 発光は線形に変化せずに飽和傾向を示すことがわかった。今後レーザー媒質としての可能性を検討するには, 強励起試験による光学利得の有無を確認する事が重要と考えている。また, パルス励起時に発光が飽和した理由については, 励起状態吸収 (Excited State Absorption, ESA)を含めた発光の遷移過程におけるレート方程式の解析により検証を行う予定である。

Reference

- [1] A. Garcia et al.: Journal of Luminescence **33** (1985) 15.
- [2] S. Iida et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L857.
- [3] M. C. Nostrande et al.: Optics Letters **36** (1999) 1215.
- [4] S. Iida et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) Suppl. 39-1, 429.

希土類添加 CaGa_2S_4 のアップコンバージョン発光

Upconversion luminescence of rare-earth doped CaGa_2S_4

長岡技術科学大学

浜野文雄, 田中久仁彦, 打木久雄

Fumio Hamano, Kunihiko Tanaka, Hisao Uchiki

Nagaoka University of Technology

Abstract Upconversion luminescence from Er^{3+} or Nd^{3+} doped CaGa_2S_4 was observed. From the Er^{3+} doped sample, four upconversion luminescence bands were observed at 385, 410, 455 and 495 nm which were attributed to $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, respectively. From the Nd^{3+} doped sample, five upconversion luminescence bands were observed at 365, 390, 420, 440 and 480 nm which were attributed to $^4\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ and $^4\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, respectively.

1. はじめに

近年、データ記憶光学装置、カラーディスプレイ、生物医学の診断などへの応用のために固体レーザーの短波長化が求められている。

現在、固体レーザーの短波長化の方法としては、希土類イオンを用いたアップコンバージョン発光が最も効率的な方法の候補であると報告されている。希土類添加物のホスト材料としてはガラスやフッ化物が知られているが、本研究では硫化物である CaGa_2S_4 を用いた。硫化物はフォノンエネルギーが低いため、励起された希土類イオンが熱的に緩和する確率が低いという特長を持っている。また、ここで使用した CaGa_2S_4 は広いバンドギャップ (4.2 eV) を持っているため、紫外・可視域波長 (300 nm 以上) での吸収が少ない。

本研究では、レーザー発振に使用することを目的として、熔融法を用いて透明な希土類添 CaGa_2S_4 を作製した。この手法で作製した透明な Er 添加 CaGa_2S_4 と、固相成長法によって作製した Er 添加 CaGa_2S_4 、Nd 添加 CaGa_2S_4 からアップコンバージョン発光を観測し、その特性を比較した。

2. 実験方法

本実験では 800°C で作製した固相成長法による Er 添加 CaGa_2S_4 および Nd 添加 CaGa_2S_4 と、1050°C で作製した熔融法による Er 添加 CaGa_2S_4 の 3 つサンプルを使用した。

固相成長法による Er 添加 CaGa_2S_4 、Nd 添加 CaGa_2S_4 の作製では CaS 、 Ga_2S_3 の粉末を 1:1 になるように混合し、加圧成型、真空封入したものを 800 °C で 24 時間固相成長させ、それに Er の添加量が 0.5 mol% になるように Er_2S_3 を、Nd は 1 mol% になる

ように Nd_2S_3 を加えた。その後、再度混合し、同様に 800°C で 24 時間固相成長させて希土類添加 CaGa_2S_4 を作製した。

熔融法による Er 添加 CaGa_2S_4 の作製では CaS 、 Ga_2S_3 の粉末を $\text{CaS}:\text{Ga}_2\text{S}_4=40:60$ mol% の割合で、それに Er が 1 mol% になるように Er_2S_3 を入れ混合した。 Ga_2S_3 は融点を下げるフラックスとするため過剰に入れた。その後、原料粉末を真空封入し、これを 1050°C で 24 時間加熱し、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 900°C まで下げ、その後 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温まで下げた。このとき、大きさ $1.5\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 、厚さ 0.1 mm の透明なバルクを得た。

熔融法で作製した Er 添加 CaGa_2S_4 のみ X 線回折測定を行い、その後、分光光度計で透過率測定を行った。

次に PL 測定とアップコンバージョン発光の測定を行った。サンプルの励起には $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ レーザーの SHG (532 nm) を用いた。励起強度は固相成長法で作製した Er 添加 CaGa_2S_4 のペレットでは $0.14\text{ kW}/\text{cm}^2$ 、Nd 添加 CaGa_2S_4 のペレットと熔融法による Er 添加 CaGa_2S_4 のバルクでは $1.5\text{ kW}/\text{cm}^2$ とした。アップコンバージョン発光はダブルモノクロメータで分光後、光電子増倍管を用いた光子計数法で測定した。

3. 結果および考察

Fig.1 に熔融法による Er 添加 CaGa_2S_4 の X 線回折測定の結果を示す。測定結果に現れたブロードなピークはサンプルの固定に使用した石英ガラスのピークである。測定されたピークから結晶は配向しており、作製されたサンプルは単結晶もしくはそれに近いものであることが分かった。

Fig.2 に熔融法による Er 添加 CaGa_2S_4 の透過率測定の結果を示す。 370 nm 付近の信号の急激な変化は測定装置の光源の切り替えによるものである。測定結果から 300 nm 以下で宿主材料の CaGa_2S_4 の吸収が見られた。 $500\sim 650\text{ nm}$ ではわずかに吸収の変化が確認されたがこれは Er^{3+} による吸収の可能性も含め現在、解析中である。

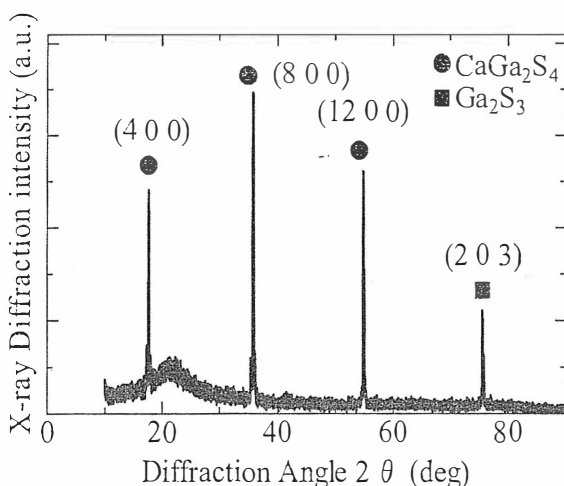


Fig.1 X-ray diffraction for $\text{Er}^{3+}:\text{CaGa}_2\text{S}_4$

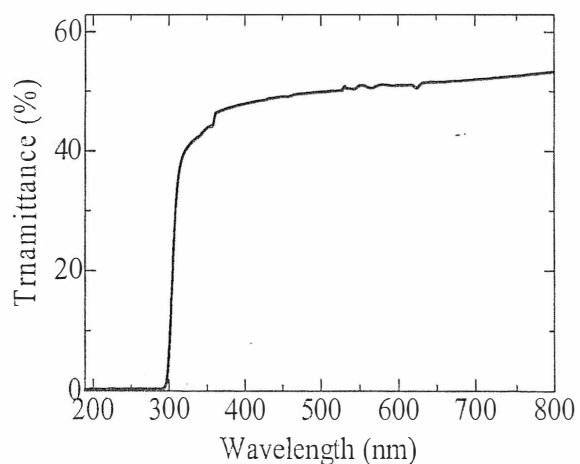


Fig.2 Transmittance of $\text{Er}^{3+}:\text{CaGa}_2\text{S}_4$

固相成長法と溶融法による Er 添加 CaGa_2S_4 の PL を Fig.3 に、アップコンバージョン発光のスペクトルを Fig.4 に示す。532 nm で励起したとき、固相成長法、溶融法で作製したそれぞれのサンプルから発光帯 A(385 nm)、B(410 nm)、C(455 nm)、D(495 nm) が観測された。発光帯 A 及び B では、比較的強いアップコンバージョン発光が観測された。これらの発光帯は $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 間遷移によると考えられる。Fig.5 に Er^{3+} イオンのエネルギー準位図を示す。

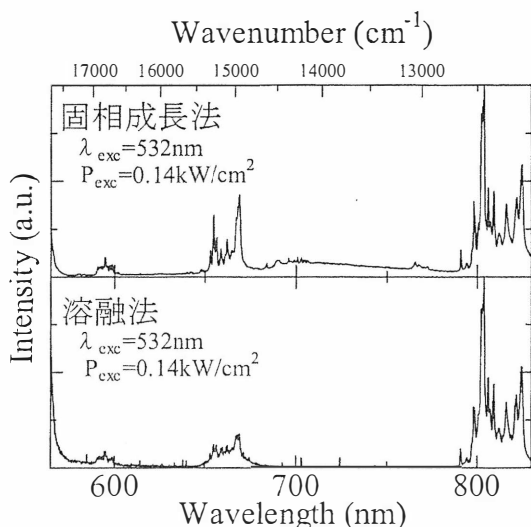


Fig.3 PL spectra of $\text{Er}^{3+}:\text{CaGa}_2\text{S}_4$

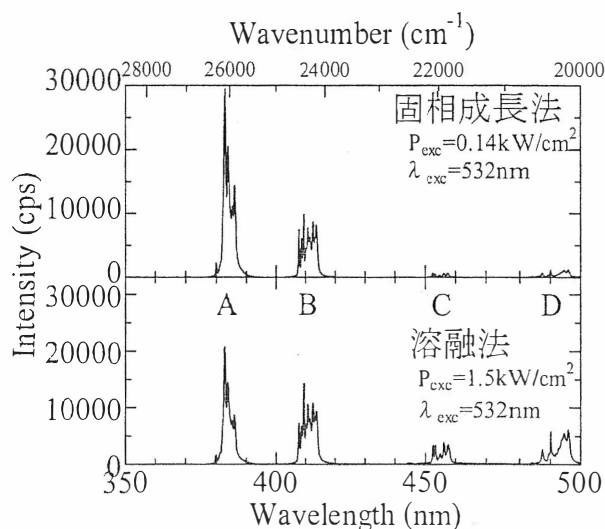


Fig.4 Upconversion spectra of $\text{Er}^{3+}:\text{CaGa}_2\text{S}_4$

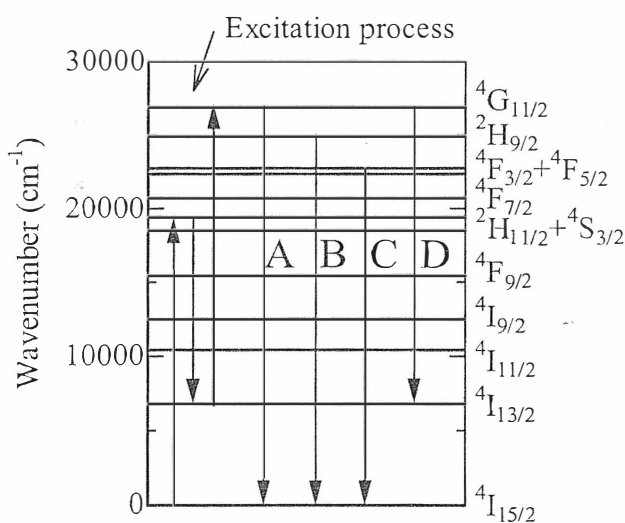


Fig.5 Upconversion process of Er^{3+}

固相成長法で作製したペレットと溶融法で作製した透明なバルクは励起光密度が異なるため発光強度の直接的な比較はできないが、両サンプルとも同じ波長帯 (A,B,C,D) でアップコンバージョン発光が観測された。Nd 添加 CaGa_2S_4 の PL を Fig.6 に、アップコンバージョン発光のスペクトルを Fig.7 に示す。Nd 添加 CaGa_2S_4 は Er 添加に比べ弱いアップコンバージョン発光が観測された。Nd 添加 CaGa_2S_4 のバルクからは発光帯 E(365 nm)、F(390 nm)、G(420 nm)、H(440 nm)、I(480 nm) が観測された。これらの発光帯は $^4\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 、 $^4\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 、 $^4\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 、 $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 、 $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 間遷移によると考えられる。Fig.8 に Nd^{3+} イオンのエネルギー準位図を示す。

Er^{3+} 及び Nd^{3+} の発光は 4f-4f 間の遷移に起因している。そのため、鋭いピークのアップコンバージョン発光が観測された。

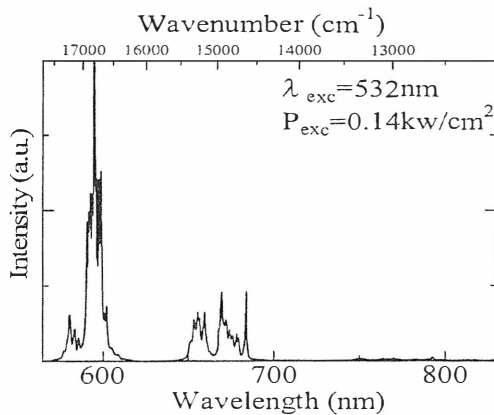


Fig.6 PL spectra of Nd³⁺:CaGa₂S₄

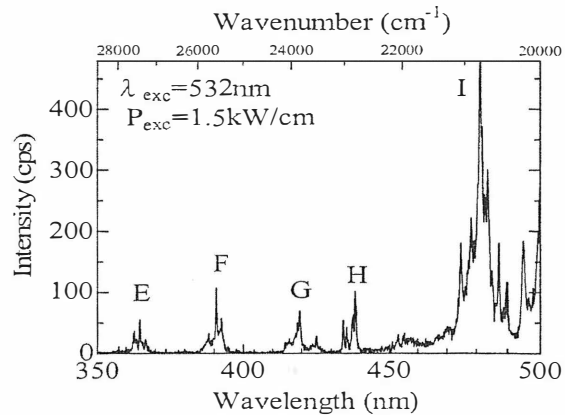


Fig.7 Upconversion spectra of Nd³⁺:CaGa₂S₄

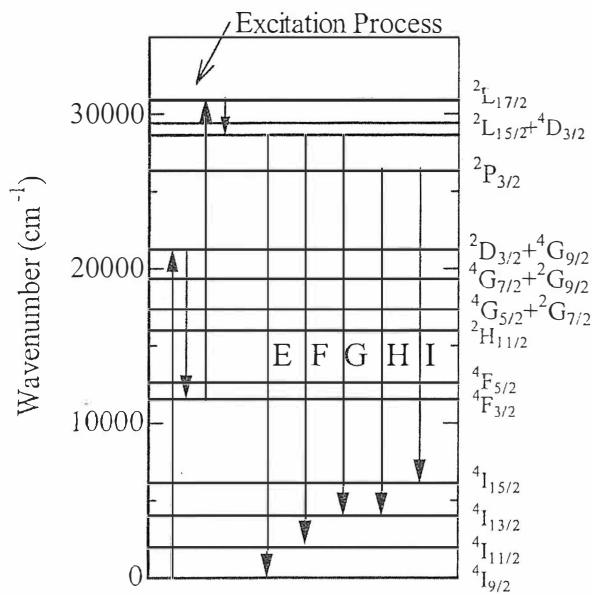


Fig.8 Upconversion process of Nd³⁺

4. まとめ

励起波長に 532 nm を使用し、固相成長で作製した Er 添加 CaGa₂S₄、Nd 添加 CaGa₂S₄ のアップコンバージョン発光を観測した。Er 添加 CaGa₂S₄ では発光帯 A (385 nm)、B (410 nm) が発光帯 C (455 nm)、D (495 nm) に比べて強く観測された。Nd 添加 CaGa₂S₄ では 390 nm 帯でアップコンバージョン発光が観測された。両サンプルを比較すると Er 添加では Nd 添加と比べ比較的強い発光を持っていることが分かった。また、熔融法で作製した透明な Er 添加のサンプルでも固相成長法で作製したサンプルと同じ波長でのアップコンバージョン発光を観測した。サンプルの厚さが 0.1 mm と薄いため発光強度は固相成長法に比べて弱かった。また、アップコンバージョン発光の測定結果を用いて Er 添加 CaGa₂S₄ と Nd 添加 CaGa₂S₄ の準位間遷移の同定を行った。

参考文献

- 1)Fuxi Gan, Jie Wang, Yihong Chen, J. Non-Cryst. Solid **213&214** (1997) 261.
- 2)B.G. Wybourne, J. Chem. Phys. **32** (1960) 639.

CBD 法で調製した CIGS 太陽電池 ZnS バッファ層の結晶性におけるアニール効果

Effect of annealing on the crystallinity of ZnS thin films for CIGS-based solar cells
prepared by chemical bath deposition method

東京理科大学・工学部¹・理工学部²、筑波大学物理工学系
作埜 秀一¹、中西 久幸²、秩父 重英³、安藤 静敏¹

*H.Sakuno¹, H.Nakanishi², S.F.Chichibu³ and S.Ando¹

¹Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo University of Science,

²Department of Electrical Engineering, Faculty of Science & Technology,
Tokyo University of Science.

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

Abstract We prepared ZnS thin films by the chemical bath deposition method(CBD) method. The as-deposition films of ZnS were annealed at 150, 200, 250 and 300°C for 1h in N₂ and N₂+H₂(10%) in order to improve the crystallinity. From the results of X-ray diffraction patterns, the intensity of the diffraction peaks from (111) and (103) of cubic-ZnS increased by annealing. In particular, it can be seen that ZnS thin film annealed in N₂+H₂(10%) showed increase of diffraction peak conspicuously. ZnS thin films prepared by CBD improved crystallinity by anneal. Especially, we concluded that anneal in the mixed H₂ gas was useful for improvement of crystallinity of ZnS thin films prepared by CBD.

1. はじめに

CBD 法で作製された CdS 薄膜は、CIGS 薄膜太陽電池バッファ層として用いられている。現在、CIGS 薄膜太陽電池の効率は既に 19%に達しているが、更なる高効率化を目指すため、CBD 法による ZnS バッファ層作製の研究が数多く行われている。また、ZnS バッファ層を使用した CIGS 薄膜太陽電池は環境に優しい電池材料としても期待されている。しかしながら、CBD 法で作製した ZnS 薄膜には ZnO や Zn(OH)₂ を含有していることが報告されており、それらが電池の高効率化を妨げる要因として考えられている[1,2]。そこで我々は次の段階として、CBD 法で作製された ZnS 薄膜に対し、150°C~300°C、N₂及び N₂+H₂ (10%)を用いてアニール処理を施すことにより、結晶性の改善を試みた。

2. 実験方法

(1)浸漬実験 本実験では、ZnS 薄膜の Zn/S 比と膜厚に関する浸漬時間とそれに続くアニールの効果について検討を行った。まずはじめに、Zn 源である ZnI₂ と、溶液のアルカリ性保持、(NH₂)₂CS の分解試薬である NH₃ の混合溶液を、各々0.2M,0.6Mの濃度で 200ml を調製した後、80°Cに昇温。その後、S 源である 0.6 M (NH₂)₂CS を投入し、

浸漬開始とした。成長時間は 20、40 分及び 60 分、成長温度は 80℃を保持した。基板は石英ガラス ($13 \times 13 \times 0.5 \text{ mm}^3$) を用いた。基板洗浄は、硝酸でエッチング、イオン交換水で洗浄後、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ の順で脱脂を行った。洗浄時間は各 10 分間、洗浄中は超音波洗浄器を用いた。反応容器は water bath に浸漬し、更に NH_3 の蒸発防止と保温性を維持する目的で、セパラブルフラスコを使用した。

(2)アニール実験 成長終了後、ZnS 薄膜は、イオン交換水、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ の順で洗浄後、乾燥剤を含むデシケーター内で乾燥した。その後、 N_2 または $\text{N}_2 + \text{H}_2$ (10%) 気流下でアニールを施した。ガス流量は 500 ml/min 、アニール時間は 1 時間とした。薄膜の結晶性は XRD (X'part MRD, PANalytical) で評価した。化学組成比及び表面モフォロジーは EDX、SEM (JSM-5200, JED-2001, JEOL) により分析した。また透過率は UV スペクトロメーター (UV-3100, Shimadzu)、膜厚は段差計 (Dektak II A, ULVAC) を用いて測定した。

3. 結果及び考察

本実験における成膜速度は、約 $8 \sim 10 \text{ nm/min}$ であり、この条件下で as-depo 膜を作製した。その後アニール処理を施し、以下の結果を得た。

Fig. 1 及び Fig.2 はそれぞれ、 N_2 、 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ (10%) アニール処理前後の XRD 測定の結果を示している。As-depo 膜の膜厚は各々約 150nm である。アニール処理後、回折ピークに変化は認められなかった。Fig.3 及び Fig.4 は上記の XRD 回折ピークに対応した透過率スペクトルを示している。 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ (10%) アニール後のスペクトルは、長波長領域で僅かな増加を示したが、顕著な変化は認められなかった。

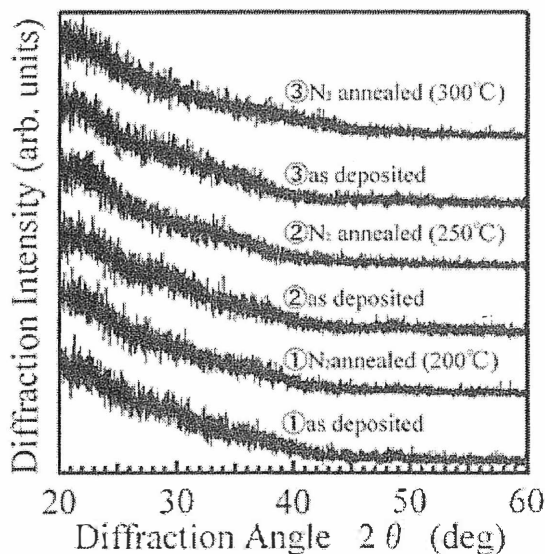


Fig. 1. XRD patterns of ZnS films deposited at 80℃ and N_2 annealed at 200, 250 and 300℃

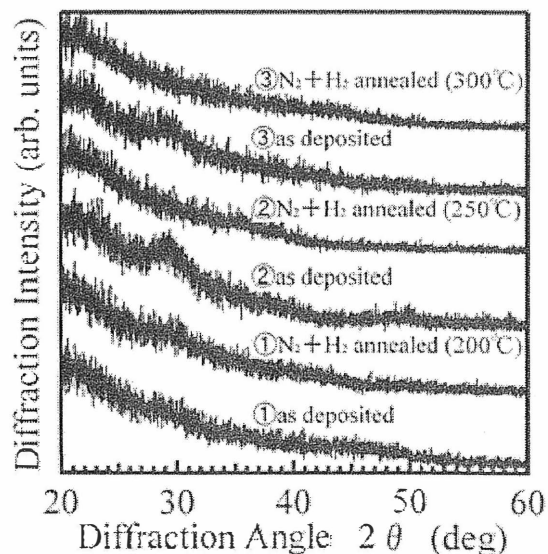


Fig. 2. XRD patterns of ZnS films deposited at 80℃ and $\text{N}_2 + \text{H}_2$ annealed at 200, 250 and 300℃

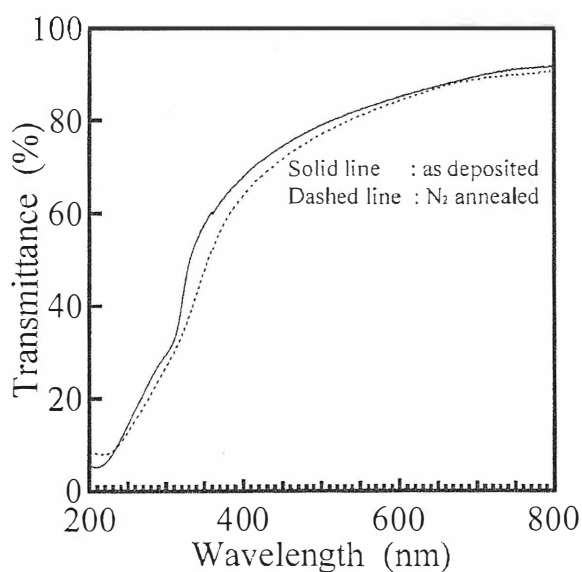


Fig. 3. Transmittance spectra for as deposited at 80°C and N₂ annealed at 200°C

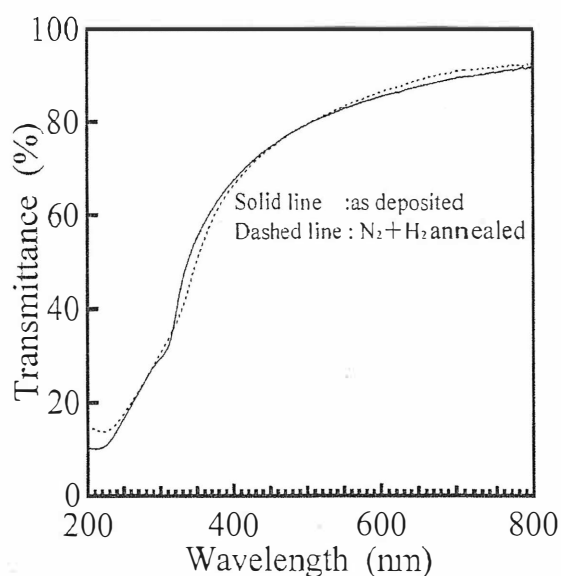


Fig. 4. Transmittance spectra for as deposited at 80°C and N₂ + H₂ annealed at 200°C

このため、結晶性の良好な as-depo 膜の作製を試み、膜厚が約 400nm 程度の試料を用いてアニール効果を検討した。

Fig.5 は 150°C、N₂+H₂(10%)での XRD 回折ピークを示している。As-depo 膜は $\theta = 29^\circ$ 付近に Zinc Blend 及び Wurtzite 構造に対応する(111)、(002)のピークが明瞭に示されていることが確認された。

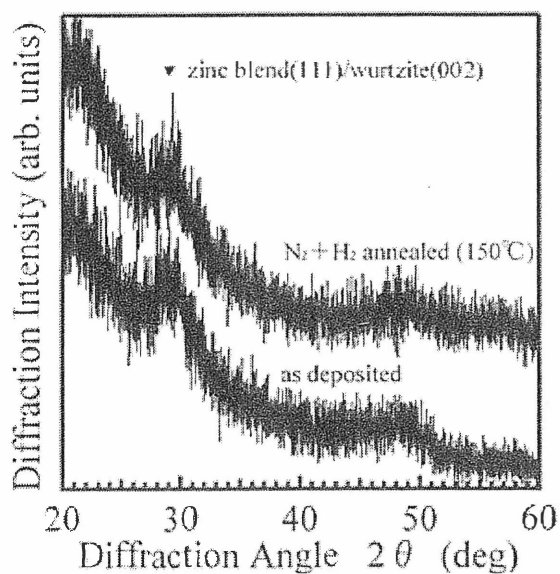


Fig. 5. XRD patterns of ZnS films deposited at 80°C and N₂ + H₂ annealed at 150°C

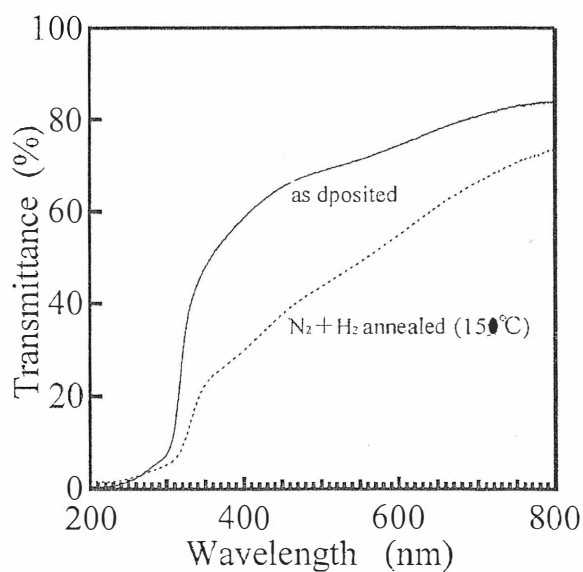


Fig. 6. Transmittance spectra for as deposited at 80°C and N₂ + H₂ annealed at 150°C

また、アニール処理後、僅かではあるがピーク強度の増加が認められた。しかしながら Zinc Blend 及び Wurtzite 構造の格子定数が接近しているため、同定までは至らなかった。またアニール処理後の透過率は 150nm 膜厚と比較して著しく減少していることが示された。

Fig.7(a)は as-depo 膜(400nm)、Fig.7(b)は $N_2+H_2(10\%)$ でアニール処理を施した薄膜の SEM 写真を示している。これより粒子サイズが約 200~300nm であること、また、アニール後、グレイン化が促進される一方で、表面にクラックを生じていることが見い出された。これらは N_2+H_2 中の H_2 と、膜内のダングリングボンドとの相互作用とであると考えられる。

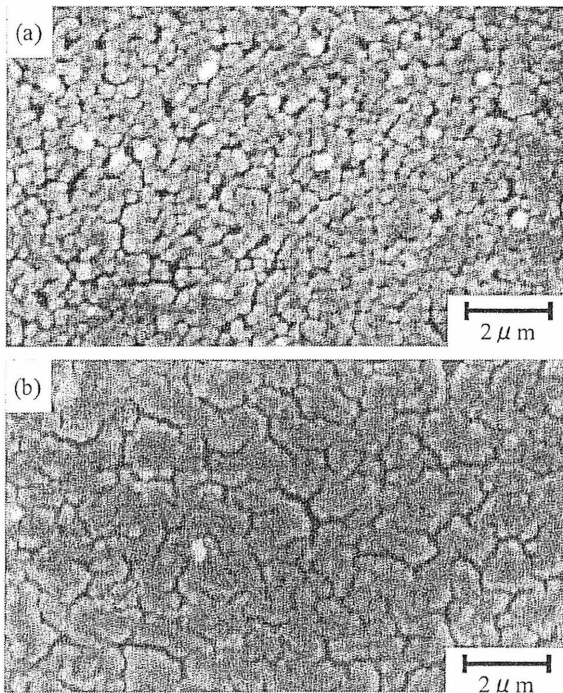


Fig. 7. The surface morphology of ZnS films as-deposited(a) and annealed N_2+H_2 for 1h at 250°C(b).

4. 結論

本実験において、CBD 法を用いて作成した ZnS 薄膜は、400nm の膜厚で結晶性の良好な膜が得られることが XRD 測定より確認された。しかしながらアニール処理後における回折ピークは、顕著な変化を示めさなかった。また、透過率は N_2 、 $N_2+H_2(10\%)$ アニール処理において顕著な相違は認められなかった。しかしながら表面モフォロジーの観察から、as-depo 膜の ZnS 粒子が、 $N_2+H_2(10\%)$ アニール処理に伴ってグレイン化が促進されていることが明らかとなった。これらは H_2 がアニール効果に対し、重要な役割を演じていると推測された。

[1] T.Nakata, *et, al.*, Solar Energy Mater. Solar Cells. **67** (2001) 255.

[2] J.Vidal *et, al.*, Thin Solid Films **419** (2002) 118.

パルス電着法による $\text{CuInSe}_2/\text{Mo/glass}$ 薄膜の作製

Preparation of $\text{CuInSe}_2/\text{Mo/glass}$ Thin Films by Pulsed-Plated Electrodeposition

東京理科大学 工学部 電気工学科 遠藤研究室

魚屋皇作 遠藤三郎

Abstract CuInSe_2 (CIS) thin films were prepared on Mo-coated glass by pulsed electrodeposition from aqueous solution containing CuCl_2 , InCl_3 , SeO_2 and HCl with the pH adjusted to 1.7 at room temperature for 30 minutes and after that annealed these films at 400°C under N_2 Flow. The films characterized by SEM, EPMA, surface profiler and X-ray diffractometer. We tried to establish the growth condition in order to obtain good quality CIS thin films.

1. はじめに

CuInSe_2 は次世代薄膜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。

作製手段としては、低コスト、大面積化が容易、室温での堆積が可能といった利点を持つ、電着法を使用した。現在、多くの二元化合物や、三元化合物が電着法により作製されている。より良質で、平滑な面を得る膜を作製するため、印加電圧をパルス状にしたパルス電着法を用いる。

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、 CuInSe_2 に対して低い抵抗率と、オーム性接触を示す Mo を使用する[1]。近年、Mo は高効率太陽電池の裏面電極としてよく用いられている。

パルス電着法による CuInSe_2 薄膜の作製が可能であることは確認できているが[2]、Mo 基板上においての作製を考え、バッファ層との接触を考慮に入れ、できるかぎり良質で平滑な面を作製することが必要とされる。

2. 実験方法

電着法で使用する電解液の原料としては 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[ml]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、カソード電位およびパルス波形をポテンシostatにより制御した。浴の液温は 25°C (室温)、pH を 1.7 に調整し成膜中は攪拌を行わず、電着時間を 30 分間とし、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]、印加電圧は $-0.7[\text{V vs SCE}]$ で固定した。デューティーサイクル θ は

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

のように定義し、パルス波形を決定した。

以上の条件で as-deposited 膜の作製を行い、 N_2 flow 中である条件で 400°C まで基板温度を上昇させ、その温度で 30 分間保持し、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温まで冷ますことによってアニールし、 CuInSe_2 薄膜の結晶化を行った。

今回はできた膜の表面を最適化させる条件を見つけるため、デューティーサイクル θ を 10%~100% で、アニールの立ち上げ温度を $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ~ $15^\circ\text{C}/\text{min}$ で変化させ、それぞれの構造評価を行った。

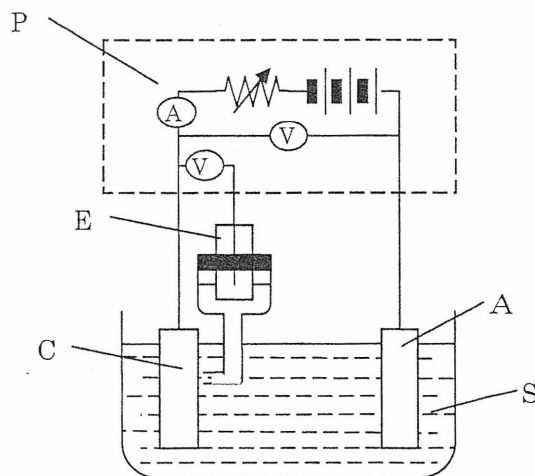


Fig.1 Experimental apparatus for depositing CuInSe_2 thin films. P: potentiostat / galvanostat, E: saturated calomel electrode, C: cathode, A: anode, S: solution.

3. 結果および考察

3.1 デューティーサイクル θ による影響

図 2、図 3 にアニール後の組成変化と X 線回折結果を示す。これらの結果を見ると θ が 10% 以上であれば組成比は化学量論比となり、結晶性も申し分ない。 $\theta = 10\%$ では電着時間が短すぎて As-depo 時の元素の付着が悪くなっている。表面状態を分析すると SEM 像と膜の粗さから $\theta = 33\%$ の条件が最も良い表面状態であると言える。できた膜の平均粗さ、膜厚の関係を表 1 に示す。加えてこの表から θ と膜圧の関係が比例関係であることとデューティーサイクルの定義から、膜厚は電着時間によって制御できることわかる。しかしこの 33% の膜を SEM 像で観察すると、球状の物質とひび割れの存在が見受けられる。この問題点を改善するためアニール時の条件を変えて実験することにする。

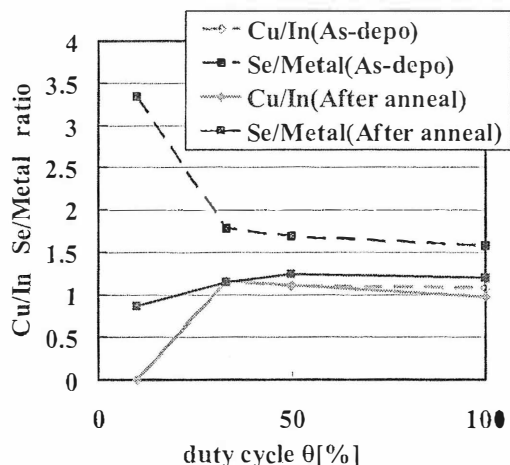


Fig.2 Relation between duty cycle θ and chemical composition of the films.

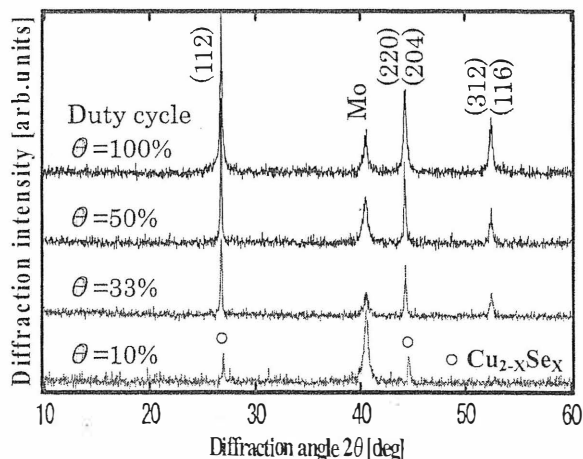


Fig.3 The XRD patterns of CuInSe_2 thin films prepared at various duty cycles.

Table.1 The film thickness and roughness of CuInSe₂ thin films prepare at various duty cycle.

Duty cycle θ [%]	Film thickness [μm]	Film roughness [nm]
10	0.339	—
33	0.939	43.5
50	1.303	78.5
100	2.722	261.8

3.2 アニール立ち上げ温度による変化

まず、膜表面に存在する球状の物質を明らかにするために面分析を行ったところ、組成は膜と同じとなり、電着時に一度膜からはがれたものが再び球状となって膜に堆積したものだと考えられる。膜表面の問題点を克服するためアニールの立ち上げ温度の変化によって改善を試みた。その結果、組成、結晶性、膜の粗さともに変化なく、膜の表面に関しては温度勾配を上げるごとに球状の物質が若干減少するにとどまり、ひび割れの改善は見られなかった。図 6 にアニール立ち上げ温度 3°C/min、5°C/min、10°C/min、15°C/min の膜の表面の SEM 像と、10°C/min の膜の断面図を示す。

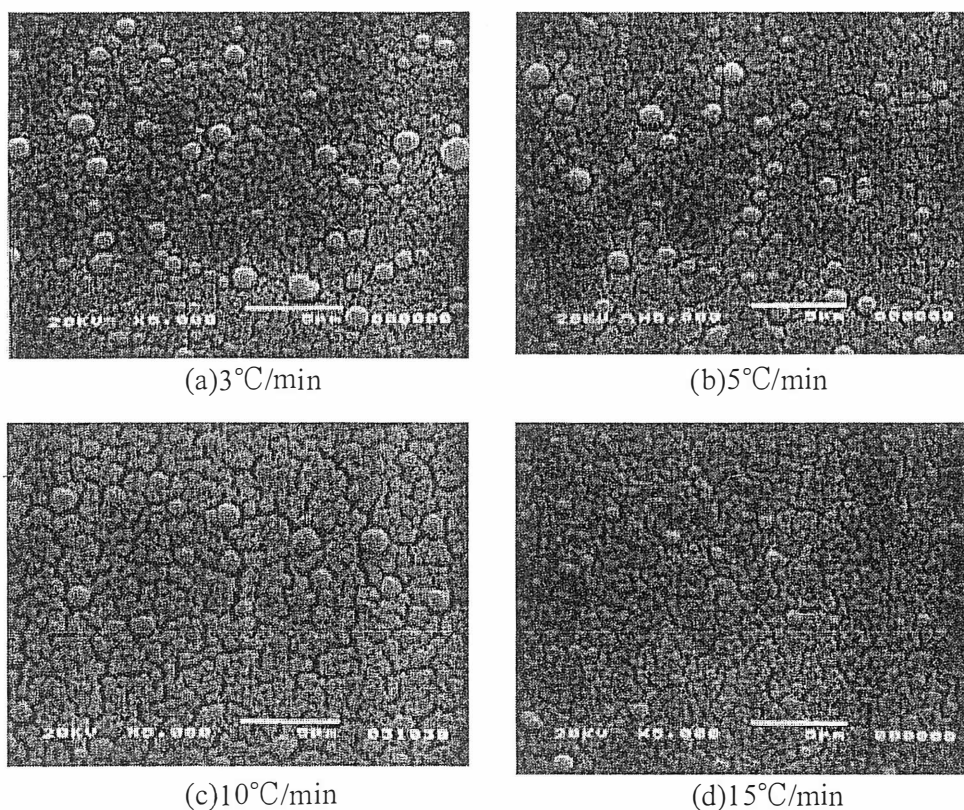


Fig.5 SEM images of surface of the CIS films prepared at (a)3°C/min, (b)5°C/min, (c)10°C/min and (d)15°C/min rising temperature rates of annealing.

4. 結論

今回の報告においてCuInSe₂薄膜をMo基板上においてパルス電着法により堆積させ、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。パルス電着にすることで表面状態が電解研磨によって膜表面を均一にさせることも確認できたが、デューティーサイクル θ を変化させた場合、33%で最も表面状態が良い膜が確認できる。加えて電着時間によって膜厚を制御できることがわかった。

しかし、この条件で作製した膜は球状の物質やひび割れなどの問題点があり、アニール時の温度勾配を変化させても若干の改善は見られたものの、更なる改良が必要だと思われる。

参考文献

- [1] M.A.Martínez, C.Guillén, Surface and Coatings **110** (1998)**62-67**
- [2] S. Endo, Y. Nagahori and S. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **35**(1996) pp. L1101-L1103 Pt. 2, No. **9A**

電子線照射による CuInS_2 の低エネルギー領域 PL スペクトルへの影響

Influence of electron radiation on PL spectra of CuInS_2 in low energy region

大阪府大院 工、原研高崎研*

三好芳洋、阿部賢一郎、芦田淳、脇田和樹、大島武*、森下憲雄*、神谷富裕*

Y. Miyoshi, K. Abe, A. Ashida, K. Wakita, T. Ohshima*, N. Morishita*, T. Kamiya*

Osaka Prefecture Univ., JAERI Takasaki*

Abstract The effects of electron radiation on CuInS_2 single-crystals grown by the traveling heater method have been examined by photoluminescence (PL) measurement. We have found that electron irradiation leads to a decrease of emission intensities for bound excitons and donor-acceptor pair transitions, and an increase of emission intensities and appearance of structures for deep PL band. Investigating the temperature dependence of PL spectra, an activation energy of some peaks have been obtained.

1. はじめに

未来のクリーンエネルギーとして注目されている宇宙太陽発電は実用化を目指して研究が進められている。従来、衛星用発電にはシリコン太陽電池が用いられてきたが、宇宙空間における放射線により劣化速度が大きいという欠点がある。一方、CIS (CuInSe_2) 系薄膜太陽電池は耐放射線特性に優れており、また軽量であることから宇宙用太陽電池として有望であるが、CIS 系材料の放射線照射による結晶性劣化に関する研究はほとんどなされていない。本研究では CuInS_2 に比べ無毒性であり太陽光に対して最適なバンドギャップを有する CuInS_2 バルク単結晶を用い、電子線照射による CuInS_2 結晶内の欠陥生成について調べるためにフォトルミネッセンス(PL)測定を行った。

2. 実験

図 1 に PL 測定系を示す。測定試料は THM 法によって作製した CuInS_2 バルク単結晶を用いた。電子線照射量(3 MeV)は $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ とした。PL 測定の励起光源には Ti:sapphire レーザー(励起波長: 766 nm)を用い、測定温度は $10 \sim 280 \text{ K}$ である。

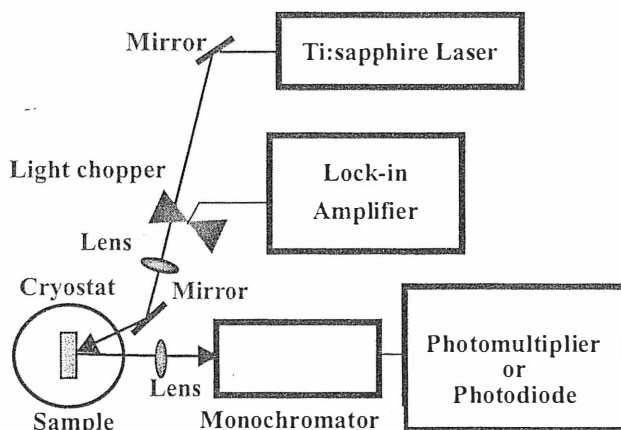


図 1. PL 測定系

3. 結果と考察

3-1. PL スペクトル

図2に as-grown および電子線照射した結晶(照射量: $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$)の PL スペクトルを示す。電子線照射により自由励起子 (E_A : 1.535 eV) および束縛励起子 (E_{x1} : 1.530 eV, E_{x2} : 1.525 eV) の発光強度は 1/30 に、またドナー-アクセプタ (D-A) 対発光 (1.30~1.44 eV) の強度は約 1/3 に減少した。一方、低エネルギー領域 (0.73~1.20 eV) では、電子線照射により幾つもピークが重なったブロードで強い発光を観測した。as-grown 結晶においてもこの領域で約 1/40 と強度は低いが類似した発光を観測している。低エネルギー領域の発光の増大は電子線照射により生成した結晶内の欠陥によると考えられる。

次に電子線の各照射量と、観測された PL スペクトルの主なピークの発光強度との関係を図3に示す。電子線の照射量の増加につれて低エネルギー領域における

ピーク (0.874 eV) の発光強度が増大するのに対し、高エネルギー領域におけるピーク (E_{x2} : 1.525 eV, D-A pair: 1.44 eV) は発光強度が減衰している。これらのことから、各ピークの発光強度の増減は、電子線の照射量に依存して変化していることがわかる。

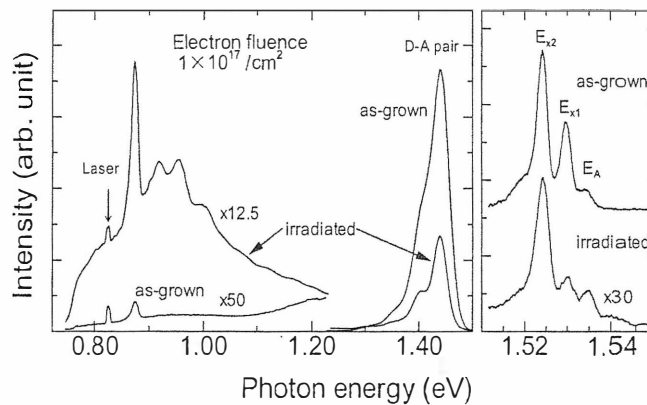


図2. as-grown および電子線照射 CuInS₂ の PL スペクトル

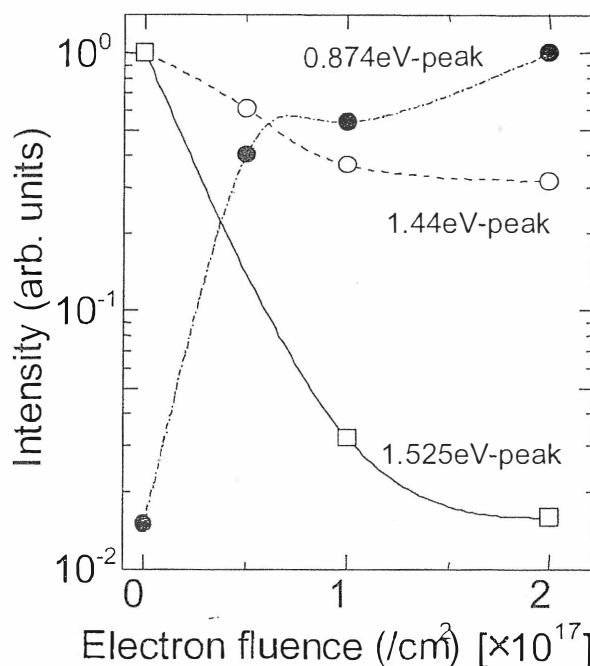


図3. 電子線照射量と PL 発光強度の関係

3-2. PL スペクトルの温度依存性

図4に0.75 eVから1.5 eVのエネルギー領域におけるPLスペクトル(電子線照射量: $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$)の温度依存性(10~280 K)を示す。D-A対発光は温度が10 Kから80 Kまで上昇すると急速に発光強度が減少し100 Kでは完全に消滅する。一方、深いPLバンド領域の発光では低温で見られるブロードな発光に重畳した小さなピークは温度が上昇すると観測されなくなり、280 Kでは0.874 eVの鋭いピークと0.95 eVのブロードなピークが残る。また温度によるピーク位置の変化はほとんどなく、再結合過程に伝導帯や価電子帯は含まれないことがわかる。

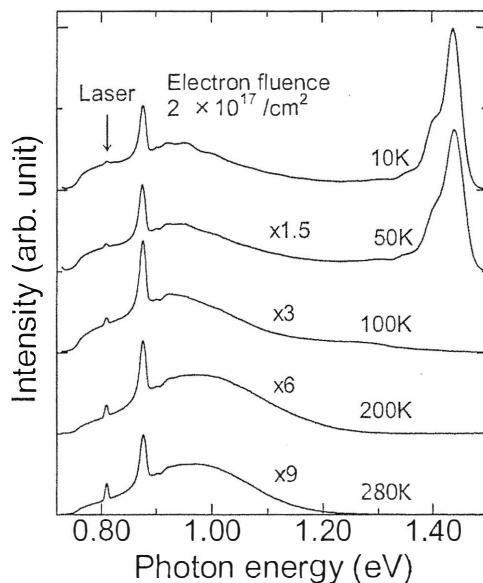


図4. 電子線照射 CuInS₂ の温度依存性
PL スペクトル

3-3. 深い PL バンド領域の波形分離

各温度における PL スペクトル(電子線照射量: $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$)をガウス関数によって波形分離を行い、深い PL バンド領域について検討を行った。10 Kにおける PL スペクトルを図5に示す。また比較のために as-grown 結晶の PL スペクトルを図6に示す。2つのスペクトルを比較すると、深いPLバンド領域において、電子線照射結晶のスペクトルでは as-grown 結晶の場合現れない幾つかのピーク(矢印)を観測した。これらのピークは電子線照射によって生じた欠陥が起源であると考えられる。

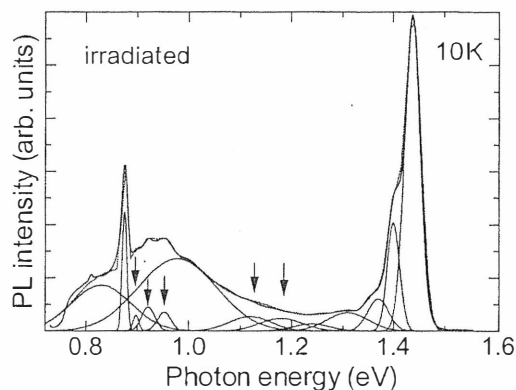


図5. 波形分離した PL スペクトル
(電子線照射結晶)

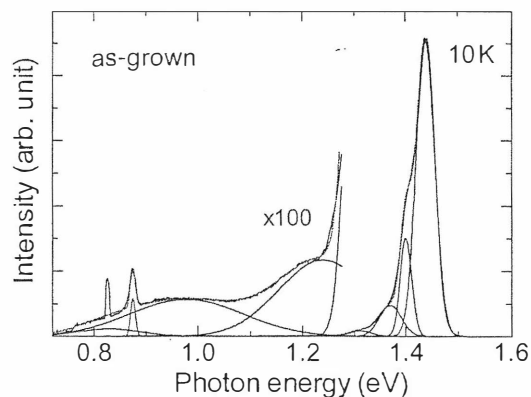


図6. 波形分離した PL スペクトル
(as-grown)

PL スペクトル(電子線照射

量: $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$) を分離した各ピークのエネルギー位置と温度との関係を図 7 に示す。各ピークのエネルギー位置は温度の変化によってほとんど変化していないことがわかる。

3-4. 活性化エネルギー

電子線照射結晶 (照射量: $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$) の PL スペクトルを波形分離して得た幾つかのピークの内、as-grown の場合と共通なピークの面積強度と温度との関係を図 8、また電子線照射によって新たに生成されたピークの面積強度と温度との関係を図 9 に示す。それぞれのピークにおける活性化エネルギーの値は共通なピークである 0.83 eV-peak および 0.876 eV-peak ではそれぞれ 76 meV および 33 meV である。また 電子線照射によって新たに生成されたピークでの値は 0.922 eV-peak および 0.953 eV-peak 共に 0.07~0.09 eV 程度である。

電子線照射により現れたピークの活性化エネルギーは as-grown の場合と共通なピークと比べ大きいことがわかった。今後さらにこれらの欠陥の起源について検討を行う。

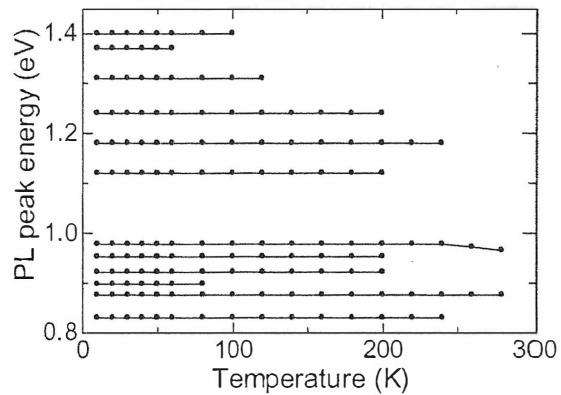


図 7. 電子線照射結晶の PL スペクトルにおける各ピークのエネルギー位置と温度との関係

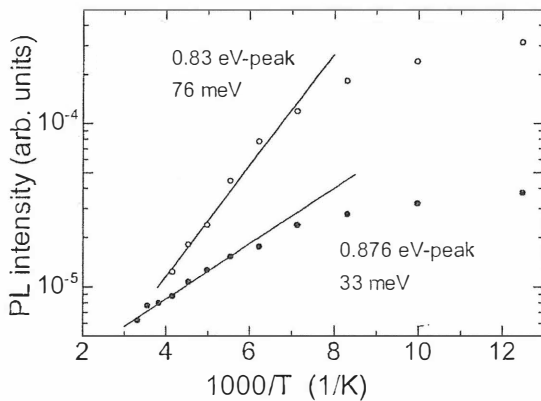


図 8. as-grown との共通ピーク

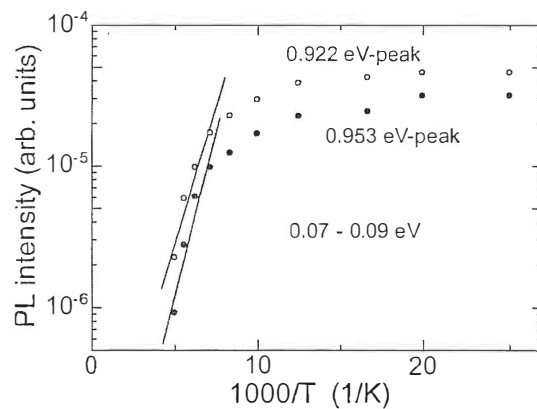


図 9. 電子線による新たなピーク

4. 結論

THM 法により作製した CuInS_2 単結晶に電子線を照射し、その PL スペクトルを測定することにより、電子線照射による影響について検討を行った。電子線照射により励起子、D-A 対遷移の発光強度が減少し、深い PL バンド領域においては発光の増大および新たな構造の出現を確認した。また PL スペクトルの温度依存性により各ピークの活性化エネルギーを求めた。

CuInS₂ 自由励起子発光減衰の励起繰り返し周波数依存性

Excitation-repetition-rate dependency of emission decay of free excitons in CuInS₂

大阪府立大学大学院 工学研究科 電子物理工学分野

大西隆士 胡舸 安福孝治 脇田和樹

T. Onishi, G. Hu, K. Yasufuku, and K. Wakita

Department of Physics and Electronics, Graduate School of Engineering,
Osaka Prefecture University,

Abstract The relaxation process of excited free excitons have been investigated using the time-resolved PL measurement with the excitation system of variable pulse interval. It is found that values of the time-constant on the fast component of the free exciton emission which associated with free exciton relaxation, increase with decreasing pulse interval. The relaxation state of A free excitons is also discussed.

1. はじめに

我々はこれまで、CuInS₂ の A 自由励起子(E_A)発光減衰を観測し、この減衰曲線が非輻射緩和過程による速い減衰と輻射再結合過程による遅い減衰から構成されていることを示した¹⁾。また、B 自由励起子(E_B)に共鳴した励起では非共鳴での減衰に比べ、 E_A 発光減衰の遅い因子の時定数はほとんど変化しないが、速い因子の時定数は減少することを観測した。この現象を説明するために自由励起子の緩和モデルを提案した²⁾。今回さらに詳細に緩和過程を調べ、緩和モデルを検証するために、励起光のパルス間隔をサブナノ秒領域まで変化できる測定系を構築して、 E_A 発光の減衰特性を測定した。

2. 緩和モデル

図 1 に提案した非共鳴励起 (a) および E_B 共鳴励起 (b) における自由励起子の緩和モデルを示す。図中の E_{EX} は励起エネルギー、 E_a は基底状態から E_B までのエネルギーを示す。また、●は電子-正孔対を表している。 E_B 共鳴励起では非共鳴励起と比べ E_B の生成効率が高く、結果として E_A 発光準位に効率よく緩和する。特にパルス励起下では、共鳴励起により自由励起子の生成効率が高くなるため E_A 自由励起子が非輻射緩和する準位 (lower state) における占有率は低下すると考えられる。従って、共鳴励起状態では E_A 発光準位からの緩和確率が高くなり、速い因子の時定数の減少を招くと考えられる。今回、我々はこの提案した緩和モデルを検証するために E_A 自由励起子の緩和準位 (lower state) の占有率を制御し、発光減衰を詳しく調べることを試みた。

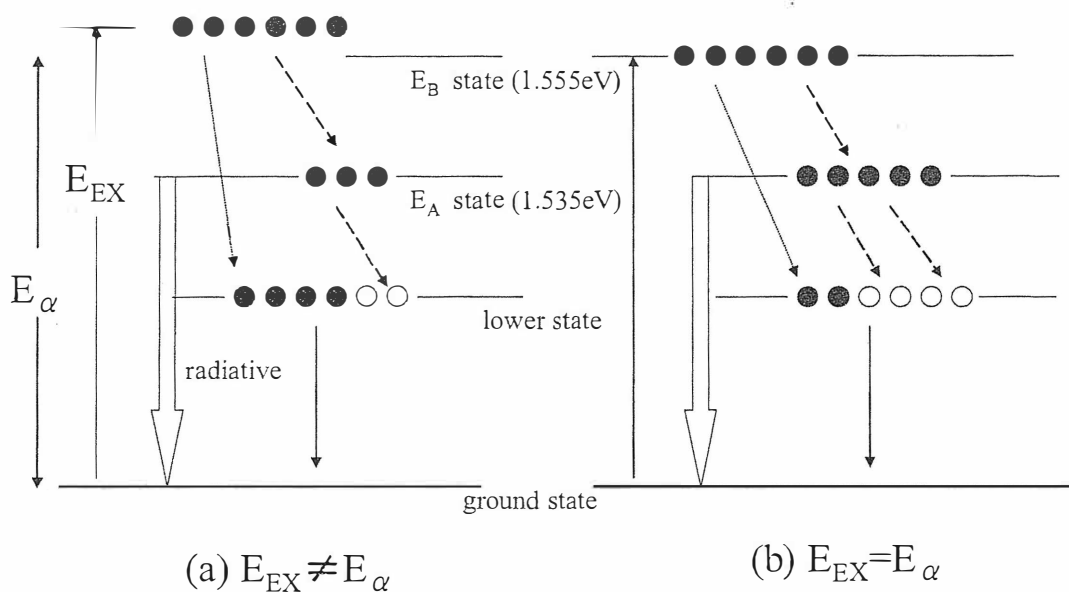


図1 非共鳴励起 (a) および E_B 共鳴励起 (b) における自由励起子の緩和モデル。 E_{EX} は励起エネルギー、 E_{α} は基底状態から E_B までのエネルギーを示す。また、●は電子-正孔対である。

3. 実験

測定試料として THM 法により製作した CuInS_2 単結晶を使用し、10 K まで冷却可能な He 循環型クライオスタットに装着した。測定系の概略図を図2に示す。励起光源には Ti:sapphire レーザー (パルス幅: 2 ps、繰り返し周波数: 82 MHz) を用いた。平均励起強度は 0.4 W/cm^2 とした。励起光 (766 nm) はビームスプリッターによって分離し、一方の光路にあるコーナーキューブを移動させることにより光路長を変化させ、分離した2つの励起光の試料への到達時間を制御した。集光した発光はポリクロメーターによって分光後、ストリークカメラを用いて検出した。また、励起光の分離の有無に

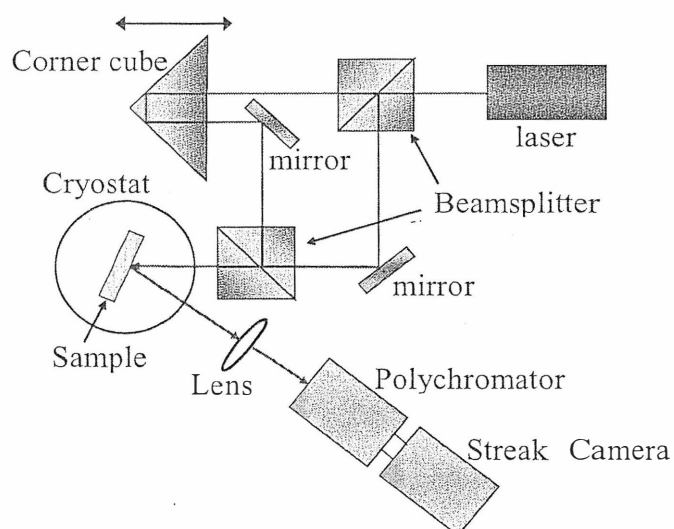


図2 測定系の概略

よるパルスの状態を図3に示す。

3. 結果

図4にCuInS₂のバンド端近傍のPLスペクトルを示す。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、 E_{x3} : 1.520 eV)の発光が現れている。図5に10 KにおけるA自由励起子発光の減衰特性を示す。パルス間隔は0.32 nsおよび12.2 ns(励起光分離なし)である。発光減衰の初期(<300 ps)では明らかにパルス間隔12.2 nsの場合(励起光分離なし)に比べ、0.32 nsの減衰が遅くなっていることがわかる。これらの減衰曲線は、以前の観測した場合と同様にdouble exponentialによって分離でき、遅い減衰の時定数は約320 psと一定であり、輻射寿命に対応している。一方、非輻射緩和過程による速い減衰の時定数(τ_1)とパルス間隔との関係を図6に示す。パルス間隔を0.9 nsまで減少させても時定数は約46 psとほとんど変化しないが、それ以下では τ_1 が増大し、パルス間隔0.1 nsでは54 psになることがわかる。

4. 検討

非輻射緩和過程による速い減衰の時定数 τ_1 とパルス間隔との関係から、パルス間隔が小さい領域ではA自由励起子の緩和準位の占有率が高く、結果として自由励起子の緩和時間が遅くなっていると考えられる。従って、この結果は提案した緩和モデルを支持していることがわかる。

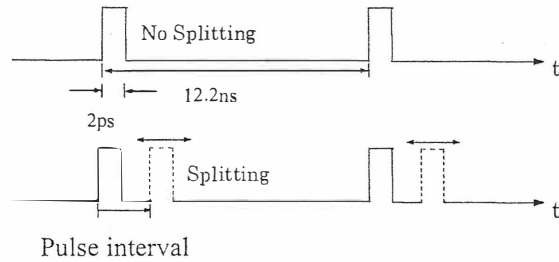


図3 パルス間隔の状態

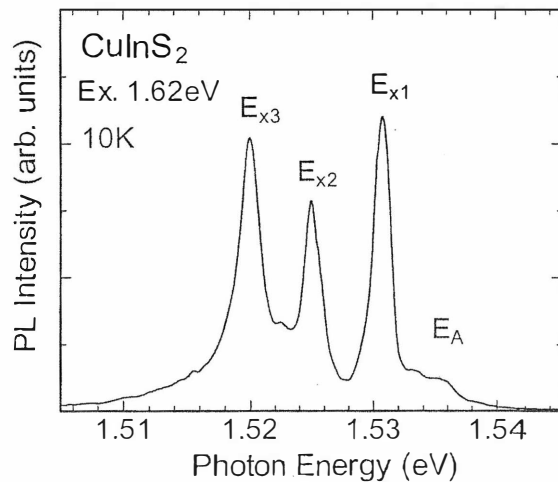


図4 PL スペクトル

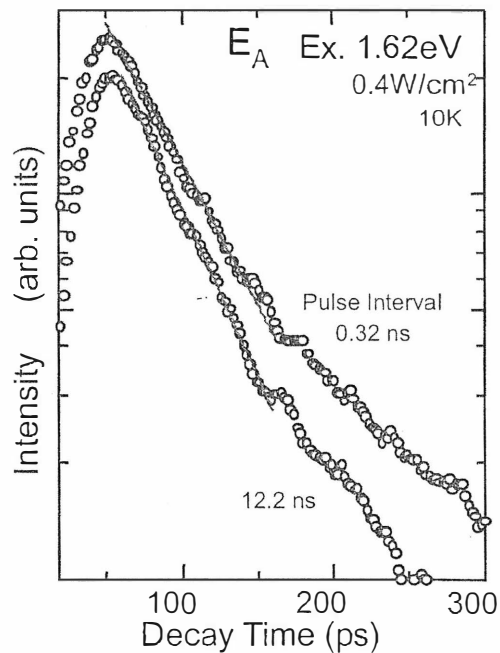


図5 E_A の発光減衰特性

次に、A 自由励起子の緩和準位について検討する。図4の CuInS₂ の PL スペクトルより、A 自由励起子 (E_A) からの緩和先の可能性として束縛励起子 (E_{x1} 、 E_{x2} 、 E_{x3}) が考えられる。それぞれの束縛励起子 (E_{x1} 、 E_{x2} 、 E_{x3}) の発光減衰を測定すると (図7)、 E_{x2} の時定数は 2.1 ns、 E_{x3} の時定数は 3.5 ns なのに対して、 E_{x1} は double exponential でフィッティングでき、その時定数は 120 ps および 500 ps となり 1 ns 以下であることがわかる。A 自由励起子の緩和準位の占有率は 1 ns 以下で変化していることから、緩和準位は E_{x1} 束縛励起子準位であると考察した。

5. 結論

パルス間隔可変な時間分解 PL 測定系を構築し CuInS₂ の A 自由励起子発光減衰の測定を行った。自由励起子の緩和過程に対応する速い減衰因子の時定数 τ_1 はパルス間隔が 1.0 ns 以下で増大することがわかった。このことは我々が提案した緩和モデルを支持している。また A 自由励起子の緩和準位について考察した。

参考文献

- 1) K. Wakita, K. Nishi, Y. Ohta, and N. Nakayama, Appl. Phvs. Lett., **80**, 3316 (2002).
- 2) K. Wakita, N. Nakayama, and G. Hu, Thin Solid Films, **1431-1432**, 181 (2003).

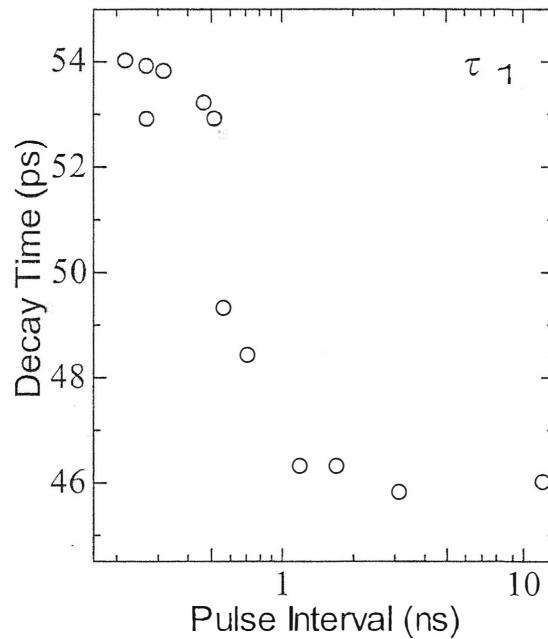


図6 パルス間隔と τ_1 の関係

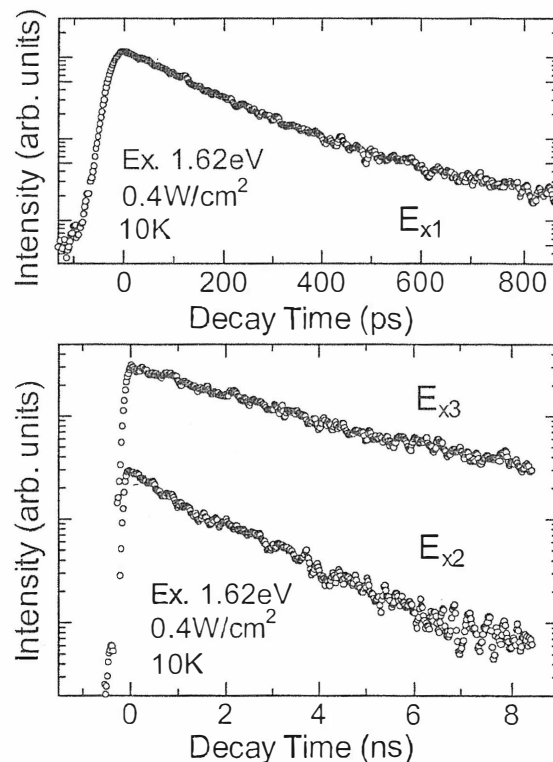


図7 E_{x1} 、 E_{x2} 、 E_{x3} の発光減衰特性

塗布熱分解法による Cu-In プレカーサ作製の最適化

The optimum condition to prepare Cu-In precursor by Metal-organic Decomposition

東京理科大学・工学部¹・理工学部²、筑波大学物理工学系³

高山直樹¹ 中西久幸² 秩父重英³ 安藤静敏¹

Naoki Takayama¹, Hisayuki Nakanishi², Shigefusa Chichibu³, Shizutoshi Ando¹

Faculty of Engineering¹, Faculty of Science & Technology², Tokyo University of Science

Institute of Applied Physics, University of Tsukuba⁴

Abstract We have prepared Cu-In precursor by Metal-organic decomposition (MOD) using metal naphthenates with Oxidation-reduction process. CuInSe₂ (CIS) thin films have obtained by selenization using diethylselenide [(C₂H₅)₂Se:DESe]. However, we observed different phases on prepared CIS thin films surface by morphology photograph. We prepared Cu-In precursors in various gas to improve crystallinity of CIS thin films. As a result of experiments, we concluded that N₂+H₂ gas flow process was useful to prepare Cu-In precursors.

1. はじめに

CuInSe₂ (CIS) は、シリコンと比較して光吸収係数が 1×10^5 [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、次世代の薄膜太陽電池として注目されている。本研究では、CIS 系薄膜太陽電池の量産性、低コスト化および大面積化のために、有機金属塩を原料に用いた塗布熱分解により CIS 薄膜の作製を行ってきた[1]。これまで、原料としてナフテン酸 Cu およびナフテン酸 In を用いて作製したが、Cu-In precursor 作製時の熱分解過程において原料からの残留カーボンが混入し、結晶性の良い CuInSe₂ 薄膜が得られなかった。そこで、Cu-In precursor 中の残留カーボンの混入を防ぐために熱分解過程に酸化と還元のプロセスを導入したところ、それらの問題が改善され、Cu-In precursor 中にカーボン等の混入が著しく減少し、より結晶性の良い CIS 薄膜の作製に成功した。Se 化は Se 元素を用いた方法で行ってきたが、蒸気圧制御の難しさなどから再現性のある良質で、且つ、結晶性の良い CIS 薄膜が得られなかった。近年、ジエチルセレン [(C₂H₅)₂Se: DESe] を用いた Se 化により結晶性の良い CIS 薄膜が作製された報告がなされている[2][3]。そこで我々も再現性のある結晶性の良い CIS 薄膜を作製するために、塗布熱分解法に酸化還元法を導入して作製した precursor を、ジエチルセレンを用いた Se 化方法で Se 化を行い、CIS 薄膜を作製した。しかしながら、作製された CIS 薄膜表面上には異相性の物質が見られた。

本研究では、CIS 薄膜上にある異相性の物質の解明と、より良質な CIS 薄膜を得るための Cu-In precursor 作製プロセス最適化を検討した。

2. 実験方法

Cu-In precursor の作製は、原料であるナフテン酸 Cu (3wt%) および In (5wt%) を 1:1 のモル比で秤量、攪拌を行い、スピンコーターによりコーニング 7059 上に塗布し、これを、赤外線加熱ランプを用いて熱分解を施した。雰囲気ガスには、 N_2 、 O_2 と N_2+H_2 (10%) (酸化還元法)、 N_2+H_2 (10%) の 3 パターンを使用した。最後に、これらの Cu-In precursor を、DESe を用いた Se 化により CIS 薄膜を作製した。

3. 結果および考察

図 1 に様々な雰囲気中で Cu-In precursor を作製した後、Se 化によって作製した CIS 薄膜表面モフォロジーを示す。 N_2 中および N_2+H_2 中で Cu-In precursor を作製し Se 化を施した CIS 薄膜の表面には異相性な物質は見られない。しかし、酸化還元法を用いて作製した CIS 薄膜の表面は、異相性な物質が表れていた。CIS 薄膜表面上に異相性な物質が表れるには、酸化還元法のプロセスに因果関係があると考えられる。

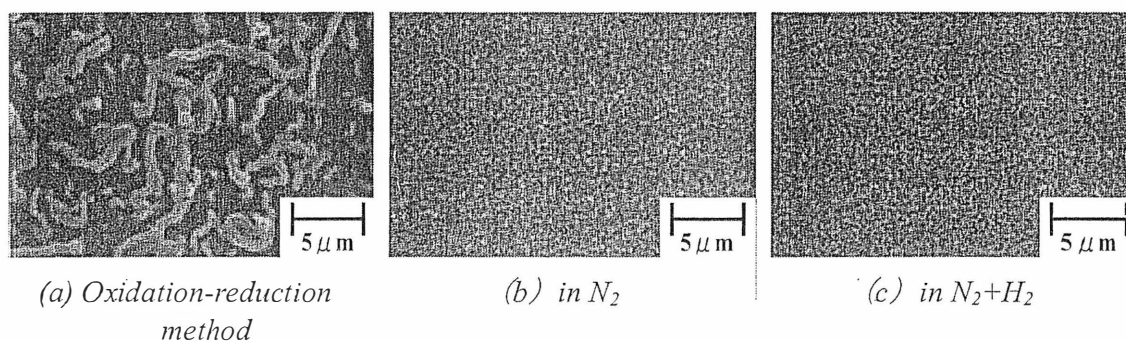


Fig1. SEM photographs of CIS thin films selenized by DESe, Cu-In precursors were prepared by MOD method in various gas.

図 2 に様々な雰囲気中（熱分解プロセス）で Cu-In precursor を作製した後、Se 化によって作製した CIS 薄膜の XRD パターンを示す。酸化還元法を用いて作製した CIS 薄膜と N_2 中での熱分解にて作製した CIS 薄膜を比較すると、前述の CIS 薄膜は (103) 等の奇数面の回折強度が見られる。よって、Cu-In precursor 作製時の熱分解過程に酸化還元法を用いると CIS 薄膜の結晶性が向上すると考えられる。一方、 N_2+H_2 中で作製した CIS 薄膜も、 N_2 中で作製した CIS 薄膜に比べ、奇数面の X 線回折強度が見られることから結晶性が向上していると考えられる。しかしながら、酸化還元法および N_2+H_2 中

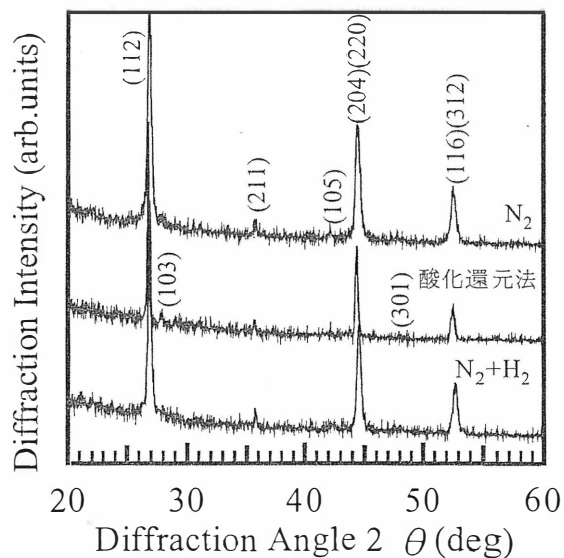


Fig2. XRD patterns of CIS thin films selenized by DESe, Cu-In precursors were prepared by MOD method in various gas.

で作製した CIS 薄膜は、大きな違いは見られなかった。

そこで、図 3 に様々な雰囲気中で作製したときの Cu-In precursor の XRD パターンを示す。N₂+H₂ 中で作製した Cu-In precursor は、異相な回折強度が見られずアモルファス状であった。一方、N₂ 中、O₂ 中（酸化のみ）、酸化還元法で作製した Cu-In precursor は、In₂O₃ の X 線回折ピークが見られた。特に、酸化還元法で作製した Cu-In precursor は、酸化過程でできた In₂O₃ が還元過程で還元されずに残留していることから、その効果は低いと考えられる。

次に様々な雰囲気中で Cu と In 薄膜を作製した。図 4 に様々な雰囲気中で作製した Cu および In の XRD パターンを示す。Cu の場合、N₂ 中と N₂+H₂ 中で作製したときは、Cu の X 線回折ピークしか見られないが、酸化を施して作製したときは、CuO の X 線回折ピークが見られる。しかし、その後 N₂+H₂ 処理を施すことにより CuO は還元され、Cu だけになった。In の場合、N₂ 中で作製したときは、In の X 線回折ピークのほかに In₂O₃ の X 線回折ピークも見られた。N₂+H₂ 中で作製したときは、アモルファス状であった。一方、酸化を施して作製した In は In₂O₃ の X 線回折ピークが見られ、その後 N₂+H₂ 処理を行って還元を施しても In₂O₃ は還元されずに残留していた。よって、Cu は酸化還元しやすいが、In の場合、酸化はするが還元は難しいことが分

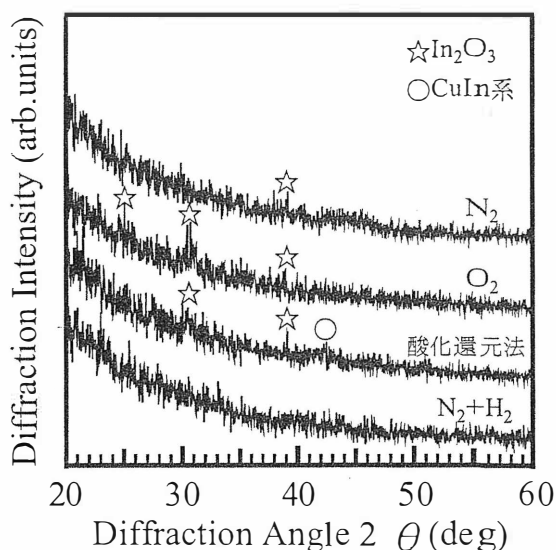


Fig3. XRD patterns of Cu-In precursors were prepared by MOD method in various gas.

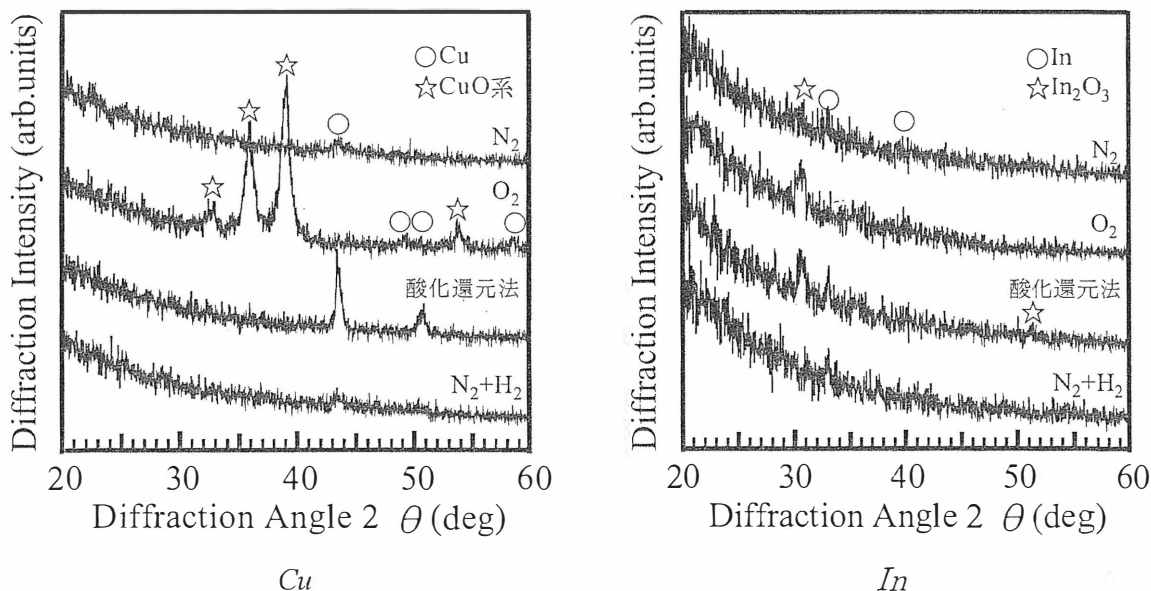


Fig4. XRD patterns of Cu and In thin films prepared by MOD method in various gas.

かった。以上のことから、酸化還元法を用いて作製した Cu-In precursor は、酸化過程で In_2O_3 が形成され、還元過程でそれが還元されずに残留していると考えられる。そして、酸化還元法を用いて作製した CIS 薄膜上に見られた異相性の物質は、 In_2O_3 が Se 化時に影響してできたものだと考えられる。また、Cu-In precursor 作製時の熱分解過程で最適な雰囲気は、異相性の X 線回折ピークが見られなかった N_2+H_2 が良いことが分かった。

最後に、Cu-In precursor に含まれる残留カーボンについて、図 5 に N_2 中と N_2+H_2 中で作製した Cu-In precursor の FT-IR スペクトルを示す。 N_2+H_2 中と N_2 中で作製した Cu-In precursor を比較すると、 N_2+H_2 中で作製した Cu-In precursor は CO 基が減少していることが分かる。よって、最適雰囲気ガスは N_2+H_2 が適切であると考えられる。

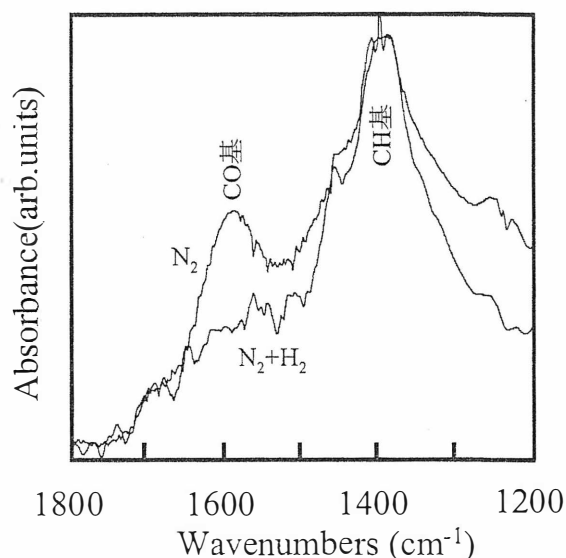


Fig5. FT-IR spectrum of Cu-In precursors, we prepared them by MOD method in N_2 and N_2+H_2 .

4. 結論

異相性のある物質が CIS 薄膜表面上に表れたのは、Se 化時に酸化還元法で還元できなかった In_2O_3 の酸素が、CIS 薄膜に影響を与えたためと考えられる。これを改善し、良質な CIS 薄膜を作製するには、Cu-In precursor 作製時の熱分解過程で flow gas に N_2+H_2 (10%) を用いることが最適であることが分かった。また、この方法を用いれば Mo 電極に酸化のダメージを与えないので、有機金属塩を用いた塗布熱分解法で Mo/glass 上に CIS 薄膜を作製することが期待できる。

謝辞

本研究の一部は、「21世紀 COE プログラム」「未来型機能を創出する学際物質科学の推進」(筑波大学大学院 数理物質科学研究科)の研究助成を受けた。

参考文献

- [1] S. Ando *et al.*, Inst Phys. Conf. Ser. No.152: Section A: Crystal Growth and Characterizaion, p.353 (1998)
- [2] S.F.Chichibu *et al.*, J.Cryst. Growth **243** (2002) 404-409
- [3] T. Yamamoto *et al.*, J. Phys. & Chem. Solids **64**, (2003)

Ca_(1-x)Eu_xGa₂S₄ 化合物混晶の作製とその光吸収及び発光特性

Preparation of Ca_(1-x)Eu_xGa₂S₄ compounds and their absorption and photoluminescence

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, Keo Takizawa

Abstract CaGa₂S₄ compounds doped with Eu can be prepared at any mol% of Eu, since the Ca atoms in CaGa₂S₄ can be completely substituted by Eu atoms. Here we have planned to prepare compounds of Ca_(1-x)Eu_xGa₂S₄ by continuously varying x value. We have also measured absorption spectra and investigated the relation between the intensity of emission and Eu concentration.

1. はじめに

CaGa₂S₄ は、希土類を添加するとその種類に応じて様々な可視領域の発光を示し、EL 母体材料として有望視されている。中でも、Ce を添加した化合物は、高輝度の青色発光を示すことが知られている。¹⁾ 熔融法による作製において、Ce を約 1mol% 以上添加した単結晶は、黒色化し気泡やクラックが出現する。また、この濃度以上添加すると発光強度が減少するなど、視覚的にも光学的にも結晶性が劣化するため、高濃度の Ce 添加は単結晶作製においては困難である。一方、Eu を添加すると Ce の場合と同様な幅広い緑から赤色領域での発光を示す。Eu は CaGa₂S₄ へは高濃度に添加が可能であり、Eu で Ca を完全に置換した EuGa₂S₄ の作製もできる。EuGa₂S₄ 化合物は、Eu 固有の発光に関して高い量子効率をもつことが予想されるが、融点が 1200℃ 以上のため、石英管を増埧にした熔融法での単結晶作製が困難である。そこで、本研究では Eu の添加濃度を連続的に変化させ、Eu 濃度と発光効率の関係を調べることにより、融点が 1200℃ 以下で、かつ高い発光効率を有する単結晶の作製の可能性について調査をした。良質な単結晶が作製されれば、赤色から緑色領域における波長可変レーザーの実現が期待できる。

2. 実験

擬二元系状態図の作成

Eu がどの mol 濃度まで CaGa₂S₄ に添加できるかを調べるために、CaGa₂S₄ と EuGa₂S₄ を両端にとり擬二元系状態図の作成を試みた。

初期原料に Ca、Ga₂S₃、EuS、S を用い、総量が 0.3g になるように Ar 雰囲気中で秤量した。原料を石英管に真空封入し、示差熱分析によって化合物の融点と凝固点を調べた。

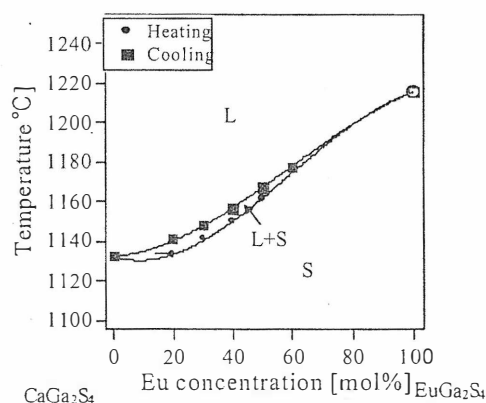


Fig.1 Phase diagram of the CaGa₂S₄-EuGa₂S₄ system.

Fig.1に作成した状態図を示す。EuGa₂S₄の融点と凝固点は報告値である。⁴⁾ 示差熱分析により合成した化合物の粉末X線回折を測定し、Eu濃度に対する格子定数の変化を調べた。両端のCaGa₂S₄とEuGa₂S₄は、a軸、b軸、c軸がそれぞれ異なるFddd構造をとるが、混晶においても同じ構造となり、格子定数は、3軸ともEu濃度に対し一様に変化した。この図より、両化合物は固溶体を形成することが分かった。

発光測定

励起光源にHe-Cdレーザー(325nm、23mW)を用い、室温において発光スペクトルを測定した。試料は、示差熱分析で合成した多結晶を粉砕したもの、さらに、Eu-1mol%、2mol%、20mol%に関しては単結晶を粉砕したものも使用した。発光の形状依存性を無くすために、粉砕した試料を石英チューブ(内径3mmΦ)に入れ測定した。また、Eu-10mol%、20mol%の単結晶については、温度変化も測定した。

Fig.2に測定した発光スペクトルを示す。発光スペクトルの発光量(スペクトルの積分面積)は、光の吸収量で規格化していないが、強度一定のレーザー光で励起したところ、Eu-25mol%付近で最大を示し、それより高濃度側では減少した。(Fig.3)

スペクトルのピーク位置は、約25mol%までは一定であり、その後、高エネルギー側へシフトした。この原因については不明である。

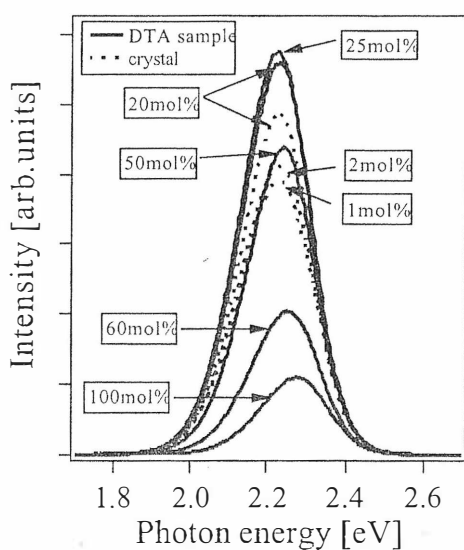


Fig.2 PL spectra of $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($x=0.01\sim 1$) compounds at room temperature.

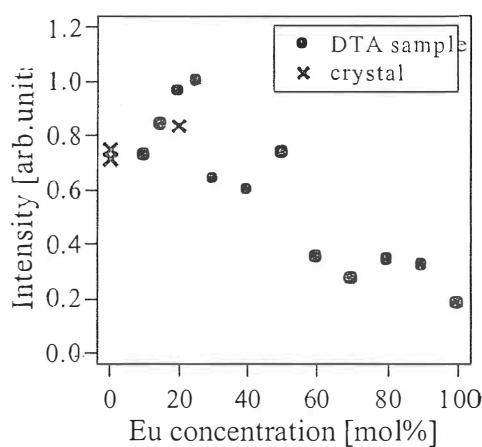


Fig.3 Intensity of PL spectra of $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($x=0.01\sim 1$) compounds

室温測定において、発光量の大きかった Eu-20mol% の単結晶と、それと比較するために Eu-10mol% の単結晶を作製し、それらについて発光スペクトルの温度変化を測定した。Fig.4 に Eu-20mol% の測定結果を示す。スペクトルのピークエネルギー値は、Eu-1mol% では温度に対し一定であった。⁵⁾ 一方、Eu-10mol%、20mol% については、温度が約 160K 以下になると室温でのピークエネルギー位置より約 40meV 高エネルギー側へシフトした。(Fig.5) これは、Eu を過剰に添加した効果と考えられる。これらの原因については、更なる研究が必要である。

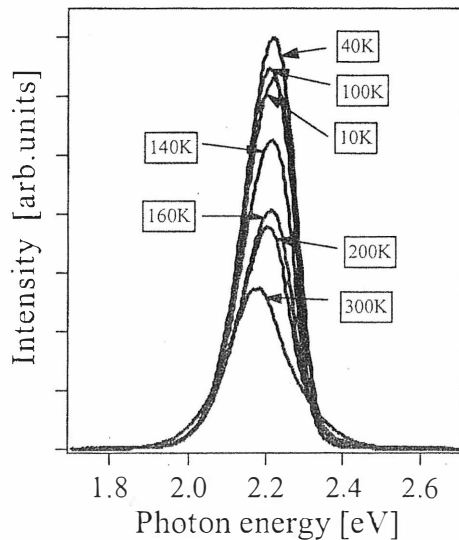


Fig.4 PL spectra of a $\text{Ca}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}\text{Ga}_2\text{S}_4$ single crystal at various temperatures.

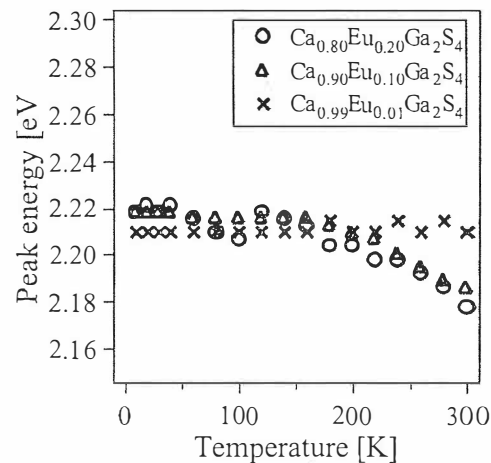


Fig.5 Temperature dependence of peak energy of PL spectra of $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($x=0.01, 0.10, 0.20$) single crystals.

光吸収測定

Eu-0mol%, 1mol%, 10mol%, 20mol% の単結晶について、光吸収測定を行った。光源には、ハロゲンランプ、重水素ランプを用いた。

Fig.6 に室温における測定結果を示す。グラフ中の括弧内は、試料の厚さである。Eu-1mol% (Δ 印) では、母体の吸収端 ($\blacktriangle$ 印) の裾に、約 3.1eV と 3.7eV にピークを持つ 2 つの吸収バンドが観測された。⁵⁾ これらのピーク位置は、温度に対して変化せず一定であった。したがって、観測された吸収バンドは、Eu の内殻遷移によるものと考えられる。Eu-10mol% ($\bullet$ 印) では、約 3.1eV にピークを

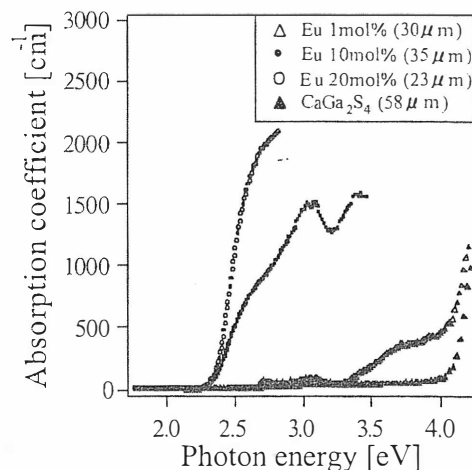


Fig.6 Absorption spectra of $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($x=0, 0.01, 0.1, 0.2$) single crystals at room temperature.

持つ吸収バンドと、その低エネルギー側に肩状の吸収が得られた。また、吸収バンドの立ち上がりは、 CaGa_2S_4 の吸収端より 1.8eV 低エネルギー側の 2.3eV に観測された。Eu-20mol% (○印) においても、吸収の立ち上がる位置は同様であった。Eu 濃度が上昇すると、これらの吸収量が増えることから、観測された吸収は Eu の内殻遷移によるものと考えられる。しかし、これらの吸収端は、基礎吸収端と区別して観測することができず、どの励起レベルへの光学遷移に対応するかは同定できなかった。現段階では結果が不十分であるため、温度変化や試料をさらに薄く研磨し、測定する必要がある。

3. まとめ

作製した CaGa_2S_4 -Eu Ga_2S_4 擬二元系状態図より、両化合物は固溶体を形成し、格子定数は Eu 濃度になめらかに依存することから、Eu は CaGa_2S_4 に対して連続的に添加が可能であることが分かった。

発光測定において、発光スペクトルの発光量は Eu-25mol% で最大を示した。この濃度では融点が 1145℃ であるため、石英管を用い熔融法によって単結晶を作製することが可能である。スペクトルのピークエネルギー値は、Eu 濃度の増加、または低温になることによって高エネルギー側へシフトした。この原因は、Eu は濃度が増えたことにより、Eu 間の相互作用が大きくなり、Eu の基底状態、励起状態のエネルギーバンドが広がるためと予想される。このため、Eu-10mol% と 20mol% の単結晶において、発光スペクトルのピークエネルギー値は温度に対し変化し、吸収バンドの立ち上がりは基礎吸収端より 1.8eV 低エネルギー側で観測されたと考えられる。Eu-Eu 原子間距離は、計算によると、Eu 濃度が約 10mol% (約 10 Å) まで急激に減少し、それより高濃度では緩やかに減少する。よって、Eu は原子間距離が約 10 Å より小さくなると相互作用が大きくなると考えられる。これを検証するためには光吸収スペクトルの温度変化や励起スペクトルの測定が必要である。また、Eu 濃度の増加と共に、基礎吸収端も変化するとも考えられる。現実には、Eu に関与する吸収が強く、両者を区別して測定することが困難である。今後は、様々な Eu 濃度の単結晶を作製し、吸収スペクトルを測定し、Eu の吸収と基礎吸収端との関係を明らかにしたい。

参考文献

- 1) T.E.Peter, J.A.Baglio : J.Electrochem. Soc. **119** (2) (1972) 230
- 2) S.Iida, T.Matsumoto, N.T.Mamedov, Y.Maruyama, A.I.Bayramov, B.G.Tagiev, O.B.Tagiev and R.B.Dzhabbarov : Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) Lett.857.
- 3) S.Iida, A.Kato, M.Tanaka, H.Najafov, H.Ikuno. : J. Phys. Chem. Solid **64** (2003) 1815-1819
- 4) R.Eholie and M.O.Gorchov : Bull.Soc.Chim.Fran. (1971) 747
- 5) 山岸他 三元多元機能性材料研究会 2002 年度講演会 p-17

パルスレーザー堆積法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の作製と評価 (II)

Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition

長岡技術科学大学

森谷 克彦、田中 久仁彦、打木 久雄

Katsuhiko Moriya, Kunihiro Tanaka and Hisao Uchiki

Nagaoka University of Technology

Abstract

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) is a promising material for low-cost thin-film solar cells owing to the suitable optical band-gap energy of about 1.5 eV and to the large absorption coefficient over 10^4 cm^{-1} . This material is non-toxic, and the elements are abundant in the crust of earth and then inexpensive. In this study, CZTS thin films are prepared by pulsed laser deposition. Some peaks due to (112), (200), (220), (312) and (332) planes of CZTS appear in XRD. The composition of the films is Zn-poor and band-gap energy is about 1.5 eV. The film of suitable optical characterization was obtained at the 400°C annealed sample.

1. はじめに

近年、石油代替エネルギー源として太陽電池が注目され、なかでも普及のためのコスト削減を狙った薄膜太陽電池に焦点が当てられている。特に $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) 薄膜は、次世代薄膜太陽電池用材料として期待されており、各国の研究機関で研究・開発が盛んに行われている。しかし、CIGS の構成元素である In の地殻中の含有量は極めて少ない。しかも、Se は有毒性元素である。そのため、大量生産段階において、資源上の制約および人体・環境に与える問題が懸念される。そこで、In、Se を、地殻中に豊富に存在し、かつ毒性の極めて少ない元素 Zn、Sn、S で置き換えた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (以下 CZTS) 薄膜に着目し、新型薄膜太陽電池への研究を進めている。

2. CZTS 薄膜の作製

2-1. 非晶質 CZTS 薄膜の作製

超音波洗浄を行ったソーダライムガラス (SLG) 基板の上に、パルスレーザー堆積 (PLD) 法により非晶質 CZTS 薄膜を作製した。その実験系を Fig.1 に示す。なお、レーザーは KrF エキシマレーザー (波長 248nm、周波数 30Hz、エネルギー密度 $1.3\text{J}/\text{cm}^2$ 、ショット数 36000 shot) とし、ターゲットには CZTS ペレット ($\text{Cu}_2\text{S} : \text{ZnS} : \text{SnS}_2 = 1 : 1 : 1$ に混合し 750°C - 1 日で固相成長したもの) を用いた。用いた原料は Cu_2S (3N)、ZnS (5N)、 SnS_2 (3N) である。

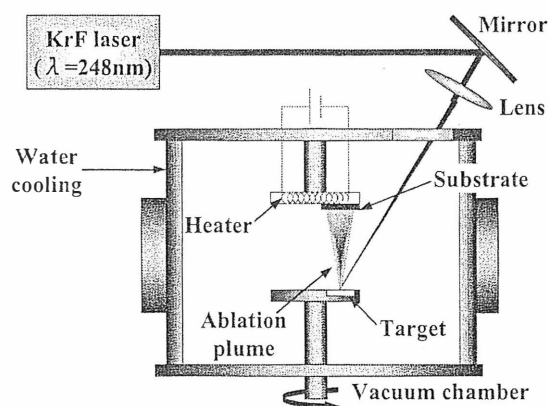


Fig.1 Experimental system.

2-2. アニール処理による多結晶化

作製した非晶質薄膜を大気中でアニールすることにより多結晶 CZTS 薄膜を作製した。アニールは 2°C/min でアニール保持温度まで昇温させ、そして 2 時間保持した後、2°C/min で下降させて行った。本研究では、アニール保持温度を 100°C~500°C まで 100°C 刻みでパラメータとし、同一のアニール条件で CZTS 薄膜を作製した。

3. 薄膜の評価

作製した CZTS 薄膜の評価として、X 線回折、EDS による組成分析、SEM 観察、光吸収測定を行った。

3-1. X 線回折

Fig.2 に X 線回折の結果を示す。アニール前のサンプルではピークは確認できなかったが、アニール温度 300°C 辺りから徐々に CZTS のピークが現れ、400° 500°C のサンプルでは、CZTS の (112)、(200)、(220)、(312)、(332) 面に対応するピークが確認できた。

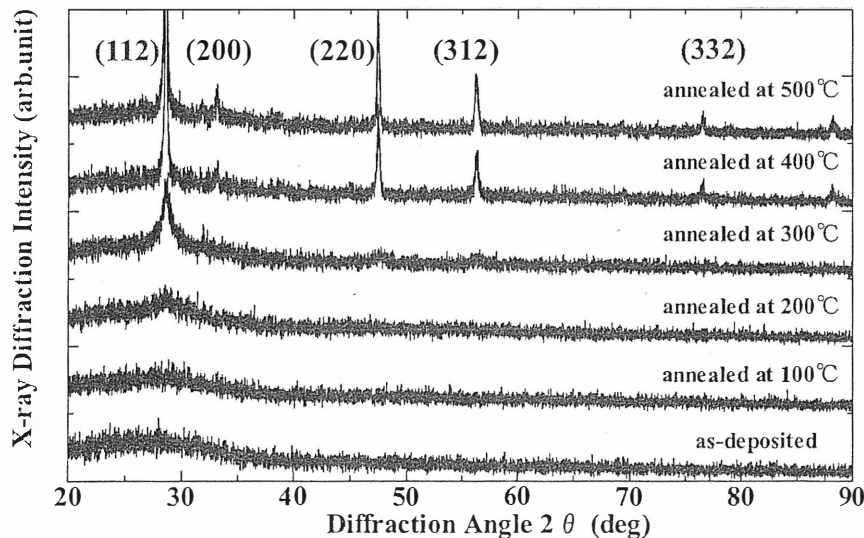


Fig.2 X-ray diffraction patterns of the CZTS thin films on SLG substrate.

3-2. SEM 観察

SEM 観察の結果を Fig.3 に示す。表面 SEM 像においては、1 μm 程度の粒塊が確認された。これらは mapping によって Zn-poor であることが確認されている。このことからこれらの粒は Cu-Sn-S 系の化合物であると推測できる。これらの粒を無くするためには、レーザーのエネルギー密度の最適化が必要であると考えられる。

断面 SEM 像においては異物や空隙も無く、膜表面が比較的フラットな像が得られた。これは太陽電池を構成した際に、直列抵抗成分が低くなるのでよい結果といえる。

3-3. 組成分析

作製したサンプルの組成を調べるため EDS による組成分析を行った。その結果を table.1 に示す。結果より、作製した全てのサンプルにおいて Zn-poor の傾向が見られた。また、ターゲットである CZTS ペレットも Zn-poor の傾向がある。このことから転写率が非常によいことが確認された。従って、CZTS 薄膜の組成を制御するには、ターゲットである CZTS ペレットの組成制御を行えばいいことが確認された。

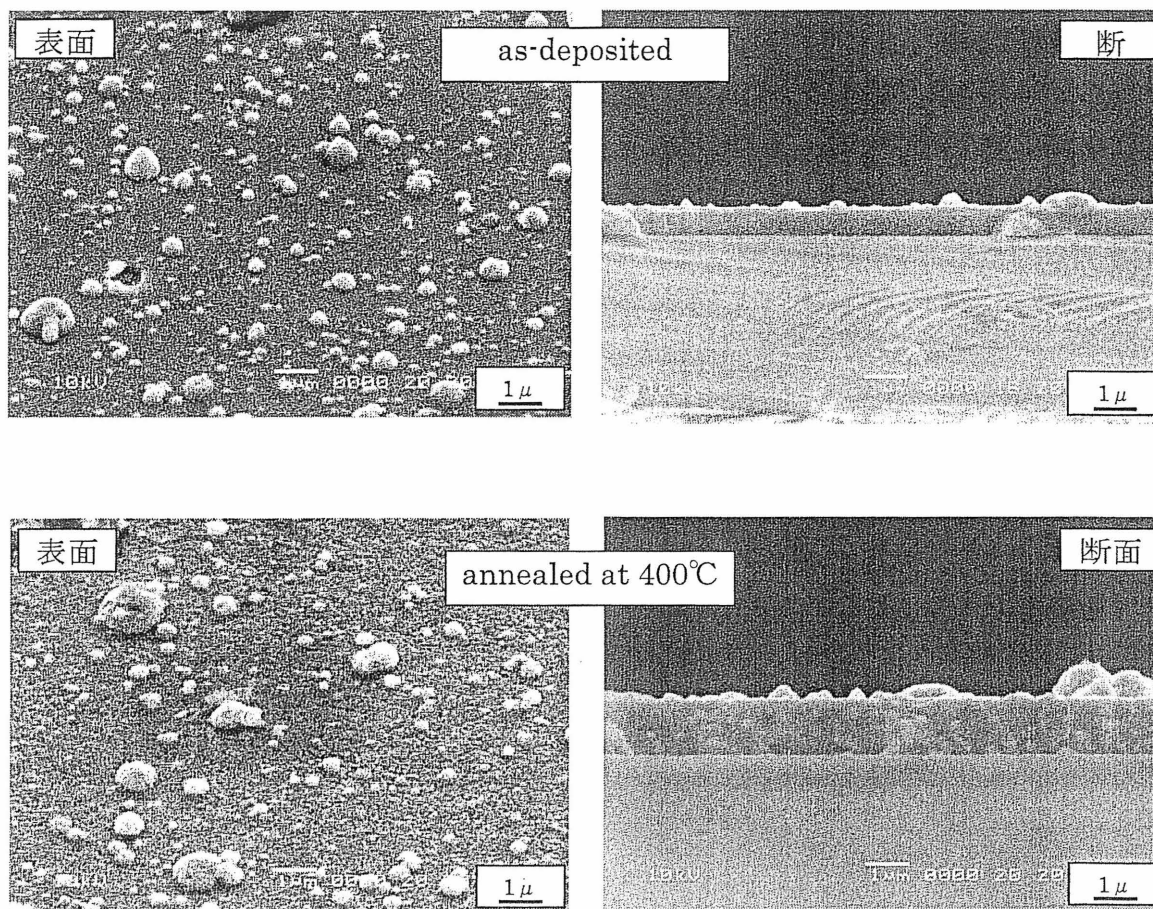


Fig.3 SEM micrograph of surface morphology and cross section of CZTS thin films.

table 1 Chemical composition and compositional ratio of CZTS thin films.

Sample	Cu(at%)	Zn(at%)	Sn(at%)	S(at%)	Cu/ (Zn+Sn)	Zn/Sn	S/ Metal
stoichiometry	25.0	12.5	12.5	50.0	1.00	1.00	1.00
target	28	12	14	46	1.08	0.86	0.85
as-deposited	24	12	16	48	0.80	0.75	0.92
annealed at 100°C	26	12	16	46	0.93	0.75	0.85
annealed at 200°C	27	12	15	46	1.00	0.80	0.85
annealed at 300°C	25	11	16	48	0.93	0.69	0.92
annealed at 400°C	26	12	16	46	0.93	0.75	0.85
annealed at 500°C	29	12	15	44	1.07	0.80	0.79

3-4. 光学特性

Fig.4 に入射光エネルギーに対する $\alpha h\nu$ の 2 乗の特性を示す。ここで α は光吸収係数である。

アニール前のサンプルに比べアニール後のサンプルの方が、より直接遷移的になっている。また、バンドギャップが 1.5eV 程度となっており、CZTS の報告値に対応している。

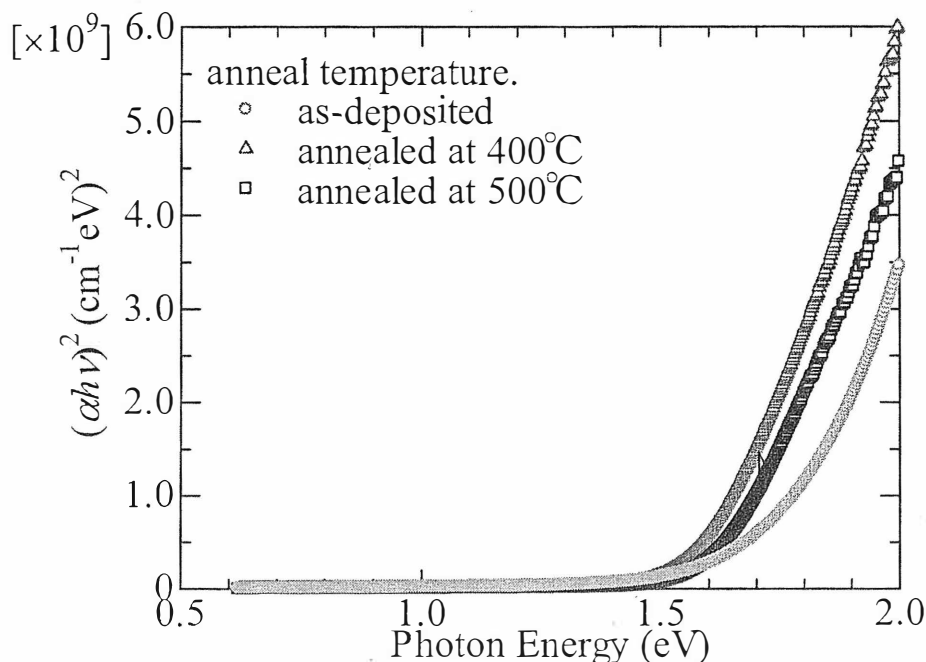


Fig.4 Incident Photon Energy — $(\alpha h\nu)^2$ curve.

4. まとめ

PLD 法により SLG 基板上に CZTS 薄膜を作製し、各種評価を行った。

X 線回折の結果より、CZTS のピークが確認され、作製した膜が CZTS であることが確認された。

SEM 観察の結果より、表面 SEM 像において Cu-Sn-S 系と推測される粒が確認されたが、断面 SEM 像においては異物も空隙も無い良好な SEM 像を得ることができた。

EDS の結果より、作製した全てのサンプルにおいて転写率が非常によいことが確認された。

光学特性として光吸収係数 α を算出した。その結果、バンドギャップが 1.5eV 程度となっており、CZTS の報告値に対応していることが確認された。

5. 謝辞

各種評価やその他研究にご協力いただいた長岡高専の片桐教授に感謝いたします。

6. 参考文献

- [1] K. Ito and T. Nakazawa, "Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films", Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 2094 (1988).
- [2] H. Katagiri, K. Jimbo, K. Mroriya and K. Tsuchida, "SOLAR CELL WITHOUT ENVIRONMENTAL POLLUTION BY USING CZTS THIN FILM", *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, to be published.

真空蒸着法による $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ 薄膜の作製と評価 II

Preparation and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ thin films
by Vacuum Evaporation Method II

東海大学 開発工学部

落合 隆文、松下 裕亮、勝井 明憲

Takafumi Ochiai, Hiroaki Matsushita, Akinori Katsui

School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University

Abstract The 2Cu-Zn-Ge laminated thin films are deposited onto glass or Mo-coated glass substrate, using the vacuum evaporation method, and the $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ thin films are formed by the selenization of those precursors at respective temperatures. The structural, electrical and optical properties of these films have been characterized. As the results, the single phase of $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ was obtained by selenizing of 2Cu-Zn-Ge films onto glass at $400\text{-}500^\circ\text{C}$, but the a little of second phase of MoSe_2 was contained using Mo-coated glass.

1. はじめに

これまで、我々は $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ などの多元化合物について研究を行っており、その中で $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ が太陽電池の光吸収層として最適なバンドギャップを持つことを示してきた。^{1,2)}

そこで、 $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ を薄膜太陽電池として応用するための薄膜化の研究を行ってきた。³⁾ ここでは、真空蒸着法を用いてガラス基板および Mo 電極膜上に前駆体である 2Cu-Zn-Ge 積層膜の作製を行い、それらをセレン化することで $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ 薄膜を得ることを目指す。それらの膜について、セレン化温度の違いによる結晶学的、電気的および光学的特性を評価する。

2. 実験方法

前駆体である 2Cu-Zn-Ge 積層膜の作製は多元蒸着装置を用いてガラス基板および Mo 膜に堆積させた。堆積条件は真空度 10^{-6}Torr 、トータル膜厚 $5000\text{\AA}$ 、蒸着速度 $1\sim5\text{\AA/s}$ 、出発原料の純度は $\text{Cu}\cdots 6\text{N}$ 、 $\text{Zn}\cdots 6\text{N}$ 、 $\text{Ge}\cdots 5\text{N}$ とした。

セレン化法による $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ 薄膜の作製は、積層膜と Se を内径 15mm のガラス管に長さ $5\sim6\text{cm}$ で真空封入し、Se 量を $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Ge}:\text{Se}$ が $2:1:1:4$ となるための化学量論比に対し約 10 倍程度の Se 過剰下で、温度勾配なしで $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ の種々の温度で 30 分間セレン化を行った。また、これらの方法で作製した試料に対し X 線回折(XRD)測定、X 線顕微鏡(XGT)測定、光の透過・吸収測定、ホール効果測定、走査型電子顕微鏡(SEM)測定を行い、評価した。

3. 結果および考察

図1に各温度でセレン化した薄膜のX線回折パターンを示す。500°C、450°Cおよび400°Cでセレン化したガラス基板上の薄膜については単相が得られたが、350°Cおよび300°Cの試料ではCuやGeSe₂などの異相が見られた。Mo電極膜上に作製した薄膜についてはCu₂ZnGeSe₄が形成されているが、一部にMoSe₂の異相が見られた。

図2に各温度でセレン化した薄膜のSEM写真を示す。300°Cではまだ反応が十分に起こっていない様子がわかる。また、単相ができている400°C~500°CのSEM写真については、セレン化温度が高くなるにつれて膜の結晶化がより進んだため、結晶の粒径が数μm程まで大きくなってきていることがわかる。

表1にXGT測定による組成分析から算出した組成比を示す。これよりすべての膜においてCu、Znが不足でSe過剰の組成比となっていたことがわかった。これはGeの蒸着の際に出力を下げたため蒸着時間が長くなり、その間にZnが再蒸発して抜けたと思われる。Znについては、単相が得られた400°C~500°Cの試料について大きな組成のずれがないため、積層膜の堆積順序をCu、Zn、Geとしたことでセレン化時におけるZnの抜けを防ぐことはできた。Mo電極膜上に作製した薄膜についてはMoSe₂の異相を含んでいるためSeがより多く含まれていた。

単相が得られた400°C~500°Cの薄膜について光の透過・吸収測定を行い、それぞれのバンドギャップの値を算出したグラフを図3に示す。その結果、500°Cの試料が1.4eV、450°Cの試料が1.35eV、400°Cの試料が1.44eVとなり、すべてがバルクを作製したときに測定された1.65eV¹⁾より低い値となった。これは先に述べたようにZnの不足が原因であると考えられる。

表2はvan der Pauw法を用いて測定したホール効果測定の結果を示す。単相が得られた400°C~500°Cの試料においては、すべてp型で抵抗率は10⁻¹Ω・cmオーダーとバルクに近い値¹⁾を示した。また、異相が確認された350°Cの試料はn型であった。これはCuを異相として含んでいるためであると考えられる。300°Cの試料については高抵抗のために測定できなかった。

4. まとめ

真空蒸着法を用いて2Cu-Zn-Ge積層膜を作製し、500°C、450°Cおよび400°Cでセレン化したCu₂ZnGeSe₄薄膜で単相が得ることができ、セレン化温度が高くなるにつれて結晶粒が大きくなっていることがわかった。単相が得られた薄膜のバンドギャップはおよそ1.4eVで、バルクを作製したときに測定された値(1.65eV)より小さかった。

Mo電極膜上に堆積させたセレン化薄膜では、Cu₂ZnGeSe₄が形成されてはいるが、一部にMoSe₂を異相として含んでいるものであった。

参考文献

- 1) H. Matsushita. et al: J. Crystal Growth **208** (2000) 416.
- 2) 市川他: 2002 年春季応用物理学会予稿集 p.1455, 28a-YG-7.
- 3) 落合他: 2003 年春季応用物理学会予稿集.p.1510, 27a-ZC-10.

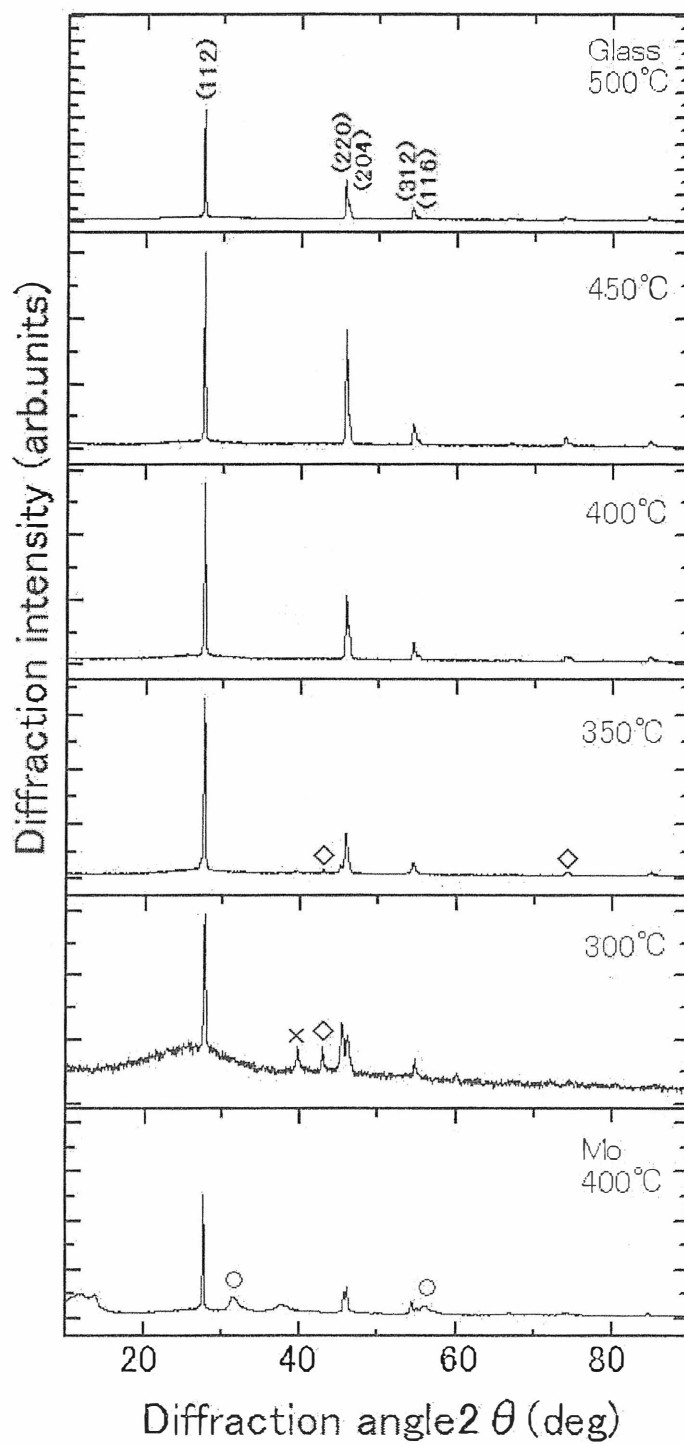


Fig.1. X-ray diffraction patterns of thin films formed by selenizing at respective temperatures.

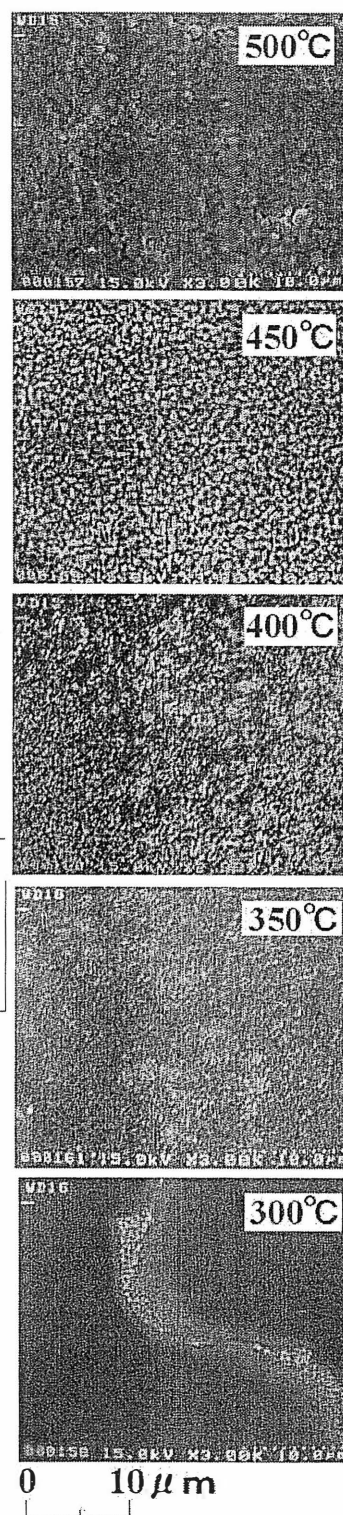


Fig.2. SEM photographs of thin films formed by selenizing at respective temperatures.

Table.1. Atomic compositions of thin films formed by selenizing at respective temperatures.

	Cu	Zn	Ge	Se
500°C	1.6	0.5	1.0	4.9
450°C	1.8	0.5	1.0	4.7
400°C	1.6	0.5	1.0	5.0
350°C	1.9	0.6	1.3	4.2
300°C	1.5	0.4	1.0	5.1

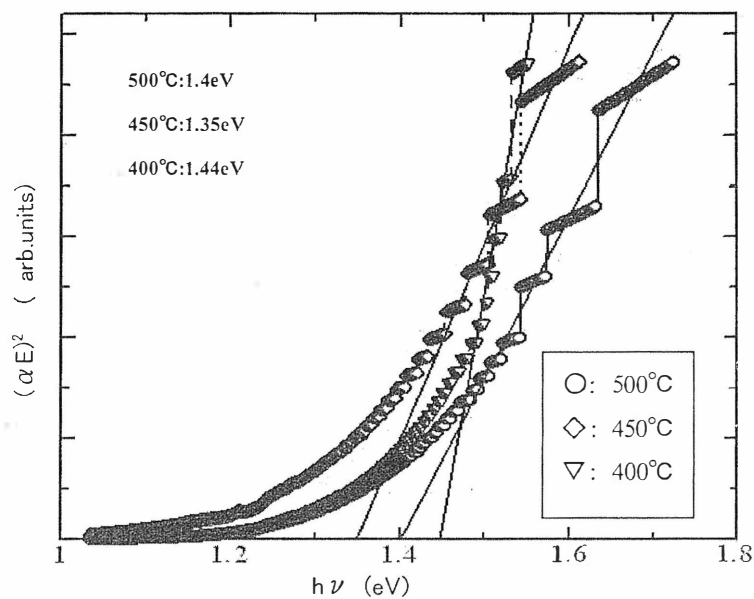


Fig.3. Optical band gaps of thin films formed by selenizing at respective temperatures.

Table.2. Electrical properties of thin films formed by selenizing at respective temperatures.

Annealing temperature (°C)	Conduction type	Electrical resistivity (ohm-cm)	Hall concentration (cm ⁻³)	Hall mobility (cm ² /Vs)
500	p	10 ⁻¹	10 ¹⁴ –10 ¹⁶	10 ⁻² –1
450	p	10 ⁻¹	10 ¹⁵ –10 ¹⁷	10 ⁻² –10 ⁻¹
400	p	10 ⁻¹	10 ¹⁵ –10 ¹⁶	10 ⁻¹ –1
350	n	10 ⁻³	10 ¹⁵ –10 ¹⁶	1–10
300	—	—	—	—

SrIn₂S₄ 化合物の単結晶作製

Single crystal growth of SrIn₂S₄ compounds

日本大学文理学部

久保雅和 日高千晴 滝沢武男

Masakazu Kubo, Chiharu Hidaka, and Takeo Takizawa

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

Abstract

We have studied the chemical reaction process and the pseudo-binary phase diagram of the SrS-In₂S₃ system to grow SrIn₂S₄ single crystals by means of DTA and X-ray diffraction. It is found that the supercooling occurs at a temperature about 100°C lower than the melting point. It is also found that this compound is congruently formed and has a eutectic reaction in the In₂S₃ rich side in the Sr-In₂S₃ pseudo-binary phase diagrams. Crystal growth has been performed using the HB method by controlling the super-cooling. The VGS method is adopted to escape the super cooling and also to remain a small part of crystal as the first seed for the crystallization. Eu²⁺ and Ce³⁺ are doped in a single crystal of the SrIn₂S₄ and optical assessment is performed.

1. 序

IIaIII₂VI₄ 系化合物は、元素の組み合わせによってエネルギーギャップや物性が変化する、発光素子などへの種々の応用が期待できる。特に CaGa₂S₄ や BaAl₂S₄ に希土類を添加したものは、輝度の高い青色発光素子として注目を浴びている。¹⁾ しかし、この系の化合物は、元素間の反応温度が高く、高融点であるので、結晶成長が困難であり、大型のバルク単結晶の作製例も存在せず、基礎物性も明らかにされていない。そこで我々は、IIaIII₂VI₄ 系化合物の中で今まで研究例が無く、かつ元素間の化学反応温度と融点が比較的低い SrIn₂S₄ 化合物に注目し、単結晶成長を行った。この結晶について光吸収測定を行い、この化合物の吸収端が、室温で 3.4eV である事を明らかにした。この値は、近紫外域に相当するので、この結晶を可視光用 EL 素子の母体結晶として使える可能性がある。ここでは、上記、化合物の結晶作製の詳細と、この化合物に希土類元素(Eu²⁺, Ce³⁺)を添加した試料の発光測定について報告する。

2. SrIn_2S_4 化合物の反応過程と $\text{SrS-In}_2\text{S}_3$ 擬二元状態図の作成

結晶作製を行うためには、 SrIn_2S_4 化合物の前駆体を合成し、また最適な成長を行う為に状態図の作成が必要である。以下では、化学反応の調査及び、上記二元系状態図の作成を DTA と X 線回折の結果について記述する。

a. 化学反応の調査

化学量論比で秤量された測定試料を石英管に真空封入し、(これを以下では DTA 試料と呼ぶ) この試料を DTA 炉に入れて、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温、降温測定を行った。Fig.1. は DTA による SrIn_2S_4 化合物の反応過程(第一回目の昇温過程)を示す。上から中間生成化合物 In_2S_3 、 SrS 化合物の反応過程、中央 2 つは三元化合物の反応過程、そして下 2 つは合成された SrIn_2S_4 化合物の heating と cooling の過程を示す。 In_2S_3 及び SrS と SrIn_2S_4 化合物の反応温度は、それぞれ約 650°C 、 200°C 、 $1,000^\circ\text{C}$ であった。しかし、 SrIn_2S_4 化合物の凝固点は、融点よりも約 100°C 低い温度で観測され、この化合物は大きな過冷却を起こす事が分った。従って、単結晶作製の際は、この過冷却を避ける必要がある。

b. 状態図の作成

2 回目の昇温、降温過程での DTA 信号とその際の生成物の粉末 X 線回折(以後 XRD と呼ぶ)の結果を用いて $\text{SrS-In}_2\text{S}_3$ 擬二元状態図の作成を行った(Fig.2.) Fig.2. は、 In_2S_3 化合物を $0\sim 100\text{mol}\%$ まで変化させたときの混合物の相変化を示す。また XRD 解析の結果、 $50\text{mol}\%$ での化合物 SrIn_2S_4 は単一相である事が確認された。

Fig.2. より、 SrIn_2S_4 化合物は、共晶反応を示すことから、 $\text{In}_2\text{S}_3 50\text{mol}\%$ の調和融解組成からの、あるいは、フラックス法での単結晶成長方法が有効と考えられる。

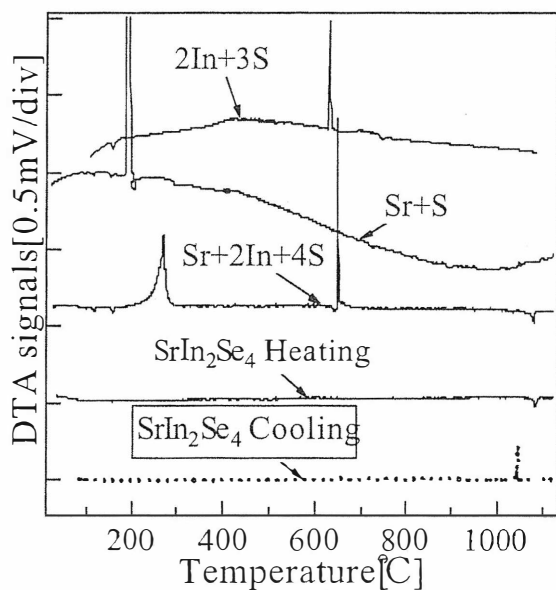


Fig. 1. DTA signals of reaction processes
2In + 3S, Sr + S, Sr + 2In + 4S, SrIn₂Se₄.

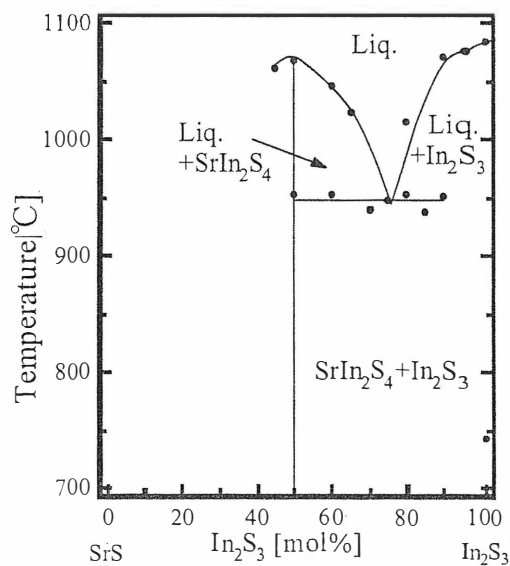


Fig. 2. Phase diagram of the Sr-In-S system

3. 単結晶作製

Fig. 1より、SrIn₂S₄ 化合物は、過冷却を伴い凝固するため、溶融法による結晶作製を行うにはこれを避ける工夫が必要である。そこで、AgGaS₂ 化合物において報告されている VGS 方法を参考に²⁾、坩堝の形状、作製条件を決定し、一度融点以上に昇温した融体を過冷却により凝固させ、再度昇温し、一部を凝固させたまま成長過程に入る方法を用いて、単結晶作製を行った。この結果、最大で 3mm 角程度の単結晶を得る事ができた。(Fig. 3. 中の挿入図参照)

また、作製した SrIn₂S₄ 単結晶 (厚さ 20 μm) を用いて、10~300K における光吸収測定を行った (Fig. 3.)。これによると SrIn₂S₄ 化合物の光吸収端は、10K において 3.6eV である。

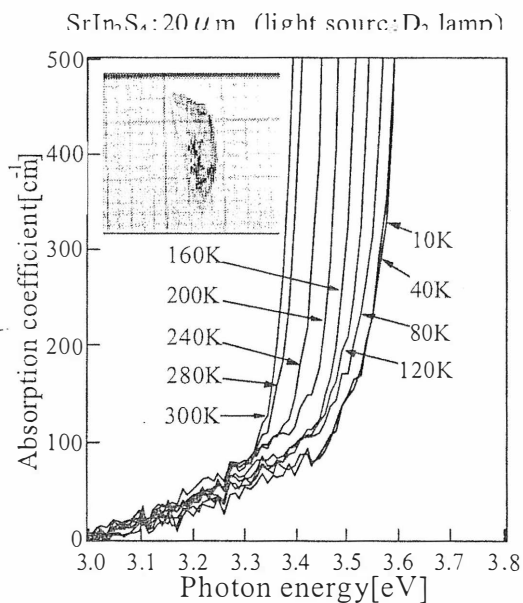


Fig. 3. Absorption spectra of single crystal

4. 発光

SrIn_2S_4 と同系化合物である CaGa_2S_4 に Ce^{3+} を添加すると、約 2.9eV に Ce^{3+} イオンの吸収が生じることが報告されている。³⁾ Fig.3より SrIn_2S_4 化合物の光吸収端は室温で約 3.4eV であるので、この化合物に Ce^{3+} を添加することで青色発光が期待できる。そこで、まず、 SrIn_2S_4 化合物の多結晶体に希土類元素 ($\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$) を添加し、発光特性を測定した。

希土類元素の量は化合物(約 4g)に対し 1mol%とした。この混合物を、カーボンで内側をコーティングした内径 7mmφの石英管に真空封入し、前節に記した方法で試料を作製した。作製した多結晶体の形状効果を避ける為、粉末状に粉碎し一定容量の石英細管に充填して発光測定を行った。

Fig.4は SrIn_2S_4 に Eu または Ce を 1mol% 添加した粉末状多結晶試料の発光スペクトルである。励起光源として、He-Cd レーザー(23mW)を用い、室温で測定した。

Eu を添加した試料では、赤色～赤外波長領域にかけて幅広い発光が見られた。また、Ce を添加した試料では、420～540nm で Ce^{3+} イオンの発光スペクトルが得られ、青色発光を生じた。また、Fig.4の両化合物に共通して現れている局所的な鋭いシグナルは、励起光源に用いたレーザーの輝線である。

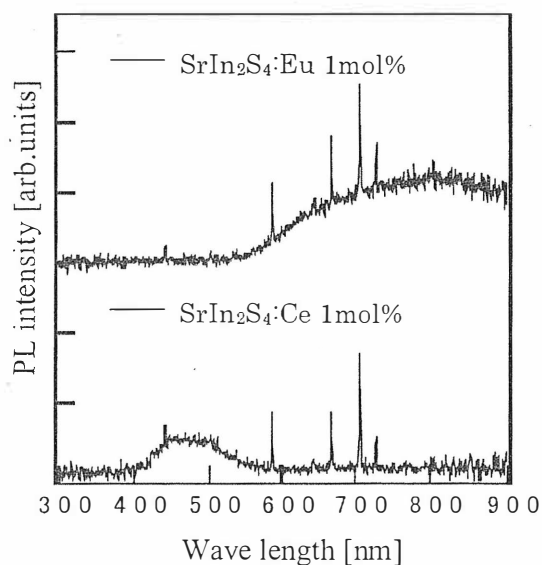


Fig.4. Luminescence spectra of $\text{SrIn}_2\text{S}_4:(\text{Eu}, \text{Ce})$

5. 今後の研究計画

今後は様々な希土類を添加した化合物について、希土類の濃度を変化させ、発光強度を測定する予定である。また、結晶成長では結晶の良質化をはかると共に大型単結晶の作製に挑みたい。

References

- 1) T. TAKIZAWA and C. HIDAKA 応用物理, 71 巻 5 月号 553-556 頁 (2002)
- 2) E. NIWA and K. MASUMOTO, Ternary and Multinary Compounds in the 21st Century IPAP Books 1 (2001) pp.39-44
- 3) C.Hidaka and T.Takizawa, Journal of Crystal Growth 237-239 (2002) 2009-2013

高圧力下の性質からみた β -FeSi₂半導体の特徴

High Pressure Properties of β -FeSi₂

岡山理科大学 理学部 基礎理学科

財部 健一

Kenichi Takarabe

Department of Natural Science

Okayama University of Science

Abstract High pressure structural and optical properties of β -FeSi₂ is reviewed. The bulk modulus of β -FeSi₂ is larger by a factor of two to five than those of IV, III-V, and II-VI semiconductors but the band gap is smaller than theirs. In this sense β -FeSi₂ is narrow gap and hard semiconductor. High pressure optical study is summarized in this report.

1. はじめに

エネルギーデバイス（太陽電池など）は発電量が面積に比例するため効率が改善されたとしても利用拡大により資源消費量が増大する。そこで環境負荷が小さくまた存在比の多い資源を利用したいとの構想が浮かぶ。牧田らはこれらを兼ね備えた元素を「安心元素」と呼び、「安心元素」から構成された半導体を「環境半導体」と命名した[1]。なかでも鉄シリサイド半導体 β -FeSi₂ は Si, Fe の「安心元素」から出来ており、太陽電池、熱電変換、オプトエレクトロニクス応用への期待から研究が盛んになりつつある。 β -FeSi₂ は Fe を含むことから d 電子による大きい状態密度がバンドギャップ付近に期待できる。状態密度は光吸収係数や熱電能に直接関係する。その意味で、 d 電子がバンドギャップには寄与しない Si に代表されるこれまでの半導体に較べて魅力がある。 d 電子がバンドギャップに寄与する半導体としてカルコバイライト半導体がある。CuInSe₂ は Si, GaAs を凌ぐ大きな吸収係数をもつことが知られている。

β -FeSi₂ の電子構造についてはフォトルミネッセンス、吸収実験、第一原理計算等があるものの十分な理解とコンセンサスが得られていないのが現状である。光学的性質に関する圧力効果についての実験報告はこれまでに見当たらない。そこで β -FeSi₂ 電子構造の特徴を明らかにする目的で高圧下の光吸収測定を行い、また実験結果の理解を助ける目的で第一原理計算による電子構造の計算結果も行った。

2. 実験方法

試料は Si 基板[001]上に β -FeSi₂ を 90 nm エピタキシャル成長させその上に SiO₂ を 100 nm 厚さでキャップし、参照試料として Si 基板上に SiO₂ を 100 nm 成長させたものを使用した[2]。X 線回折からエピタキシャル膜は完全に緩和しており、歪はない。高圧実験には先端 1.0 mm 径のダイヤモンド対を用い、ガスケットの試料室内に厚み 50 μ m、大きさ 200 μ m $\times$ 200 μ m まで研磨、整形した試料と参照試料、および圧力測定用のルビー片を圧力媒体と共に封入した。測定は室温で行った。入射光のサイズは 100 μ m Φ で、波長 730~2400 nm の領域で測定を行った。

吸収スペクトルは試料ならびに参照試料の透過光強度比より求めた。反射率を同時に測定することは

困難であるので、測定スペクトルに干渉縞構造がみられ波長領域のところを吸収係数ゼロ点として用いた。

3. 計算方法

FLAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane-wave)法による WIEN97 コード[3]を用いて β -FeSi₂ の電子的、光学的性質を計算した。 β -FeSi₂ の結晶構造は斜方晶(*Cmca*)であり、単位胞には Fe を 8 原子、Si を 16 原子含む。内部座標は Dusausoy らの実験報告[4]を参照した。

4. 結果と考察

4.1 圧力下のバンド構造

Fig. 1 は計算されたバンド構造である。荷電子帯頂上は Γ 点($2\pi/a, 0, 0$)にあり、 Λ 点等他の局所的な底より 0.1 eV 程度エネルギー的に離れていることが分かる。伝導帯の底は Λ 点にあることが分かる。 Γ - Λ に副った間接ギャップが 0.67 eV で Γ 点における直接ギャップが 0.73 eV となっていることが分かる。その次の直接ギャップは Λ 点で 0.81 eV である。後ほど示すように実験により決められた直接ギャップは室温で 0.873 eV である。

Fig. 1 には圧縮下($V/V_0=0.983$)で計算したバンド構造を荷電子帯頂上を参照エネルギーとして重ねてある。計算は等方的圧縮を考え、内部座標の変化はないものとして行った。少し驚くことは荷電子帯、伝導帯ともに、分散関係は変化せず一様にギャップが開く事である。このことは、同じく等方的圧縮により Si, GaAs ではバンド端の圧力係数が異なるためバンド構造が、例えば GaAs では直接遷移型から間接遷移型へ移ることなどとは全く異なる振る舞いである。

β -FeSi₂ のバンド分散は 0.1 - 0.2 eV 程度である。臨界点も沢山生じている。臨界点では励起子吸収が強調される。このバンド構造の特徴は β -FeSi₂ の単位胞が大きく従ってブリルアン域が小さいことと d 電子の寄与が大きくまた比較的局在していることに起因する。

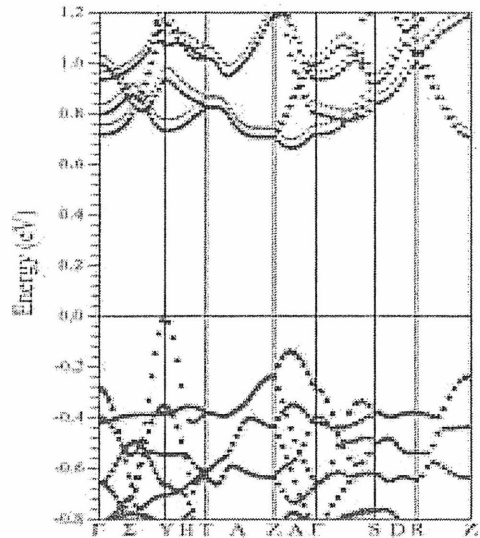


Fig. 1. Band structures at $V/V_0 = 1$ (●) and 0.983 (•) along high symmetry axes. The valence-band maximum at Γ point is taken as the reference energy.

4.2 圧力下の吸収実験

次に直接吸収端の圧力係数を求めるため次式により吸収スペクトルのフィッティングを行った。次式は一組の荷電子帯と伝導帯が光吸収に寄与するとするモデル式である。

$$\alpha = \frac{A}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_g)^\beta \quad (1)$$

ここで α は吸収係数、 A は定数、 $\hbar\omega$ は光子エネルギー、 E_g はバンドギャップであり、 β は荷電子帯

と伝導帯による結合状態密度のパラメータである。

Fig. 2 にベストフィットの結果を大気圧と 3 GPa について示す。パラメータ $\beta=0.9$ で良い結果が得られた。各圧力で直接吸収端エネルギー E_g のみを変化させて直接吸収端の圧力変化を見積もった。本手法により見積もられた大気圧での直接吸収端エネルギー E_g は 0.875 eV となった。ベストフィット曲線と吸収係数の立ち上がりの低エネルギー側では一致しない。これは予想される間接吸収のためであると考えられる。

見積もられた室温における直接吸収端の線形圧力係数は 15.9 meV/GPa である。良く知られた GaAs

の直接吸収端 Γ での圧力係数は 108 meV/GPa である。 β -FeSi₂ の圧力係数は GaAs の値のわずか 1/6.8 であり、極めて小さいことがわかる。この違いを考えるのに、まず体積弾性率が問題になる。GaAs の値は 75 GPa であることが実験的、理論的に知られている。我々の実験によれば β -FeSi₂ では 244 GPa である。従って β -FeSi₂ が GaAs より硬いことは事実だがそれは 3.3 倍程度である。硬さだけでは圧力係数の 48 % 程度しか説明できない。そこでバンドギャップ変形ポテンシャルを計算してみると、 β -FeSi₂ では γ 点で -2.4 eV であり、GaAs の -8.33 eV に較べて 2.4 倍程度小さい。 β -FeSi₂ の変形ポテンシャルの値が顕著に小さいことは、体積が縮小すると荷電子帯のエネルギーが上がっているのではないかと強く示唆される。GaAs 等の良く知られた半導体では、体積が縮小すると荷電子帯のエネルギーが下がることが知られている。この様な振る舞いと全く逆である。荷電子帯のエネルギーが下がるのは、化学結合的観点から荷電子帯が結合状態であることの自然な帰結として理解される。伝導帯エネルギーが上がるのはそれが反結合状態であるからである。 β -FeSi₂ のバンドギャップの圧力係数が極めて小さいことはこの様な説明が当たらないことを示している。ひとつの示唆はカルコパイライト半導体である。構成元素のカルコゲンの p 軌道と貴金属の d 軌道の p - d 混成の結果、荷電子帯は満たされた反結合状態であるとの説明である。であるとすれば、GaAs 等の荷電子帯が sp 混成により結合状態であるとの説明と対照をなし、荷電子帯の圧力係数の符号が異なることが期待できる。

4.3 吸収スペクトル実験と理論の比較

許容電気双極子遷移の範囲で結晶軸に割った偏光吸収スペクトルを計算した。バンド計算は密度汎関数法により行っているためバンドギャップが低く見積もられる。これは密度汎関数法が基底状態に陥る枠組みであることの帰結である。従って実験的に得られたバンドギャップと合わせるため計算された吸収スペクトルを 0.143 eV だけ高エネルギー側に移動させた。実験で得られた大気圧での吸収スペクトルとともに Fig. 3 に示した。実験は $y(b)$, $z(c)$ 偏光吸収スペクトルに相当する。

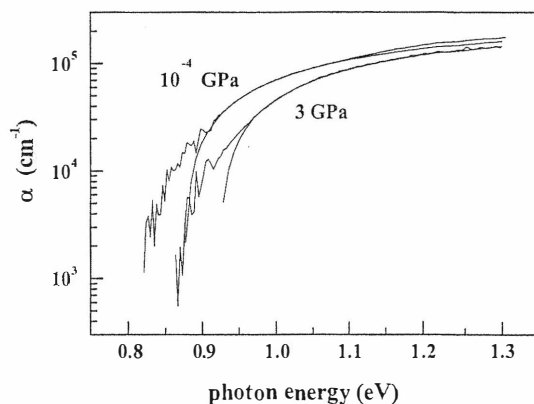


Fig. 2. Experimental absorption spectra at two pressures with the best-fit curves.

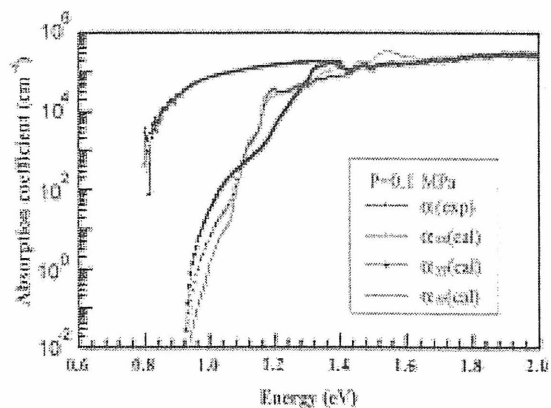


Fig. 3. Experimental absorption spectra at ambient pressure and the calculated absorption spectra for three polarizations. The calculated spectra are shifted by 0.143 eV.

計算された直接吸収スペクトルは段階的に吸収係数が増えることが判る。例えば γ 偏光吸収スペクトルを見てみると、 10^3 cm^{-1} に1.1 eV付近で達し、そこから再び増加し 10^5 cm^{-1} に1.25 eV付近で達する。この2段階増加は他の偏光スペクトルにも見られる。1.6 eV付近を越えると偏光による吸収スペクトルの差はなく、光学的には等方的である。従って光学的異方性はバンドギャップ付近に顕著であると言える。

実験吸収係数は 10^5 cm^{-1} に1.4 eV付近で達する。その付近で計算と実験の吸収係数の値は近い。このエネルギー領域では直接吸収が支配的である。逆に、この辺りより0.5 eVほど低いエネルギー領域では実験吸収係数が理論結果よりも2-3桁も大きい。理論結果には間接吸収は取り入れられていないが、間接吸収が高次の過程であることを考えればその寄与は直接吸収に較べて十分小さいと思われる。

では、実験吸収係数が理論結果よりも大きい事にたいしてどのような理由が考えうるか。ここでは臨界点の励起子効果を指摘しておきたい[5]。

5. おわりに

β -FeSi₂ on Si(001)の高圧下吸収係数を測定し、第一原理計算によるバンド図と吸収スペクトルを基に、 β -FeSi₂の高圧下吸収の特徴を考察した。バンド図からは間接遷移型の半導体であり、吸収スペクトルの立ち上がりはそれによるものと思われる。得られた直接吸収端の圧力係数は15.9 meV/GPaである。良く知られたGaAsの圧力係数などに較べて顕著に小さい。この差を体積弾性率だけでは説明できず、荷電子帯が体積縮小で高エネルギー側に動くのではないかとの仮説を提示した。他に参照すべき高压実験がないため、本稿では最近公表した仕事を中心に解説した[6]。

謝 辞

本研究は森嘉久氏、寺西良太（現、富士通量子デバイス）、住田行常、櫻又英憲（以上、岡山理科大学）、末益 崇氏、長谷川文夫先生（以上、筑波大学）との共同研究であり、深く感謝致します。

参考文献

- 1)牧田雄之助，田上尚男：材料科学，37，1(2000).
- 2)末益崇，長谷川文夫：応用物理，69，804(2000).
- 3)P.E. Blöchl, O. Jepson, O.K. Anderson: Phys. Rev. B **49**,16223(1994).
- 4)P.Y. Dūsausoy, J. Protas, R. Wandji, B. Roques:Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. **B27**, 1209(1971).
- 5)H. Chu, Y. Chang: Phys. Rev. B **36**, 2946(1987).
- 6)K. Takarabe, R. Teranishi, J. Oinuma, Y. Mori, T. Suemasu, S. Chichibu, F. Hasegawa: Phys. Rev. B **65**, 165215(2002).

Si 基板上 GaN 系発光デバイスの基礎検討 ～Si 基板上低温堆積 GaN 薄膜の EL 素子への応用～

Study on GaN-based light-emitting devices grown on Si substrate
～Fabrication of GaN-based electroluminescent devices using low temperature deposition technique～

工学院大学 工学部 電子工学科
青木 陽太, 秋山 誠和子, 江川 慎一, 小日向 直之, 本田 徹, 川西 英雄
Yohta Aoki, M. Akiyama, S. Egawa, N. Obinata, T. Honda, H. Kawanishi
Department of Electronic Engineering, Kogakuin University

Abstract The GaN layer was grown on (111)Si at the low growth temperature around 450°C by compound source molecular beam epitaxy (CS-MBE). After the growth, the streaky patterns of refraction high-energy electron diffraction (RHEED) were observed. The x-ray diffraction (XRD) peak of the growth layer indicates that it is oriented to the c-axis along the growth direction. The photoluminescence spectra at room temperature started from the near-band edge of GaN, whose peak wavelengths were around 400nm.

1. はじめに

Si 基板上の GaN 系発光素子の製作は Opt-electronic integrated circuit (OEIC) とその集積技術を利用したディスプレイへの応用が期待できる。Si 基板に GaN を有機金属気相成長法(MOVPE)により 1000°C 近い高温で成長すると表面に存在する Ga 金属に基板 Si が溶け出すメルトバックエッチングが問題となる[1]。化合物原料分子線エピタキシャル成長法(CS-MBE: Compound Source Molecular Beam Epitaxy)は、GaN 粉末を蒸発源として使用するので通常の MBE 法と比べて低温で GaN 薄膜の成長が期待できる[2]。そこで、CS-MBE 法を用いて Si 基板上に GaN 薄膜を低温成長させた結果について報告する。

2. 実験方法

本研究では Si 基板上に GaN を成膜した。成長前には BHF 等による基板洗浄と約 1000°C でのサーマルクリーニングを行った。CS-MBE 成長の原料には GaN 粉末(4Nup, 高純度化学研究所)を用いた。GaN 粉末はセル温度 870°C から 930°C で昇華させた。GaN 薄膜は、始めに基板温度 27°C でバッファ層を 1 時間堆積させ、その後、基板温度 400°C から 550°C で 5 時間成長を行った。GaN 薄膜を反射高速電子線回折(RHEED)、X 線回折(XRD)、Photoluminescence(PL)によって評価した。また、Si 基板上の GaN 薄膜を用いて EL 素子(Electroluminescent Devices)の製作を行った。GaN 薄膜上に SiO₂ と絶縁体をスパインコートして焼成したのち電極を蒸着した。製作した EL 素子は最大電圧 300V、周波数 1.1kHz のパルス電圧を印加して発光させた。

3. 結果及び考察

基板温度 400°C と 450°C で製作した GaN 薄膜の RHEED 像を図 1,2 に示す。基板温度 400°C で製作した GaN 薄膜は図 1 からアモルファスであることがわかる。基板温度 450°C で製作した GaN 薄膜はストリークの RHEED 像を観測することができた。また、

XRD による測定(θ - 2θ)で回折角 $2\theta = 34^\circ$ 付近にピークを観測した。この結果から基板温度 450°C で Si 基板上に GaN 結晶が形成されていることがわかった。成長後の RHEED 像は電子線の入射方向を 30° 回転しても、ストリークパターンを観測できた。また XRD で回折角 2θ が 34° 付近にピークを観測できたことから、GaN の結晶は c 軸に配向しているものと考えられる。図 3 に GaN 薄膜の PL スペクトルを示す。GaN のバンド端付近より立ち上がる青紫色の発光を確認した。図 4 にデバイス構造と発光写真を示す。デバイスも青紫色の発光をしていた。

4. 結論

CS-MBE 法を用いて(111)Si基板上に GaN 薄膜の低温成長を試みた。RHEED、XRD の結果から基板温度 450°C という低温で GaN 結晶を成長することができた。基板温度 400°C ではアモルファスが堆積されることがわかった。CS-MBE 法の結晶成長では基板温度が 450°C 程度以上必要であることがわかった。また、Si 基板上の GaN 薄膜を EL 素子へ応用し発光を確認した。

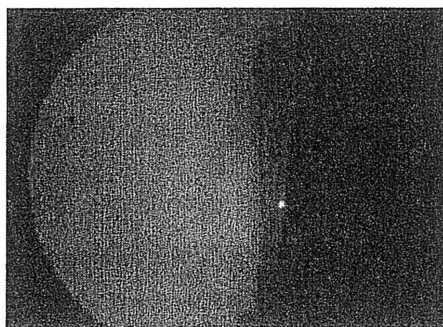


Fig. 1 RHEED pattern of GaN film @ 400°C .



Fig. 2 RHEED pattern of GaN film @ 450°C .

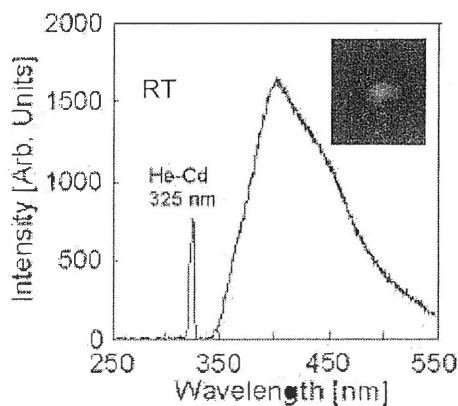


Fig. 3 PL spectrum of GaN film.

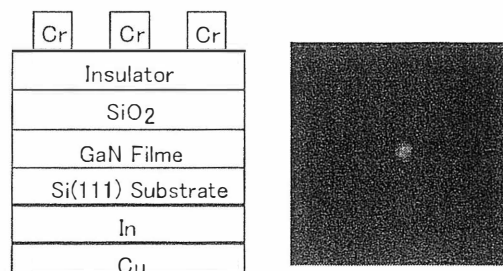


Fig. 4 ELDs structure and emission pattern.

参考文献

- [1] H. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Egawa, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno, J. Crystal Growth **189/190**, 178 (1998).
- [2] T. Honda, K. Sato, T. Hashimoto, M. Shinohara, H. Kawanishi, J. Crystal Growth **237-239**, 1008 (2002).

沈降法による GaN ナノ結晶の粒経制御

Sizecontrol of GaN nanocrystals by sedimentation technique

工学院大学 工学部 電子工学科
秋山 誠和子 江川 慎一 松川 耕司 本田 徹 川西 英雄
Akiyama Miwako Shinichi Egawa, Kohji Matsukawa
Tohru Honda and Hideo Kawanishi

Department of Electronic Engineering Kogakuin University

Abstract The sedimentation technique of GaN powder is an effective process for applications to low-cost light-emitting devices [2]. We consider that the light-emission peak will be tuned, due to the quantum size effect, by controlling the particle size of GaN nanopowder. The size control is a crucial issue in the fabrication of UV light-emitting devices without the use of AlGaInN alloys. In this paper, emission-light tuning of GaN powder deposited by the sedimentation technique is reported. The emission peak of CL spectra observed from a sample with small particles, with average diameter of about 300 nm, is shorter than that of a sample with average diameter of 540 nm. The results of XPS with an etching technique indicate that the nanocrystal had a GaN/Ga₂O₃ core/shell structure.

1. はじめに

GaN は発光素子への応用が盛んに行われている材料である [1]。この発光素子の応用の幅を広げるために低温での製作、安価な基板の使用が重要となる [2]。沈降法により GaN 粉末を堆積させる発光素子はその一つに上げられる [3]。これを利用すると混晶にすることなく発光波長を変化させることが可能となる。本研究では沈降法より GaN 粉末の粒経の制御を行い、その発光特性の変化について報告する。また、X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)により測定した結果では GaN 粉末は core/shell 構造となっていることがわかった。

2. 実験方法

真空中でアニールを行なった GaN 粉末（純度 4 N，高純度化学製）を用いた。この GaN 粉末をアセトン中で攪拌した後、沈降法によって基板上に堆積させた。このとき、溶液中の上澄み液を沈降させる方法と上澄み液を取り除いた溶液を沈降させる方法によって粒経の大きさを制御した。

3. 結果

Fig.1 は SEM で堆積層を観測した際の粒径分布とその割合を示したものである。上澄み液を沈降させた堆積層、GaN 粉末すべてを沈降させた堆積層、上澄み液を取り除いた溶液を沈降させた堆積層を比較したものである。この時、粒経平均値は沈降法を変化させることによって 300nm、450nm、540nm と変化した。また、粒経分布の変化もみられた。それぞれの堆積層の Cathodoluminescence (CL) スペクトルを Fig.2 に示す。粒経平均値 300nm の堆積層では発光ピーク波長が 365nm であったのに対し粒経平均値が 542nm の堆積層では発光ピーク波長は 385nm であった。よって、粒経を制御することによりピーク波長をシフトさせることが可能となったといえる。また XPS を測定した結果を Fig.3 に示す。エッチング時間を増やしてい

くにつれ Ga_2O_3 のピークが小さくなり、 GaN のピークが大きくなった。よって、 GaN 粉末は GaN と Ga_2O_3 の core/shell 構造となっている。

4. 考察

300nm からの発光は量子サイズ効果が影響していると考えられる。Fig.1 より粒径制御をおこなうことによって量子サイズ効果が得られる GaN 粒子の割合が増えている。よって CL スペクトルの変化は量子サイズ効果が影響していない GaN の発光が減少したことによるものと考えられる。よって GaN 粉末中にサイズ効果が影響する粉が含まれていると考えられる。

5. 結論

沈降法を変化することにより粒径の選択が可能であることがわかった。またこれらの GaN 堆積層の CL スペクトルは制御された粒径によりピーク波長に違いがみられた。よって粒径制御によりピーク波長を変化することが可能である。

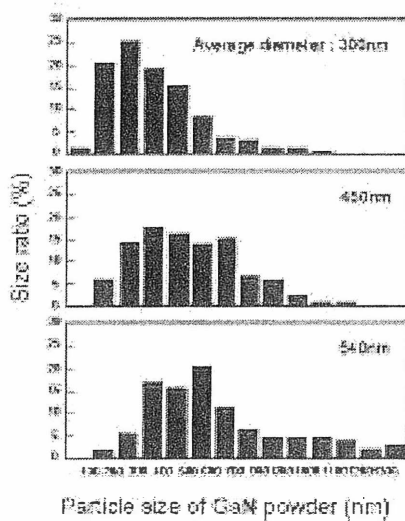


Fig.1 Particle size dispersion of GaN powder.

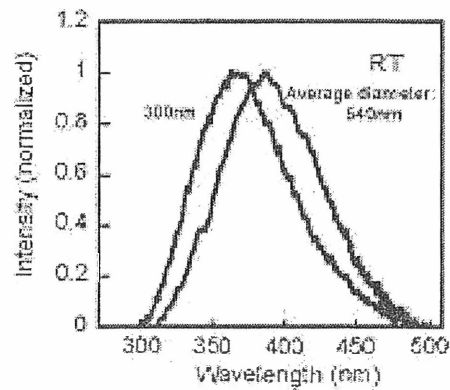


Fig.2 CL spectra of size-controlled GaN

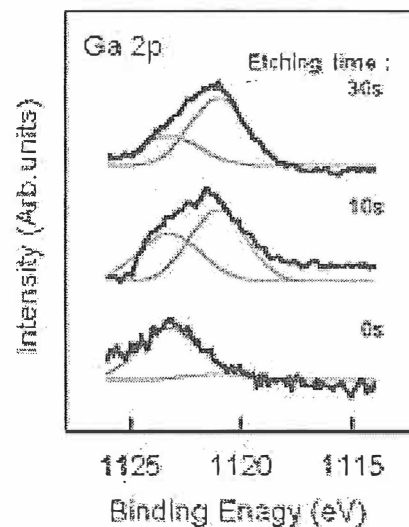


Fig.3 XPS spectra of GaN powder

参考文献

- [1] I. Akasaki, H. Amano Jpn. J. Appl. Phys.36 (1997) 5393.
- [2] T. Honda, K. Sato, T. Hashimoto, M. Shinohara and H. Kawanishi: Phys. Stat. Sol. (a) **188** (2001) 587.
- [3] T. Honda et al., Journal of Luminescence **102-103** (2003) 173-1

化合物原料分子線堆積法による Mg ドープした非晶質 GaN 薄膜の製作 Fabrication of Mg-doped Amorphous GaN films deposited by CS-MBD

工学院大学 工学部 電子工学科

小日向 直之, 青木 陽太, 石引 政也, 井嶋 和幸, 本田 徹, 川西 英雄

N. Obinata, Y. Aoki, M. Ishibiki, K. Ijima, T. Honda, H. Kawanishi

Department of Electronic Engineering, Kogakuin University

Abstract Mg doped amorphous GaN (a-GaN) films were deposited on (111)Si using compound-source molecular beam deposition (CS-MBD). As increasing the amount of Mg doping, photoluminescence (PL) intensity of the doped a-GaN was increased. The surface morphologies of Mg doped GaN films are changed to transparency as increasing temperature of Mg cell.

1. はじめに

化合物原料分子線堆積(CS-MBD)法はアモルファス GaN 薄膜(a-GaN)の低温堆積が可能な堆積方法である[1]。しかし、発光デバイスへ応用するにはまだ不十分であると考えている。a-GaN 薄膜に Zn をドープすることで発光強度が増加することが分かっている。そこで本研究では、CS-MBD 法による Mg ドープ非晶質 GaN 薄膜(a-GaN:Mg)を製作した結果について報告する。

2. 実験方法

CS-MBD 法の原料には GaN 粉末(4Nup)と Mg(3N8)を用いた。使用基板は(111)Siを用いた。(111)Si 基板は一般的な有機洗浄と BHF による酸化膜の除去および水素終端化を行った。そして、堆積直前に 500℃で 1 時間熱した。a-GaN:Mg は GaN のセル温度 920℃~960℃、Mg のセル温度 150℃~210℃、基板温度 400℃で 10 時間堆積させた。製作した薄膜は X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)、Photoluminescence (PL) Atomic Force Microscopy (AFM)によって評価した。

3. 結果及び考察

図 1 にアンドープ非晶質 GaN 薄膜と Mg ドープ非晶質 GaN 薄膜の XPS スペクトルを示す。Ga2p 軌道には Ga と N の結合によるピーク 1119[eV]、Ga と O の結合によるピーク 1121[eV]の 2 つのピークが観測された[2]。また Mg ドープ非晶質 GaN 薄膜には Mg2s 軌道のピークが 90[eV]に観測された。以上から CS-MBD 法により製作した薄膜には Ga と N の結合および Mg の存在が確認できた。図 2 に室温におけるアンドープ非晶質 GaN 薄膜と Mg ドープ非晶質 GaN 薄膜のフォトルミネッセンススペクトルを示す。励起光源にはピーク波長 325[nm]の He-Cd レーザを用いた。Mg をドープすることにより青色から緑色の波長に対応する範囲での発光強度の増大が見られた。510[nm]付近に見られるピークは膜中に含まれている Ga と O の結合によるものではないかと考えられるが、原因については不明である。図 3 に製作した薄膜の表面状態について AFM により観測した結果を示す。アンドープ非晶質 GaN 薄膜よりも Mg を 210℃でドープした非晶質 GaN 薄膜の方が膜表面において平坦である

ことが観測された。Mg をドーピングすることは膜表面の平坦性を上げるのにも有効であると考えられる。また、非晶質 GaN 中には未結合手が多数存在し、非発光中心になっており、II 族元素である Mg をドーピングすることにより、非晶質 GaN 中の未結合手が減少したため、発光強度は増大し、膜表面の平坦性が向上したのではないかと考えられる。

4. 結論

CS-MBD 法により Mg ドープ非晶質 GaN 薄膜の製作をした。PL スペクトルから非晶質 GaN 薄膜に Mg をドーピングすることは発光強度を増大させるのに有効であることがわかった。また、AFM によって表面状態を分析したところ、Mg をドーピングすることは膜表面の平坦性の向上に有効であることがわかった。a-GaN 薄膜への Mg のドーピングは有効である。

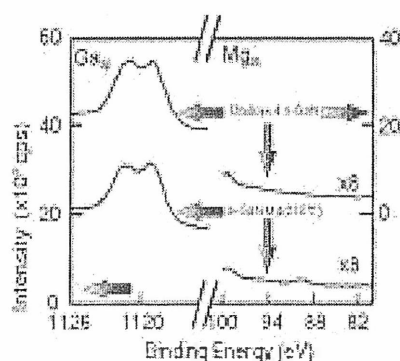


Fig.1 XPS spectra around Ga2p and Mg2s core levels.

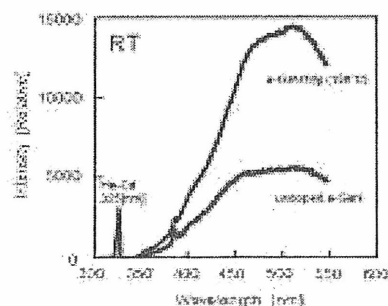


Fig. 2. PL spectra of deposited GaN and GaN:Mg films.

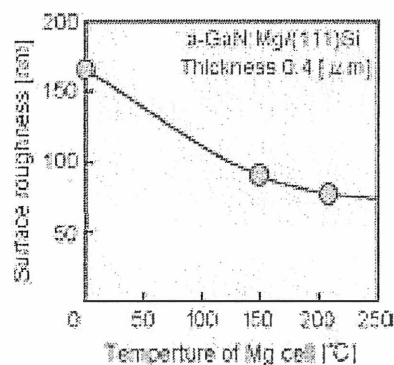


Fig. 3. Surface morphology of a-GaN:Mg films.

参考文献

- [1] T. Honda, K. Sato, T. Hashimoto, M. Shinohara, and H. Kawanishi, J. Crystal Growth **237-239** (2002) 1008.
- [2] J. I. Pankove, and J. A. Hachtby, J. Appl. Phys. **47** (1976) 5387.

MBE 法による GaAsSb 薄膜への Sn ドーピングとその評価

Characterization of Sn doped GaAsSb films grown by molecular beam epitaxy
on (001) GaAs substrates

長岡技術科学大学 工学研究科

○武井 達也、遠藤 大、加藤 有行、神保 良夫、内富 直隆

Tatsuya TAKEI, Masaru ENDOH, Ariyuki KATO, Yoshio JIMBO, Naotaka UCHITOMI

Department of Electrical Engineering

Nagaoka University of Technology

Abstract Sn-doped $\text{GaAs}_{0.75}\text{Sb}_{0.15}$ films have been grown by molecular beam epitaxy (MBE) on (001) GaAs substrates. We investigated the dependence of carrier concentration in the films on the temperature of Sn K-cell. The conduction type showed the p-type at temperatures less than 670°C , and the carrier concentration increased in n-type region with increasing temperature.

1. はじめに

$\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 化合物半導体は、Sb組成比 x によりバンドギャップを $1.4\sim 0.7\text{eV}$ の間で変化させることができる。 $\text{GaAs}_{0.51}\text{Sb}_{0.49}$ でInP基板と格子整合が取れるため、情報通信分野で用いられる近赤外域での発光・受光デバイスへの応用やヘテロ接合バイポーラトランジスタのコレクタ層への応用から近年注目されている。しかし、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ は、2種類のV族元素を用いるためIII族の場合に比べ注意深い組成制御が要求され、ノンドーパGaAsSb層ではp型を示す。本研究では、(001) GaAs基板上へSnドーパした $\text{GaAs}_{0.75}\text{Sb}_{0.15}$ 薄膜のエピタキシャル成長を行い、その成長条件と電気特性の関係について調べた。

2. 実験方法

すべての試料は、(001) GaAs基板上に分子線エピタキシー(MBE)法によって成長した。成長条件として、As/Ga flux比を 20、Sb/Ga flux比を 0.6 に固定し、Snセル温度を $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させた。成長方法は、まずGaAs Buffer層を 580°C で $0.1\mu\text{m}$ 成長させた後、Snドーパ $\text{GaAs}_{0.75}\text{Sb}_{0.15}$ 層を 480°C で $0.5\mu\text{m}$ エピタキシャル成長させた。

成長中の基板表面はRHEEDによりin-situ観察され、Sb組成はXRD解析からVegardの法則によって決定した。キャリア濃度、移動度、抵抗率はVan der Pauw法を用いたHall効果測定から求めた。Raman散乱測定は、後方散乱配置により測定され、励起光には 514.5nm のArイオンレーザを用いた。

3. 結果および考察

成長表面はRHEEDによってin-situ観察され、650°Cで酸化膜除去を行ったGaAs表面および、GaAs buffer層成長中は(2×4)構造を、SnドーパGaAs_{0.75}Sb_{0.15}層成長中はc(4×4)構造を示し、成長後、基板温度を100°Cに降温すると(1×1)構造となった。RHEEDパターンは、すべてストリーク状であることから、2次元成長が確認された。

XRD(2θ/θ)測定の結果から、Sb濃度が増加するに従いGaAs_{1-x}Sb_x(400)ピークが低角度側にシフトし、格子定数が大きくなっていく事が確認された。このGaAs_{1-x}Sb_x(400)ピークより格子定数を求め、Vegardの法則を用いてSb濃度を算出した。この結果より、基板温度480°C、As/Ga flux比が20で成長されたGaAs_{1-x}Sb_x薄膜のSb組成は、成長中のSb/Ga flux比に比例して変化し、この条件下における比例係数は約0.25であった。

キャリア濃度、移動度および抵抗率は、Van der Pauw法を用いたホール効果測定により、温度5~300K、磁場1~-1Tの範囲で測定した。Fig.1に300KにおけるSnセル温度に対するキャリア濃度の変化を示す。測定の結果から、SnドーパGaAs_{0.75}Sb_{0.15}層は、Snセル温度が500°Cから650°Cの間ではp型伝導性を示し、Snセル温度の増加に伴いキャリア濃度は減少した。一方、Snセル温度が670°C以上ではn型伝導性を示し、Snセル温度の上昇に伴いキャリア濃度は増加し、800°C近辺で約 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ で飽和した。この結果より、ノンドープGaAsSb層が示すp型伝導性がSn原子のドーピングによってK-cell温度650°C~670°Cの条件のSn原子濃度を境にn型伝導性に変化することがわかる。また、抵抗率はキャリア濃度増加に伴い減少し、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上では金属的な抵抗率値を示した。

Fig.2に300KにおけるSnセル温度に対する移動度の変化を示す。この結果より、移動度はn型伝導性を示す範囲ではSnセル温度の上昇に伴い減少し、反対にp型伝導性を示す範囲では増加した。また、ノンドープGaAsSb薄膜と比較して、Snを添加することで移動度が増加することがわかった。

Fig. 3(a)-(b)は、作成した試料のRaman散乱測定の結果である。Fig. 3(a)に示すように、GaAsとノンドープGaAs_{0.13}Sb_{0.87}を比較して、Sb組成比が増加することで、GaAs-LOピークが低波数側にシフトしおり、GaSbピークとGaAs-TOピークが合わせて検出された。図(a)-(b)のSnドーパGaAs_{0.75}Sb_{0.15}において、p型伝導性を示した領域では、Snセル温度の変化にかかわらずほぼ同じピークを示したが、n型伝導性を示す領域では、Snセル温度の増加に伴いGaAs-LOピークは減少し、GaAs-TOの増加を観測した。

4. まとめ

SnドーパGaAsSb薄膜をMBE法により成長した。Snセル温度が650°C以下では、p型を示し、キャリア濃度が減少した。670°C以上では、n型を示し、キャリア濃度が増加した。Snをドーピングする際、GaAsSb薄膜は、Sn蒸気圧に比例して $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の範囲でキャリア濃度を制御できることがわかった。

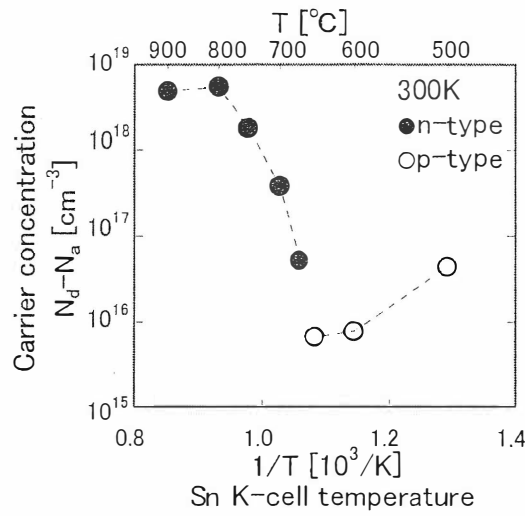


Fig. 1 Carrier concentration as a function of the reciprocal temperature of the Sn cell. The close circles show the n-type, and the open circles show the p-type GaAsSb. The solid line shows the Sn BEP.

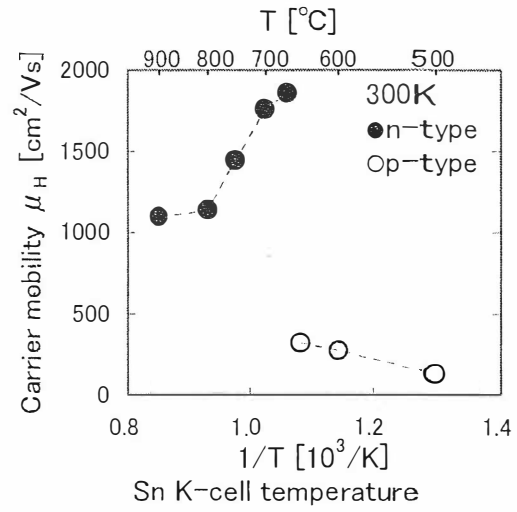


Fig. 2 Carrier mobility as a function of the reciprocal temperature of the Sn cell. The close circles and open circles show the n-type and the p-type GaAsSb, respectively.

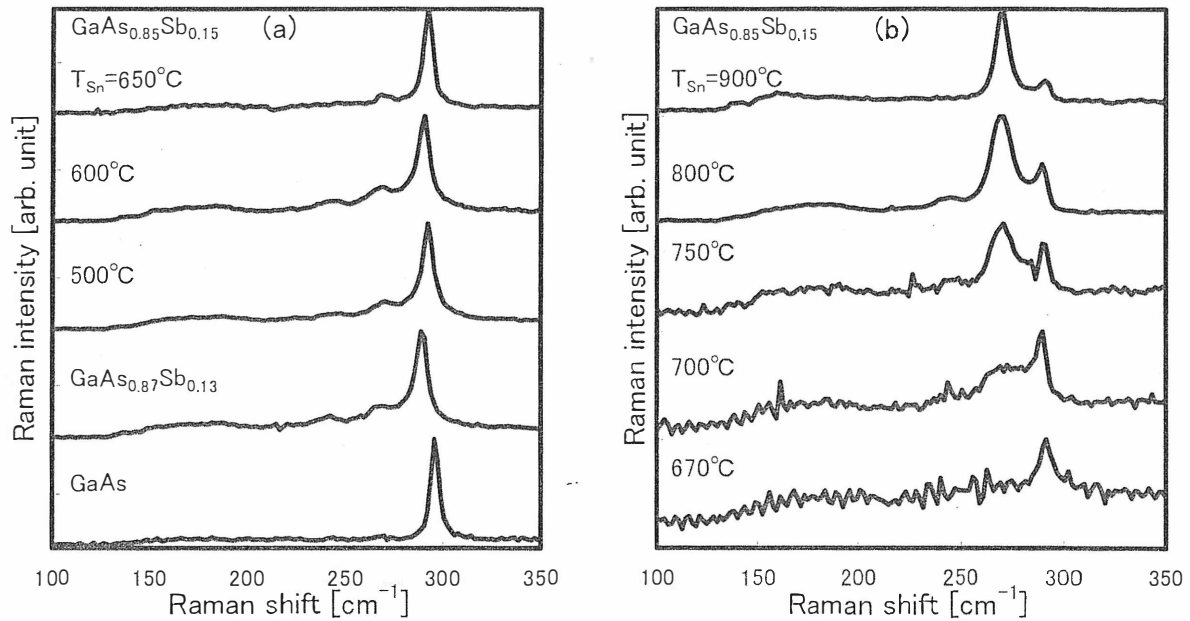


Fig. 3 Raman scattering spectra from (a) GaAs, GaAs_{0.13}Sb_{0.87} and three samples of p-type Sn doped GaAs_{0.75}Sb_{0.15} and (b) five samples of n-type Sn doped GaAs_{0.85}Sb_{0.15}.

参考文献

- [1] J.H.Zhao *et al.* J.Vac.Sci.Technol.B **6**,627 (1988)
- [2] C.E.C.Wood *et al.* J.Appl.Phys **49**,4854 (1979)

MBE による新奇な三元化合物の結晶成長

Crystal Growth of Novel Ternary Compounds by MBE

東京農工大学大学院 工学研究科

南和幸, 城後順平, V.M.Smirnov, 湯浅秀樹, 永塚俊一, 石橋隆幸, 佐藤勝昭
K.Minami, J.Jogo, V.M. Smirnov, H.Yuasa, T.Nagatsuka, T.Ishibashi and K. Sato

Department of Applied Physics

Tokyo University of Agriculture & Technology

Abstract

We report the crystal growth of novel ternary compounds MnGeP_2 on $\text{GaAs}(100)$ substrate using molecular beam epitaxy technique. Mn and Ge were supplied from solid sources and P by cracking tertiary butyl phosphine (TBP) gas source. Almost stoichiometric film was obtained at the conditions that Mn and Ge flux intensities were equal and TBP flow rate was 1.6sccm. Growth temperature was 415°C . This sample showed XRD pattern like Pendellosung fringes and in-plane magnetic anisotropy.

1. はじめに

近年、半導体材料に Mn 等の遷移金属元素をドーピングした磁性半導体と呼ばれる物質は、半導体及び磁性体としての性質を兼ね備え、光-電気-磁気を結びつける新しい機能材料として脚光をあびている。これまで、磁性半導体の研究は、主に II-IV 族及び III-V 族化合物半導体に Mn や Cr 等をドーピングしたものが広く調査されており、いくつかの改善があるものの、これらの物質は低温でのみ強磁性を発揮することがわかっていて、磁性半導体を何らかの素子へ応用しようと考えた場合、室温で強磁性を発揮することが要求される。

このような状況の中、我々はこれまで、II-IV-V₂ 族カルコパイライト型 CdGeP_2 及び ZnGeP_2 バルク単結晶表面付近の高濃度 Mn ドーピングに成功し、これらの $\text{CdGeP}_2\text{:Mn}$ 及び $\text{ZnGeP}_2\text{:Mn}$ が室温(キュリー温度 $T_c \sim 320\text{K}$)で強磁性を発揮することを報告してきた。[1,2]しかしながら、これらの磁性半導体層は、母体となる半導体結晶中に Mn を熱拡散させて作製したので、深さ方向に対して Mn 濃度が均一でなく、また精密な電気測定が不可能であり、強磁性発現のメカニズムを解明するまでには至らなかった。それゆえ、高品質な $(\text{Cd,Mn})\text{GeP}_2$ 単結晶薄膜を作製し、その物性評価を行う必要がある。

また、上述の熱拡散によって作製した $\text{ZnGeP}_2\text{:Mn}$ において、X 線光電子分光法(XPS)によるその場測定の結果、表面付近に Zn は検出されず、Mn, Ge, P のみが検出

されることが報告された。[3]さらに、400℃における Mn 蒸着前後の反射高速電子線回折(RHEED)パターンは、ともにカルコパイライト構造を示していた。これらの実験結果から、ZnGeP₂:Mn の表面層には、自然には存在しないはずのカルコパイライト型 MnGeP₂ が形成されていることが示唆された。

そこで、最終的な目標である(Cd,Mn)GeP₂ に先立ち、今回、カルコパイライト型 MnGeP₂ の存在を確認するとともに、高品質な単結晶薄膜を作製することを目的として実験を行った。この報告では、分子線エピタキシー(MBE)法による GaAs(100)基板上への MnGeP₂ の結晶成長と評価について、これまでに得られた結果を述べる。

2. 実験及び結果

MnGeP₂ 薄膜の成長は、MBE 法を用いて行った。Mn および Ge については、K セルによって固体ソースを用いて分子線として供給した。一方、P についてはターシャリーブチルフォスフィン(TBP)ガスソースを、クラッキングセルにより熱分解することで供給した。基板は半絶縁性 GaAs(100)を用い、あらかじめ H₂O+H₂O₂+NH₃ 混合溶液によってエッチング処理を施した。MBE チェンバーの背圧は 3.0×10^{-8} Torr 程度であった。

これまでに、三つの試料を作製した。それらの成長条件を Table.1 に示す。

Table.1 : Crystal growth conditions

	Mn flux [Torr]	Ge flux [Torr]	TBP flow rate [sccm]	Growth Temp. [°C]	Depo.time [min]
Sample#1	2.0×10^{-8}	2.1×10^{-8}	1.6	360	20
Sample#2	2.0×10^{-8}	1.3×10^{-8}	1.6	360	20
Sample#3	2.0×10^{-8}	2.0×10^{-8}	1.6	415	60

Sample#1 と#2 は、まず膜中の Mn:Ge 比がストイキオメトリな値である 1:1 となる条件を調査するために、Mn フラックス強度を一定とし、Ge フラックスを変化させたものである。このとき、TBP の流量は 1.6sccm に固定した。また、基板温度は 360℃であった。得られた試料の組成は、エネルギー分散型 X 線分

Table.2 : Composition ratios

	Mn	Ge	P
Sample#1	0.99	1.00	2.67
Sample#2	2.09	1.00	5.20
Sample#3	1.03	1.00	1.89

光法(EDX)を用いて評価した。膜中の原子数比を Table.2 に示す。それぞれの試料の Mn 及び P の値は、Ge によって規格化されている。Sample#1 及び#2 の比較から、Mn と Ge のフラックス強度を等しくすることで、ストイキオメトリな Mn:Ge 比が得られることがわかった。続いて、Mn と Ge のフラックス強度を等しくし、また#1、#2 と同様に TBP 流量を 1.6sccm と固定し、基板温度を 415℃としたものが Sample#3 である。この試料にお

いてほぼストイキオメトリな Mn:Ge:P 比をもつ膜を作製することが出来た。

次に、X 線回折(XRD)装置を用いて、これらの試料の結晶性評価を行った。得られた XRD パターンを Fig.1 に示す。最も強度の大きいラインは GaAs 基板の 004 回折によるものである。

ストイキオメトリでない Sample#1,#2 に比べ、ほぼストイキオメトリである#3 の GaAs 004 付近の線幅はブロードであり、また、低角側に Pendellosung フリンジのようなパターンが確認できる。これは、GaAs に非常に近い格子定数を持つ薄膜結晶が成長したためではないかと考えているが、具体的な結晶構造及び格子定数については現時点では判明していない。

また、ほぼ組成比の合っている Sample#3 について、試料振動型磁力計(VSM)により磁気特性を評価した。それらの結果を Fig.2(a),(b)に示す。測定環境は室温である。面内(Fig.2(a))および面直(Fig.2(b))方向に磁場を印加して測定したところ、明確な面内磁気異方性を有することがわかった。しかしながら、本研究の Mn,Ge,P の三元系の場合、Mn-Ge や Mn-P といった室温付近で強磁性を発揮する相が析出している可能性もあるので、前述の結晶性を含め、より詳細な調査が必要である。

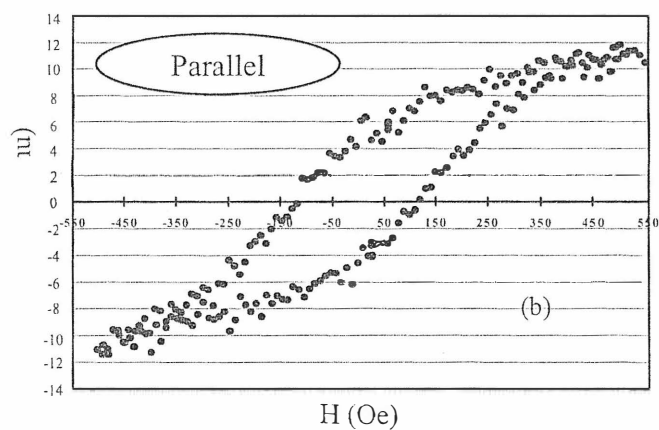
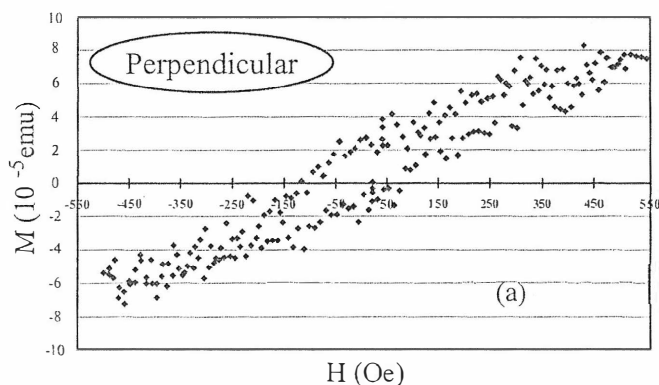
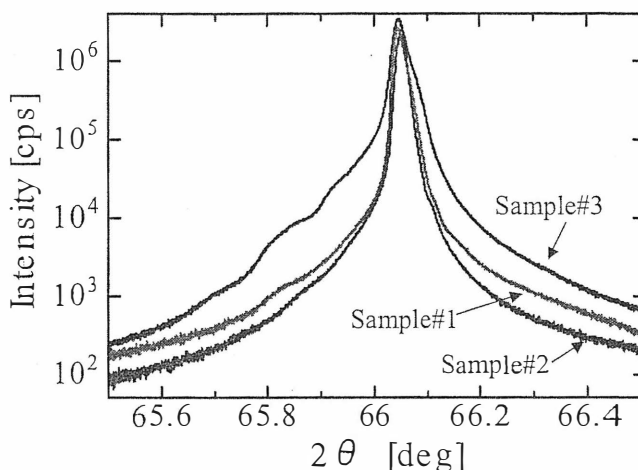


Fig.2 Magnetic hysteresis curve in MnGeP₂ film

3. まとめ

室温強磁性を発揮する磁性半導体(Cd,Mn)GeP₂の単結晶薄膜を得るための一つのアプローチとして、MBE法によりMnGeP₂薄膜の成長を行った。成長条件がSample#3のとき、すなわちMn及びGeフラックス強度がそれぞれ 2.0×10^{-8} Torr、TBP流量1.6sccm、成長温度415℃のとき、ほぼストイキオメトリな膜を得ることが出来た。また、この試料をXRD及びVSMにより、結晶性及び磁気特性を評価したところ、Pendellosung フリンジのようなパターンが得られ、かつ面内磁気異方性を有するものであった。

この研究は、東京農工大学21世紀 COE プログラム「ナノ未来材料」プロジェクトの一環として行っている。本研究は、科学研究費基盤研究(A)の助成を受けた。

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_xGeP₂, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, Part 2 [10] (2000) L949-L951
- [2] G.A. Medvedkin, K. Hirose, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Sato and V.G. Voevodin: New magnetic materials in ZnGeP₂-Mn chalcopyrite system; J. Cryst. Growth **236** (2002) 609-612.
- [3] Y. Ishida, D.D. Sarma, K. Okazaki, J. Okabayashi, J.I. Hwang, H. Ott, A. Fujimori, G.A. Medvedkin, T. Ishibashi and K. Sato: *In situ* photoemission study of the room-temperature ferromagnet ZnGeP₂:Mn: Phys. Rev. Letters Vol.**91**, No**1.0**, 107202-1 (2003).

モリブデン酸・タングステン酸化合物の発光特性

Photoluminescence spectra of stoichiometric rare-earth molybdate and tungstate compounds

長岡技術科学大学, *東北大学金属材料研究所
加藤有行, ナジャホフ・ヒクメット, 矢戸統悦*, 飯田誠之
Nagaoka University of Technology, *Tohoku University
A. Kato, H. Najafov, T. Shishido* and S. Iida

Abstract Photoluminescence properties of stoichiometric rare-earth molybdate and tungstate compounds have been investigated for the first time. $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ show an emission around 8900 Å which is thought to originate from the transition $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ in Nd^{3+} . $\text{LiEr}(\text{MoO}_4)_2$ shows emissions in the visible region which are thought to originate from the transitions $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ in Er^{3+} . These Nd^{3+} and Er^{3+} emissions in stoichiometric molybdate and tungstate compounds are the first observations to the best of our knowledge.

1. はじめに

我々はレーザー媒質としてストイキオメトリック希土類化合物に着目し、チオガレート化合物 CaGa_2S_4 の Ca を希土類元素である Eu に 100 % 置換した希土類化合物の光学特性について調べ、レーザー媒質としての可能性があることを示した¹⁾。目下、モリブデン酸・タングステン酸化合物中の三価のイオンを三価の希土類イオン(Nd, Er, La 等)で置換した(100 %)ストイキオメトリック希土類化合物を作製し、その発光特性について調べ、同様な可能性を探っている。

2. 実験方法

$\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{LiEr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ の単結晶(5 mm 大)は酸化物粉末を原料とし塩化ナトリウムまたは塩化リチウムをフラックス²⁾として作製した。得られた単結晶の写真を Fig. 1 に示す。Nd で置換した結晶 $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ はともに紫色, Er で置換した結晶 $\text{LiEr}(\text{MoO}_4)_2$ は桃色, La で置換した結晶 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$,

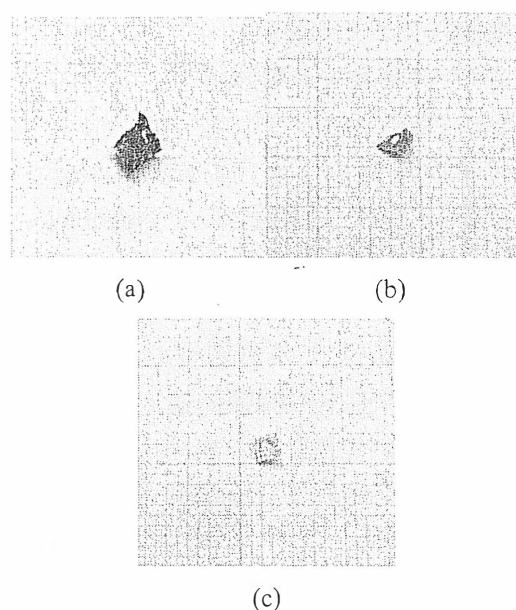


Fig.1 Photographs of (a) $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$, (b) $\text{LiEr}(\text{MoO}_4)_2$, (c) $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$.

$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ はともに無色透明であった。

発光(PL)スペクトルの測定には He-Cd レーザー (Omnichrome 3056-10M, 325 nm, 10 mW) または LD 励起 YAG レーザーの SHG (TIM-622-120, 532 nm, 120 mW) を励起光として用い, 試料からの発光は分光器 (ナルミ RM-23) を通し, 光電子増倍管 (浜松ホトニクス R943-02) と光子カウンタ (浜松ホトニクス C767) の組み合わせまたは, 冷却 CCD 検出器 (Andor Technology DU-420OE) 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施した。

3. 結果と議論

Nd で置換した結晶では 532 nm 励起で 8900 Å 付近に構造のある発光が観測された (Fig. 2)。この発光は Nd 添加 CaWO_4 やガラスにおいてレーザー発振が観測されている^{3,4)} Nd^{3+} 内の $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 遷移³⁾ による発光であると考えられ, Nd 3 % 添加 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 結晶においても見られる⁵⁾。また, 検出器の感度特性の都合上, レーザーとしても実用化されている Nd^{3+} 内の $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 遷移³⁾ による 1.06 μm 付近の発光を観測できなかったが, Nd 3 % 添加 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 結晶の 8900 Å 付近での PL スペクトル⁵⁾ との類似性から, 1.06 μm 付近にも強い発光が存在すると考えている。Nd 100 % 置換モリブデン酸・タングステン酸化合物における Nd 発光の観測は我々の知る限り初めてである。モリブデン酸・タングステン酸化合物以外では, Nd 100 % 置換ストイキオメトリックレーザー媒質として $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ が知られているが⁶⁾、光学的劣化のため実用にはならなかったようである。ストイキオメトリックレーザー媒質としての可能性の検討には, 今後, 光学的劣化の問題の検討も含め, 量子効率や減衰時定数等の測定および, 減衰時定数と報告されている輻射寿命との比較が必要である。

Er で置換した結晶では 325 nm 励起で 5300 Å, 5600 Å, 6700 Å 付近に構造をもつ発光が観測された (Fig. 3)。Er 添加

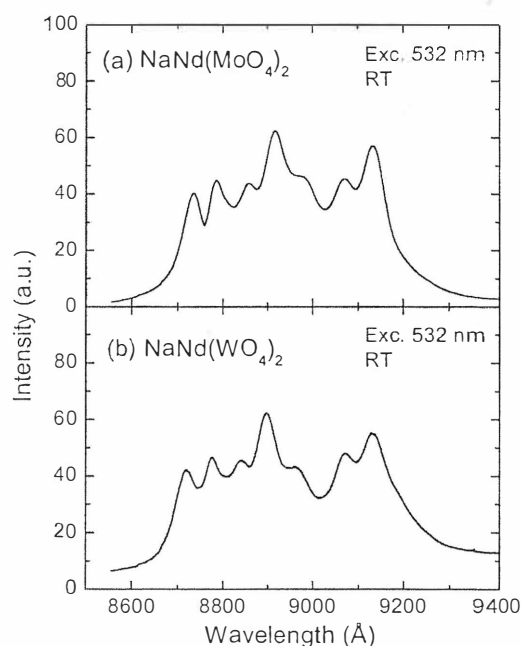


Fig. 2 PL spectra of (a) $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$, (b) $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$.

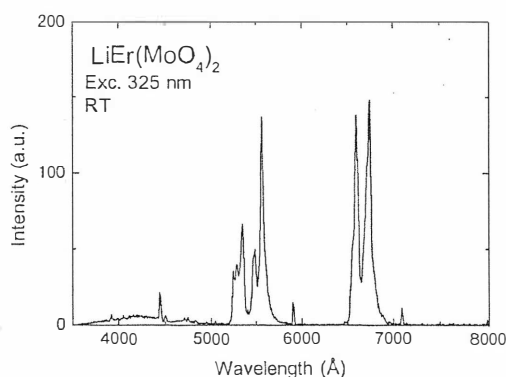


Fig. 3 PL spectrum of $\text{LiEr}(\text{MoO}_4)_2$.

NaY(WO₄)₂, KGd(WO₄)₂, ガラスの PL スペクトル⁷⁻⁹⁾との比較から、これらの発光はそれぞれ、Er³⁺内の ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}, ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 遷移によると考えられる。Er³⁺内遷移を利用したレーザーとしては⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2} 遷移による 1.6 μm 付近のものが実用化されており^{10,11)}、今回観測された可視域の発光のうち ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 遷移によるものについても、アップコンバージョンを利用したレーザー発振が観測されている¹²⁾。Er 100 %置換モリブデン酸化合物において Er 発光の観測は我々の知る限り初めてであり、ストイキオメトリックレーザー媒質としての可能性の検討には、Nd 置換化合物同様、量子効率や減衰時定数等の測定および、減衰時定数と報告されている輻射寿命との比較が必要である。

La で置換した結晶からは 325 nm 励起下でそれぞれ Fig. 4(a), (b)のような幅の広い発光が可視域に観測された。NaLa(MoO₄)₂ では約 5900 Å に、NaLa(WO₄)₂ では約 4100 Å にピークを持つ。Nd 置換の場合と異なり、結晶の違いで発光領域が大きく変化することから、La に起因する発光である可能性は低いと思われるが、詳細は現在のところ不明である。

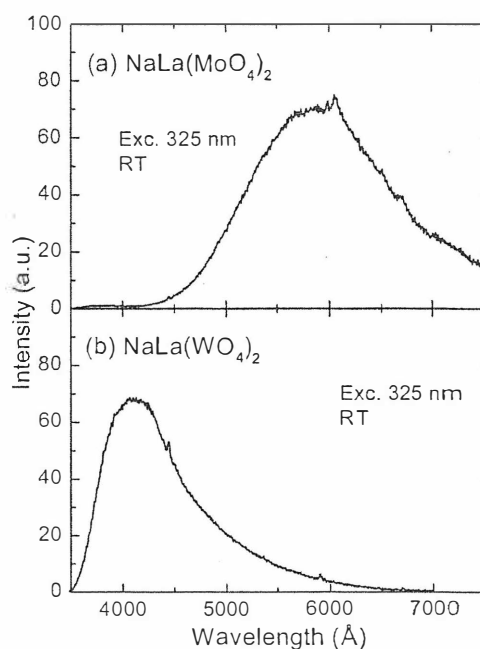


Fig. 4 PL spectra of (a) NaLa(MoO₄)₂, (b) NaLa(WO₄)₂.

参考文献

- 1) S. Iida *et al.*: J. Phys. Chem. Solids **64**(2003) 1815.
- 2) S. Oishi *et al.*: Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn. **56**(2002) 26.
- 3) L. F. Johnson: J. Appl. Phys. **34**(1963) 897.
- 4) R. D. Maurer: Applied Optics **2**(1963) 87.
- 5) K. Fu *et al.*: Optics & Laser Technology **33**(2001) 593.
- 6) H. P. Weber *et al.*: Appl. Phys. Lett. **22**(1973) 534.
- 7) Z. X. Chang *et al.*: J. Phys. Chem. Solids **63**(2002) 2011.
- 8) M. Rico *et al.*: J. Alloys and Compounds **323-324**(2001) 362.
- 9) T. Cantunda *et al.*: Phys. Rev. **B 53**(1996) 6065.
- 10) E. Snitzer *et al.*: Appl. Phys. Lett. **6**(1965) 45
- 11) L. F. Johnson *et al.*: Appl. Phys. Lett. **7**(1965) 127.
- 12) T. Danger *et al.*: J. Appl. Phys. **76**(1994) 1413.

Characterization in the Maskless Patterning of Sol-Gel Processed TiO₂-Au Nanocomposite Films Produced by Frequency Doubled Q-switched Nd: YAG Laser Irradiation

S. Chakraborty⁽¹⁾, R. Nakao⁽¹⁾, H. Sakata⁽¹⁾, M. Wakaki⁽¹⁾,
A. Yoshikado⁽²⁾, and D. Chakravorty⁽³⁾

(1) Course of Optics and Photonics, School of Engineering, Tokai University,
Hiratsuka, Kanagawa 259-1292, Japan

(2) Toyo Precision Parts Mfg. Co. Ltd., Kashiwara-shi, Nara 634-0836, Japan

(3) MLS unit, Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur,
Kolkata-700032, India

Abstract Maskless patterning of sol-gel fabricated TiO₂-Au nanocomposite film on optical glass slide substrate was attempted using frequency-doubled Q-switched Nd: YAG laser irradiation. A sheet beam of Laser was irradiated directly or indirectly via. the substrate on the film moving with constant speed to the direction normal to that of the sheet beam. For both cases, periodic and film removed tracks were produced. SEM and AFM observations of these tracks revealed film removal to be due to molecular or cluster sublimation of the film material in laser irradiation.

1. Introduction

TiO₂ (anatase) films are photocatalytic materials(1) applicable to protection of substrate materials by decomposition of surface-adsorbed hydrocarbon pollutions under UV light. Maskless patterning(2)(3) has an advantage of processing time saving without using chemical etchants. But direct laser patterning of TiO₂ films is difficult because of optical transparency of the films in the visible range. We prepared TiO₂-Au light absorbing nanocomposite films and attempted maskless patterning experiments by the irradiation of a SHG sheet beam of Q-switched Nd:YAG laser.

2. Experimental

2.1 Sample preparation and characterization

An 80nm thick 89TiO₂-11Au (mol %) film was fabricated on well-cleaned optical glass slide 1.3 mm thick by the so-gel technique(4)(5). Starting materials were typically Ti(OC₄H₉)₄ (TBT) and HAuCl₄ · 4H₂O solved in n-butanol. Film was coated on the optical glass slide substrate by the dipping and drawing method. After

coating, one side of the films was wiped off with ethanol-dipped clean paper. Thermal annealing was carried out as follows: preheating at 200°C for 1 min, then UV light irradiation by a high pressure mercury lamp for 2 min, and followed by air annealing in an electric furnace at 550°C for 10min. X-ray diffraction of the film exhibited a polycrystalline TiO₂ (anatase) structure incorporated with Au nanoparticles. Optical transmittance spectra for the films (Fig.1) in the visible range gave an absorption band caused by surface plasmon of the Au nanoparticles in the film. The absorbance at a wavelength 532nm was 0.26. SEM observation of the original film (Fig.2) showed a film texture with 10-20nm grains.

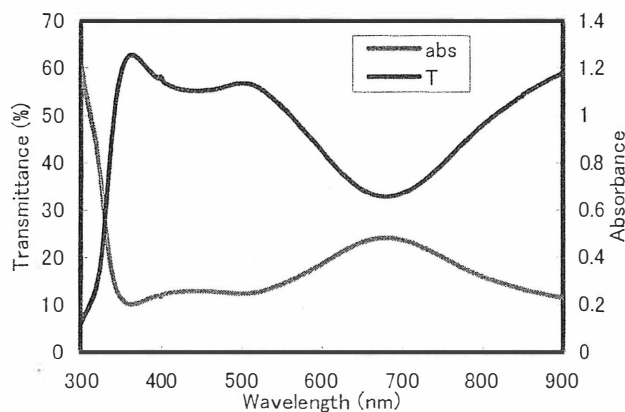


Fig.1 Transmittance and absorbance spectra of 89TiO₂-11Au film.

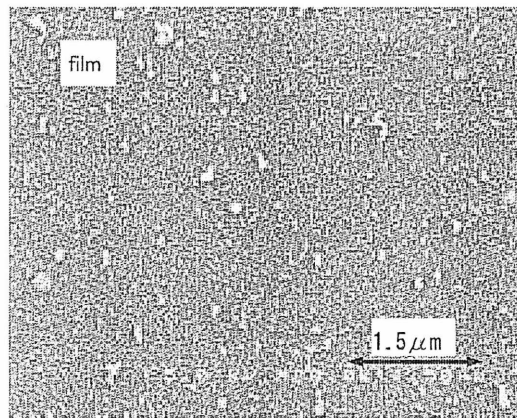


Fig.2 SEM image for as-deposited 89TiO₂-11Au film.

2.2 Laser irradiation

A sheet beam laser pulse of SHG beam ($\lambda = 532\text{nm}$) of Q-switched Nd: YAG laser (Spectra Physics, Quanta Ray PRO 350) was irradiated on the film sample. The irradiation conditions were as follows : out put energy of laser, 1.4J/pulse; pulse width, 10ns; pulse repetition, 10Hz; laser fluence, 46.1J/cm²; sample speed, 5mm/s to the direction normal to that of laser beam. The laser beam was irradiated by the two

methods : in "direct irradiation", we irradiated the beam directly on the film, but in "indirect irradiation", it was irradiated through the optical glass substrate, i.e. we irradiated the beam on the film through the substrate. We observed film-patterning characteristics for both cases.

3. Results and discussion

Fig.3 is the optical microscopic picture for the sheet-beam irradiated film (80nm thick) for "direct irradiation". Regular tracks produced by laser beam irradiation are clearly seen. The periodicity of these tracks was $200\mu\text{m}$, where track width was $80\mu\text{m}$ and that of residual film with, $120\mu\text{m}$. Fig.4 also presents the same irradiated film but damaged by "indirect irradiation". Regular tracks also produced by that beam irradiation with a periodicity was $230\mu\text{m}$, where track width was $170\mu\text{m}$ and that of residual film, $60\mu\text{m}$. Further, the optical contrast of the residual tracks (stripe pattern) was clearer in "indirect irradiation" than in "direct irradiation". This is supposed to be due to the effect of a shape change of the beam via the glass substrate together with a change of distribution in beam intensity.

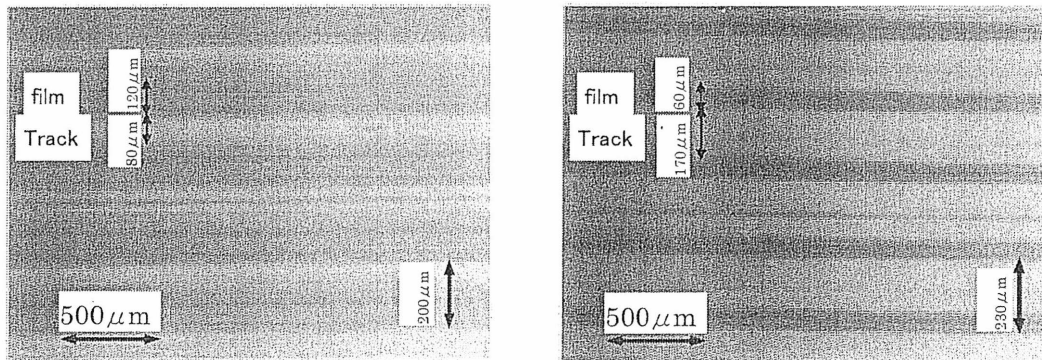


Fig. 3 Laser tracks produced by "direct irradiation". Fig.4 Laser tracks produced by "indirect irradiation".

Next, we observed parts of the laser-removed tracks in Fig.3 and 4 using SEM and AFM. Fig. 5 and 6 give SEM pictures at the track portions (film removed area) in Fig. 3 and 4. These SEM pictures clearly indicate the residual films for "direct" and "indirect" laser irradiations, both presenting a grained texture. For the direct irradiation grain size of the residual film ranged 20-50nm, but for the "indirect" irradiation the grain size is smaller (less than 20nm) than in the "direct" irradiation. Thus it was clear that a complete removal of this film by the present laser irradiation was difficult yet for direct film patterning. This might be due to that adhesive force between the film and the substrate is stronger than that between grains, which caused an incomplete film removal on the laser irradiation, while the irradiation overcome the grain-grain adhesive force to break grain boundaries in the film. We note that the

grain size of the initial film was 10-20nm, that in the residual (incompletely removed) film was 20-50 nm and such. The laser irradiation on this film made a larger film irregularity. This suggests a material removal on the laser irradiation by a molecular sublimation and cluster removal of the films. Further investigations for direct laser patterning are expected in the future.

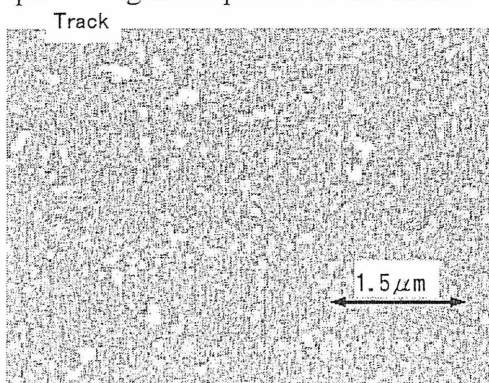


Fig.5 SEM picture for a track formed by "direct irradiation".

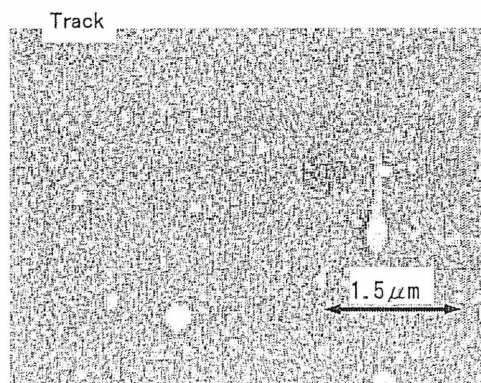


Fig.6 SEM picture for a track formed by "indirect irradiation".

4. Summary

A maskless patterning by irradiation of SHG 10ns sheet beam (532nm) pulse of Q-switched Nd: YAG laser beam (1.4J/pulse) was attempted on an 80nm thick sol-gel fabricated polycrystalline 89TiO_2 -11Au film on optical slide glass substrate. Both "direct" and "indirect" irradiations of the laser beam on the film made regular linear tracks in the film. The film was apparently removed out but SEM observations revealed residual films in the tracks, indicating an incomplete film removal probably due to large adhesion between the film and the substrate. Grain size in the residual film on the tracks was larger than that in the original film for both irradiations. This suggested a film removal due to a molecular sublimation and cluster removal of the film.

References

- (1) M. Langlet, A. Kim, M. Audier, C. Guillard, and J. M. Herrmann, Thin Solid Films, **429**, 13(2003).
- (2) O. Yavas and M. Takai, Appl. Phys. Lett., **73**, 2558(1998).
- (3) M. Wakaki, R. Nakao, H. Sakata, T. Shibuya, and A. Yoshikado, Proc.of SPIE, 4915, **317**(2002).
- (4) J. Matsuoka, H. Yoshida, H. Nasu, and K. Kamiya, J. Sol-Gel Tech., **9**, 145(1997).
- (5) S. Sakka and H. Kozuka, J. Sol-Gel Technol., **13**, 701(1998).

In-チオスピネル FeIn_2S_4 の電氣的、光学的性質

Electrical and optical properties of In-thiospinel compound FeIn_2S_4

東海大工, ジャスコオプト*

若木 守明, 阿部 治*, 小野田吉伴

Moriaki Wakaki, Osamu Abe*, Yositemo Onoda

Tokai Univ., Jasco Opto Co.Ltd*

Abstract Single crystal of In-thiospinel compound FeIn_2S_4 was successfully grown by Bridgman method. Inversion parameter of $x=0$, deformation parameter of $u=0.367$ and lattice constant of $a=10.603\text{\AA}$ were determined by X-ray structure analysis. Seven lattice vibration modes were observed in the far-infrared reflection measurement and dispersion parameters were calculated using the classical oscillator model. Four kinds of force constants were determined by assuming a virtual mixed crystal model. In the near-infrared region, several absorption bands were observed below fundamental absorption edge.

1. 緒言

スピネル化合物は、鋳物スピネル MgIn_2S_4 と関連した構造(Fig. 1)を持つ無機結晶の大きな一群の名称で、一般に化学式 AB_2X_4 で示される。多くの化合物が知られているが¹⁾、単結晶を用いた定量的な物性研究は一部の物質で行われているのみである。 AB_2X_4 で示される一群のスピネル化合物の内、 $\text{B}=\text{In}$, $\text{X}=\text{S}$ である一連のスピネル化合物を In-チオスピネル化合物と呼ぶ。一連の In-チオスピネル化合物を特徴付ける構造および物性パラメーターを代表的な磁性半導体である Cr カルコゲナイドスピネル化合物とともに Table 1 に示す²⁾。

遷移金属 Fe を含む FeIn_2S_4 についての研究は少なく、構造^{2),3),4)}、格子振動^{2),5),6)}、磁性⁷⁾についてわずかに報告されているのみである。我々は良質の単結晶を合成し、構造パラメーター、格子振動、基礎吸収端近傍の光吸収スペクトルおよび電氣的特性について、より定量的な検討を行った。

2. 試料の作製

純度 3 N ~ 5 N の原料(Fe, In, S)を 1 : 2 : 4 の当量比でカーボンコートを施してある肉厚石英管に $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ で真空封入した。このアンプルをさらに 2 重アンプルにし、最高温度 1200°C の縦型ブリッジマン炉中を下降することで結晶成長した。得られた結晶は黒銀燭を呈しており、断面は充分に密で空孔等

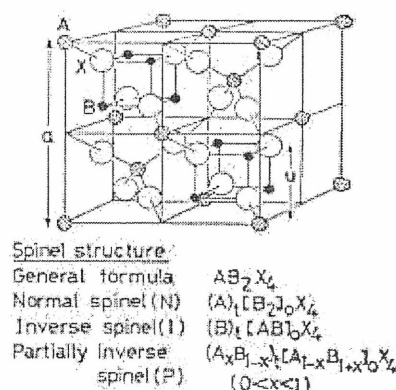


Fig.1 Crystal structure and chemical formula of spinel compound.

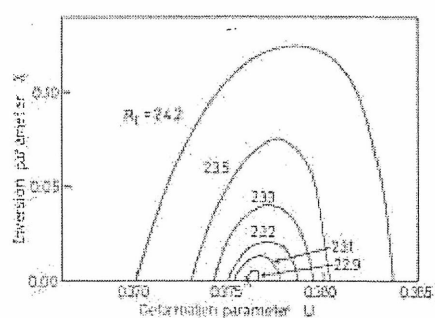


Fig.2 Mapping of R factor for inversion parameter x vs. deformation parameter u .

の欠陥は認められなかった。得られた結晶は、測定に応じて加工し試料とした。

Table 1 Crスピネル及びInチオスピネルの構造及び物性パラメータ

Materials	Crystal structure	Inversion parameter (x)	deformation parameter (u)	Lattice const. (Å)	Absorption Edge (eV) (Eg300-Eg4)	Curie-Weiss (K) (Tc)	IR Band	Raman line	es*/Zoe
ZnCr2S4	N	1	0.385	9.983		18 (TN=18)	4		0.25
ZnCr2Se4	N	1	0.384	10.443		115 (TN=20)	4		0.2
CdCr2S4	N	1	0.390	10.244	1.54 (-0.15)	152 (84.5)	4	6	0.26
CdCr2Se4	N	1	0.390	10.755	1.4 (+0.2)	204 (129.5)	4	6	0.2
HgCr2S4	N	1	0.390	10.237	1.45 (+0.4)	142 (36)	4		0.23
HgCr2S4	N	1	0.390	10.753	0.8 (+0.53)	200 (106)	4	6	0.17
MgIn2S4	P	0.16	0.382	10.710	2.14		7	7	0.49
CaIn2S4	P	0.91	0.383	10.815	2.15		5	5	
CdIn2S4	P	0.5	0.386	10.818	2.3		4	5	0.41
HgIn2S4	N	1	0.388	10.833	1.78		4		0.39
CrIn2S4	P	0.6	0.381	10.590		21	7		0.35
MnIn2S4	P	0.8	0.382	10.719	2.22	-54	6	6	
FeIn2S4	I	0	0.376	10.603	0.8	-100	7	7	0.31
CoIn2S4	P	0.11	0.388	10.571	1.3	-106	7	5	
NiIn2S4	I	0	0.384	10.464	0.68	-74	6	5	0.49

3. 構造パラメーター

スピネル型結晶構造を特徴づける格子定数 $a=10.603\text{\AA}$ 、反転パラメーター $x=0$ 、歪パラメーター $u=0.376$ をX線回折測定より求めた。粉末X線測定の結果得た回折線強度に対して、R因子法で反転パラメーター x と歪みパラメータ u を決定した。(Fig.2) $x=0$ が極小値をとり逆スピネル構造が得られた。ただし、粉末X線回折強度を用いているためにR値が極小点でもまだ高く、単結晶を用いた精密測定を行う必要がある。この結果を確認することを目的として、KEK Photon Factory の高輝度X線を用いて EXAFS 測定を行った。Fe 原子の周りの動径分布解析を行い逆スピネル構造に対応した結果を得た²⁾。(Fig.3) 得ら

れた u パラメータの妥当性を静電ポテンシャルを用いた構造安定性の解析を用いて検討した結果、この小さな u の値は、逆スピネル構造を強く支持した。その場合、Fe と In がランダムに配列するのか、ある種の秩序構造を取るかが興味のあるところであるが、低温にした場合での構造相転移による変化は特に観測されていない²⁾。今後、より詳細な研究が必要である。

3. 格子振動

構造に強く相関をもつ格子振動による遠赤外反射スペクトル(Fig.4)を観測し、分散パラメーターを決定した。(Table 2) 正スピネル構造では、対称性より4本の赤外活性振動モードが観測されるが、FeIn₂S₄ では逆スピネル構造を反映し、7本の赤外活性振動モードを得た²⁾。これらの厳密なモード解析はまだ得られておらず、仮想混晶モデルを用いて力の定数を求めた。(Fig.5, Table 3)

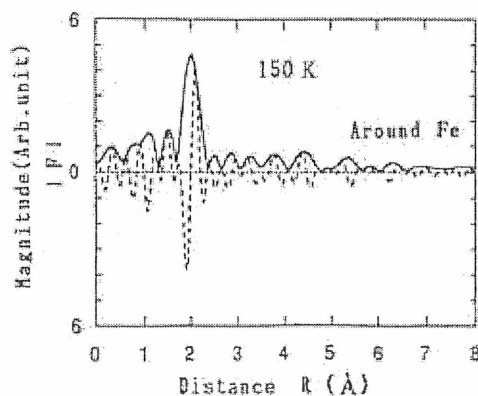


Fig.3 Magnitude (solid curve) and imaginary part (dashed curve) of Fourier transform of $k^2\chi(k)$ data for Fe K-edge of FeIn₂S₄.

Table 2 Dispersion parameters in FeIn_2S_4

Dispersion parameters	band 1	band 2	band 3	band 4	band 5	band 6	band 7
ν t(cm ⁻¹)	74	90	194	233	312	330	356
ν K(cm ⁻¹)	76	94	198	272	320	334	356
S	0.68	0.59	0.63	3.5	0.56	0.37	0.001
γ	12.2	16.5	11	15.7	18.5	9.7	10

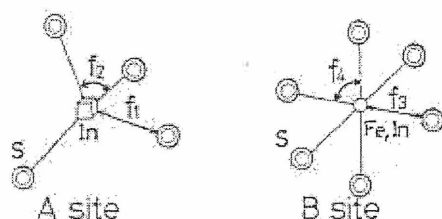


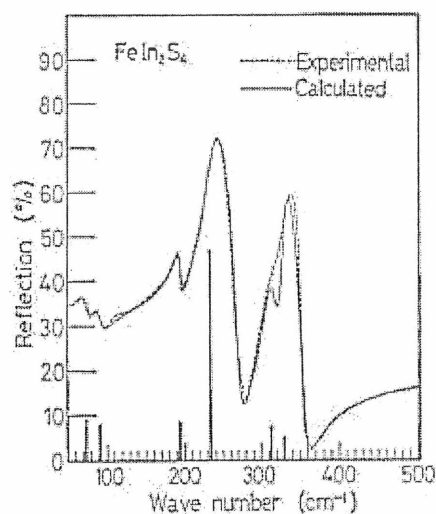
Fig.5 Four kinds of force constant at A and B sites.

Table 3 Force constants of FeIn_2S_4

	InIn_2S_4				InFe_2S_4			
Obs.(cm ⁻¹)	72	193	233	329	90	193	312	350
Cal. (cm ⁻¹)	72	144	237	330	90	192	312	351
f_1	1.02 ($f_1=0.88$)				0.74			
f_2	0.024 ($f_2=0.013$)				0.002			
f_3	0.52 ($f_3=0.57$)				0.62			
f_4	0.034 ($f_4=0.055$)				0.076			
ϕ (%)	6.6				0.23			

Table 4 Effective charges of FeIn_2S_4

	$(Z^*)_0$	(Z^*/Z_0)	e_s^*/Z_{0e}	ϵ_∞
Fe	0.72	0.1~0.36		7.26
In	1.08	0.41±0.04		
S	0.72	0.36±0.01	0.31±0.01	

Fig.4 Far-infrared reflection spectrum of FeIn_2S_4 single crystal (dashed curve) and calculated reflectivity using classical oscillators (solid curve), where bars indicate strength of each oscillator.

得られた力の定数が、妥当であるかをチェックするための実験が必要であり、今後の課題である。物質の誘電的性質を特徴づける有効電荷を分散定数より求めた。Szigetti の有効電荷は、In-チオスピネルの中では最も小さな値を示し、イオン結晶と共有結晶の中間的な値を示した。(Table 4) 不純物(Si, Au)をドーブした場合の遠赤外反射スペクトルについても検討した。Si に対しては、ドーブ量に比例したプラズマ振動数の増加が見られた。Auのドーブに対しては反射スペクトルにほとんど変化が見られず、ドーブされていないと思われる。

4. 光吸収スペクトル

近赤外領域に数本の吸収帯(0.18eV, 0.26eV, 0.35eV,)を観測した。吸収端と思われる吸収が0.8eV以上に見られた。Feの配位子場吸収の値は通常1eV近傍より、これらの吸収は局在準位とバンド間の電荷移動型遷移の可能性が考えられる。今後、バンド構造、配位子場吸収等のエネルギーダイアグラムと、その中での輸送現象としての電

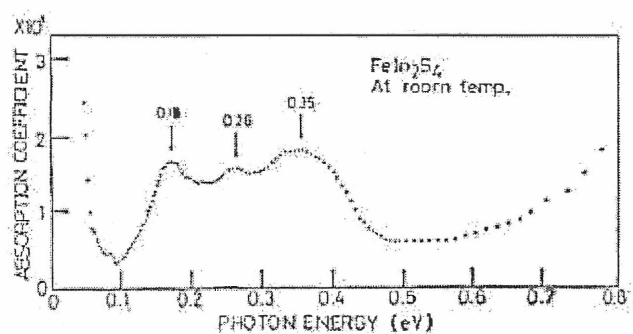


Fig.6 Near-infrared absorption spectrum of FeIn_2S_4 .

気物性についてのより詳細な検討が必要である。

磁性イオンをホストに含むことでの磁性と伝導電子系との相互作用についても興味深いテーマである。

5. 結論

本研究で得られた結果を以下に要約する。

- 1) FeIn_2S_4 単結晶合成に成功した。
- 2) 粉末X線回折に対して、R因子法を用いて反転パラメーター $x=0$, 歪パラメーター $u=0.376$ の逆スピネル構造を得た。
- 3) マーデルング定数を用いた構造安定性の議論で、逆スピネル構造に対して良い相関を得た。
- 4) 高輝度X線を用いた EXAFS 測定結果に対して Fe の周りの動径分布解析を行い、逆スピネル構造を支持する結果を得た。
- 5) 7本の格子振動モードを観測し、古典振動子モデルを用いた分散解析より分散定数を求めた。
- 6) 分散定数より導出した有効電荷は、イオン結晶と共有結晶の中間的な値を示した。
- 7) 逆スピネル構造に対して仮想的な混晶モデルを考え、Bruesch の G-F マトリックスを適用し、力の定数を求めた。
- 8) 吸収端近傍の吸収スペクトル測定で、室温で 0.18, 0.26, 0.35eV および 0.8eV 以上に吸収帯を観測した。
- 9) 室温に於ける電気測定より、キャリア濃度 $n=1.62 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 移動度 $433 \text{cm}^2/\text{Vs}$ を得た。
- 10) Si のドーピングに比例したプラズマ振動数の増加を遠赤外反射スペクトルで観測した。

参考文献

- 1) N. N. Greenwood, Ionic Crystals and Nonstoichiometry (Butterworth, London, 1968) Chap.5.
- 2) 若木守明、武山芸英、東海大学紀要工学部 Vol.27, No.2 (1987) 159.
- 3) H. Hahn and W. Klingler, Z. anorg. Allg. Chem. **263** (1950) 177.
- 4) H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. D. Storger and G. Storger, Z. anorg. Allg. Chem. **279** (1955) 241.
- 5) H. D. Lutz and M. Feher, Spectrochim. Acta **27A** (1971) 357.
- 6) H. D. Lutz, G. Waschenbach, G. Kliche and H. Hauseler, J. Solid State Chem. **48** (1983) 196.
- 7) M. Eibschutz, E. Hermon and S. Shtrikman, Solid State Commun. **5** (1967) 529.
- 8) M. Wakaki, Y. Horii, K. Koyama and S. Komiya, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 439.

宇宙観測用超高純度 LPE 成長 GaAs サブミリ波検出器の開発
Fabrication of sub-millimeter detector using ultra-high pure GaAs film grown
by liquid phase epitaxy for astronomical observation

東海大工*, ISAS/JAXA**, ジャスコオプト***
大畑 拓郎, 若木 守明*, 渡辺 健太郎, 村上 浩**, 阿部 治***
Tokai Univ.*, ISAS/JAXA**, Jasco Opto Co.Ltd***
Takuro Ohata, Moriaki Wakaki*,
Kentaro Watanabe, Hiroshi Murakami**, Osamu Abe***

Abstract: Poor optical transmission of the atmosphere and lack of high performance detectors prevent astronomical observations in the submillimeter wavelength region. We are developing photoconductors utilizing shallow donor levels in GaAs semiconductor for future space mission. The GaAs photoconductor promises to be a good candidate of photon detector for this optical window.

1. Introduction

現在の赤外線天文学において遠赤外線・サブミリ波域のうち $100\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ は、検出器の開発が遅れた数少ない波長帯のひとつである。サブミリ波帯では地球大気が不透明なため、飛翔体を用いた観測が必要となる。本研究の目的は、そのサブミリ波域の波長 $100\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 帯に感度を有する n 型ガリウム砒素(GaAs)半導体を母材とした不純物ドープ光伝導型検出器の開発である。この波長帯で高度な天文観測が可能となることで低温ダスト、高赤方偏移天体、星形成領域といった様々な領域において今後の研究に新たな展開が期待できる。実用化した暁には 2010 年頃打ち上げ予定の赤外線天文衛星 SPICA(Space Infrared Telescope for Cosmology and Astrophysics)への搭載を目指している。

GaAs は不純物準位が $\sim 5.8\text{meV}$ と非常に浅く、この不純物準位を利用し目的の波長帯に感度を持たせることが可能である。光伝導型検出器の感度は原料となる半導体のキャリア移動度、キャリア寿命に依存しており、高純度な結晶であるほど高感度な検出素子が得られる。しかし、現在既製品で販売されている GaAs 単結晶では、その純度が検出器の原料としては不足している。我々は超高純度 GaAs 結晶を得るため、液相エピタキシャル成長法(Liquid Phase Epitaxy : LPE) を用いた。この結晶成長法は各種のエピタキシー技術の中で、最も熱平衡に近い状態で結晶を成長させるもので、作製する結晶の欠陥密度が低く抑えられる。また、不純物密度を低く抑えることも可能であり、これまでも LPE 法により測定温度 77K にてキャリア濃度 $4.1\times 10^{12}\text{cm}^{-3}$ 、キャリア移動度 $287,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ という高純度 GaAs 結晶を作製した報告がある¹⁾。

2. Liquid Phase Epitaxy (LPE)

我々は高純度水素(8N)雰囲気内に置かれたグラファイト製スライドボートを用いて、半絶縁性 GaAs 基板上にエピタキシャル成長を行った(Fig.1)²⁾。具体的な LPE 成長法としては、第 1 に、低融点金属(Ga:8N)を溶媒とし、半導体原料(GaAs 単結晶:6N)を溶質として飽和あるいは過飽和状態になるまで原料を溶解する。次に、この溶液を冷却することで、基板結晶(LEC 基板)と結晶方位が一致、あるいは一定の関係を保った単結晶が基板上に成長する。これまで薄膜構造に関して X 線回折法により、ホモエピタキシャル薄膜内では格子定数も単一で、モザイク成長、基板結晶に対するチルト成長などの不完全性がサンプル中に導入されていないことが確認された。

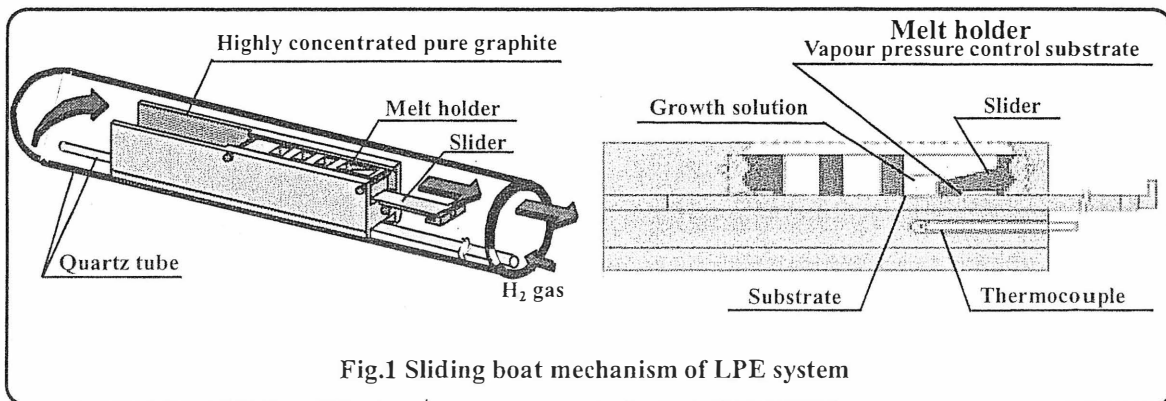
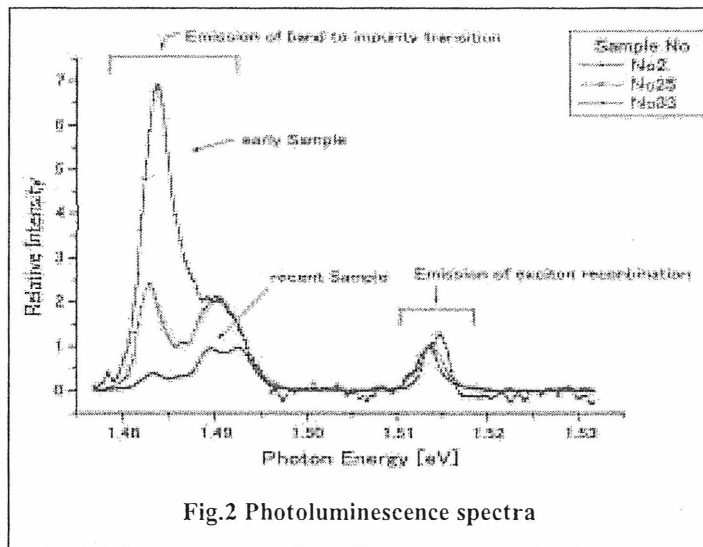


Fig.1 Sliding boat mechanism of LPE system

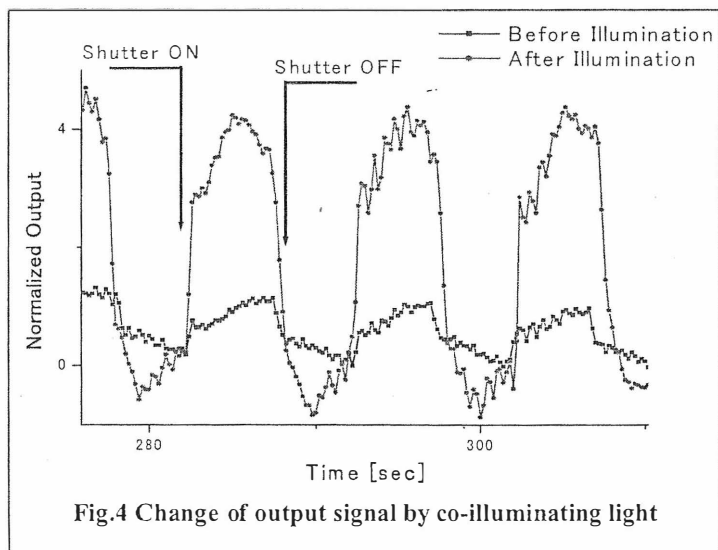
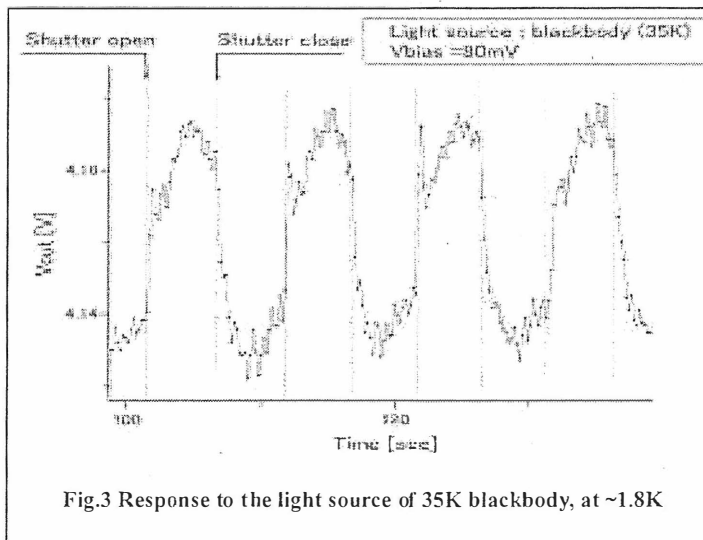
3. Characteristics of epitaxial films

Van der Pauw 法を用いたホール効果測定によりキャリア濃度、キャリア移動度を測定した。これまで、77K にてキャリア濃度 $n_{77K} = 5.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、キャリア移動度 $\mu_{77K} = 86,600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のサンプルを得たが、最近のサンプルについては高絶縁性を示したり、p 型半導体になる場合があった。これは不純物として残留しているドナーとアクセプターの補償比が高く、n 型半導体と p 型半導体の境目にあり、見かけ上電気的に不活性な状態となっているために高抵抗になっていると推測される。目標値は $N_D \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 、 $N_A \leq 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 、キャリア移動度 $\mu_{77K} > 250,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を目指している。

2 次イオン質量分析(Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)および、フォトルミネッセンス(Photoluminescence)測定を用いて不純物評価を行った。その結果、不純物として、炭素、酸素、シリコン、硫黄を確認した。これら不純物はカーボン製のスライドボート、石英製の反応管、原料自体からの混入と考えられる。また、SIMS により、硫黄に関しては作製回数を重ねるごとに顕著に減少していることがわかった。炭素、酸素、シリコンについては不純物濃度が測定装置の検出限界以下となっているため、作製回数を重ねたときの変化は測定できなかった。フォトルミネッセンス測定を用いて不純物測定を行なった結果、シリコン、炭素が不純物として確認され、これらが高純度化を妨げていると考えられた。また、サンプル作製初期に比べ、作製回数を重ねる毎に純度が良くなっていることもわかった(Fig.2)。今後、高純度化のためにさらなる不純物の同定、除去を目指す。



3. Response for Far-infrared – submillimeter radiation



光伝導型検出器の試作の第一段階として、作製したサンプル(77K、キャリア移動度: $3.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア濃度: $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、サイズ: $3 \times 3 \times 0.05 \text{ mm}$)を用いて遠赤外線に対する光応答実験を行った。不純物はまだドーピングしていないが残留ドナーによる応答を試みた。1.8Kにおいて、35Kのブラックボディを光源とした遠赤外線を照射した結果、光電流が確認された(Fig.3)。また、バンドギャップ以上の光を入射することにより出力が約9倍まで増加することが確認できた(Fig.4)。これはイオン化したアクセプターの中性化、それに伴い補償比が減少したためであると考えられる。得られた検出器の性能は結晶の物性値から予測される値とほぼ同じであった。この際得られた感度 ($\eta G \sim 10^{-5}$)はまだ低い。その理由としては、不純物濃度が高い、フォトコンダクティブゲイン($G = \tau \mu E/L$)が低い、LPE成長層が薄いため量子効率が上がらないことなどによると考えられた。検出器のフォトコンダクティブゲイン G は、LPE成長プロセスの改善により総不純物を減少し、補償比を下げることで、キャリア移動度、キャリア寿命を向上させることで向上が可能となる。また、吸収層であるエピタキシャル層を厚く成長させることで、量子効率を増加させることを考えている。吸収層 $400 \mu\text{m}$ で量子効率 $\eta \sim 0.3$ が期待できる。

4. Summary

我々は、サブミリ波帯の波長 $100 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ に感度を有する GaAs 半導体を母材とした検出器の開発を行っている。高感度検出器を開発する目的で、高純度 GaAs エピタキシャル結晶薄膜を液層エピタキシャル成長法により作製している。その結果、得られた結晶薄膜はキャリア濃度 $n_{77\text{K}} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、キャリア移動度 $\mu_{77\text{K}} > 86,600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで到達した。作製したエピタキシャル膜を用いて検出素子を試作し、光応答実験を行なった結果、35Kの黒体輻射光源からの光の検出に成功した。

今後、検出器材料として不可欠なキャリア移動度、キャリア寿命の向上を目指し、高純度結晶を作製する。そのために LPE におけるパラメータを種々変化し、純化に最適な条件を探り、より高感度な結晶を作製する。

5. References

- 1)Toshimasa AMANO, Susumu KONDO, Haruo NAGAI and Susumu MARUYAMA : Jpn J.Appl.Phys,Vol.**32**(1993),p.3692-3699.
- 2)O. Abe, H. Murakami, Y. Okamura, M. Wakaki, T. Yakawa, M. Koyama, T. Ogawa : GaAs Photoconductors for Submillimeter Astronomy -Liquid Phase Epitaxial Growth of GaAs Layers- , Proceedings of SPIE **3698** (1999) pp. 603-611.
- 3)M.G.Astles : Liquid Phase Epitaxial Growth of III-V Compound Semiconductor Materials and Their Device Applications, Adam Hilger(1990)

InGaMnAs の磁気輸送特性

Magnetotransport properties of InGaMnAs

東京工業大学大学院理工学研究科物性物理学専攻
鈴木綾子, 谷川洋平, 長島礼人, 吉野淳二

Ayako Suzuki, Yohei Tanikawa, Ayato Nagashima, and Junji Yoshino
Department of Physics, Tokyo Institute of Technology

We have grown thin InGaMnAs/GaAs strained heterostructures on GaAs substrates by LT-MBE and studied its property and effect of low temperature annealing after growth. We have got 10nm InGaMnAs film which has metallic conduction at low temperature and observed remarkable improvement of magnetic and magnetotransport property by annealing after growth at non-capped layer. We think that the effect of annealing on capped layer is needed more investigation.

1. はじめに

従来のエレクトロニクスは、電子の電荷に基礎をおいていたが、近年、電子のスピンも利用するエレクトロニクス、スピントロニクスが新しい研究分野として注目を集めている。スピントロニクスは、スピン状態をそのまま記憶のユニットとして利用する従来とは違う不揮発性のメモリーや、光や電界で磁性やスピンを制御することによる従来のエレクトロニクスにはない新しい機能の実現が期待される。

特に、1996年にp型強磁性転移が見られることを報告されたGaMnAs[1]は、低温において強磁性を示す半導体材料であることから、半導体への偏極率の高い偏極スピン電子の注入用の電極への応用、半導体と磁性体の両方の機能を持つことによる半導体回路のさらなる集積化などの観点から注目されている。

GaMnAs, InMnAsを初めとするIII-V族の強磁性半導体では、磁性の起源にホールが本質的な役割を果たしているため、磁性や磁気輸送特性を制御する上で、電子の波動関数の形状は、重要なパラメタとなると考えられる。InGaAs/GaAsヘテロ接合は、障壁、井戸側のいずれにもMnのドーピングが可能であることから様々な電子状態の制御が可能なことから興味深い。また、InGaAs層はInとGaの組成を変えることによって、バンドギャップや磁化容易軸を自由にコントロール出来るという利点があり、また、この層にMnのドーピングを行うとInMnAsとGaMnAsの両方の希薄磁性半導体の特徴を併せもっている。例えば、GaAsへにドーピングできるMnの最大濃度は、7%程度と考えられているが、一方、InAsには、20%程度までドーピングが可能といわれており、同じ濃度では、InMnAsの方が、強磁性転移温度 T_C が低い、高濃度にドーピングできることから同程度の T_C が、得られている。[2,3]。

我々は、今回、井戸側、すなわちInGaAs層へMnをドーピングしたInGaMnAs/GaAs歪ヘテロ接合系の分子線エピタキシー法による薄膜の形成とその電気伝導特性および磁気特性およびその熱処理効果について報告する。

2. 試料作製

試料は、通常の固体ソースの分子線エピタキシー法で作成した。有機洗浄、硫酸系エッチングをした半絶縁性 GaAs 基板 (001) 面に 600°C において 0.2 μm の GaAs のバッファ層を積層した後、成長温度である 335-340°C (未校正) まで温度を降下させた後、直接 InGaMnAs 層を作製した。試料によっては、さらに温度を保ったまま、厚さ 30nm 程度の GaAs キャップ層を積層した。

FIG.1 は、GaAs 基板上に 0.1~0.2 μm の InGaAs 層を成長した試料と厚さ 0.1 μm の InGaMnAs 層の X 線回折測定の結果を示したものである。格子定数からベガード

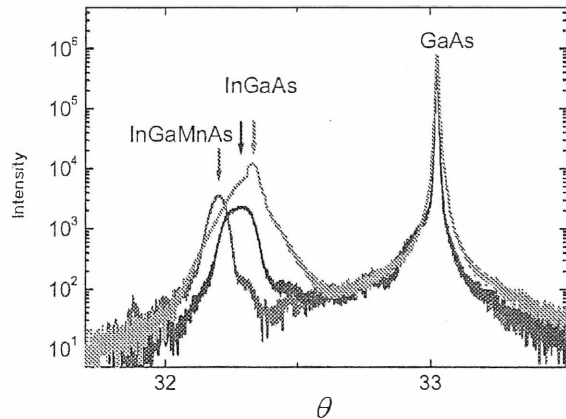


FIG. 1. X-ray diffraction Profile of InGaMnAs and InGaAs film grown on a GaAs substrate

則を用いて組成を見積もると、InGaAs 層の In 組成は 27-29% と推定される。ただし、InGaAs 層は十分に厚く、格子歪は完全に緩和していると仮定した。In, Ga のフラックスを固定したままの条件で Mn フラックスを追加して作製した InGaMnAs 層の結果も同時に示すが、ピーク位置からは、Mn 組成は、7% 程度と見積れるが、フラックスからは、4% と予測され、In 組成の揺らぎのため、格子定数からの Mn 組成の見積は困難である。また、回折線の半値幅は、300 s 程度であり、GaMnAs の半値幅が、70 s 程度であることと比較するとかなり幅が広く、GaMnAs と比較して結晶性の低下が見られる。

3. 結果と考察

III-V 族の希薄磁性半導体の磁性の発現には、ホールが存在が本質的であるため[4]、GaMnAs では、厚みが 7nm 程度以下になると、キャリアが減少して、強磁性も消失することが知られている。InGaMnAs を GaAs 基板上に成長する場合、InGaAs の格子定数が GaAs のそれより大きいことから格子歪みを伴うため、膜厚の増大と共に転移が導入され結晶性の低下し、キャリアが減少することが予測される。このため、膜厚と電気伝導特性の関係を調べた。

FIG.2 は、温度を下げていくと抵抗率がピークを示した後、抵抗が減少する金属的電気伝導が得られる試料の膜厚と成長時の基板温度を示したものである。○印は、金属的伝導の試料が得られた条件を、×はそのまま発散する絶縁体的電気伝導を示す試料が得られた条件をそれぞれ示している。この結果から、膜厚が薄いときほど基板温度が十分に高い条件でないと金属的伝導が得られないことがわかる。これは、Mn アクセプターを補償する Ga サイトの As や格子間の Mn 等のドナー性の欠陥が高温ほど導入されにくいことに起因すると考えられる。

FIG.3 は、Van der Pauw 法を用いて測定した抵抗率の温度依存性を示す。試料温度を下げると何れの試料も抵抗率が増大し、強磁性転移温度の近傍の 20~50K 近傍でピークを示した後減少する。抵抗率のピークは、スピンに依存する散乱の効果で、強磁性的スピンの

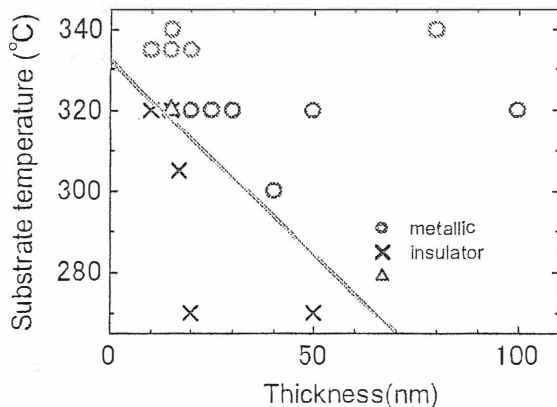


FIG. 2. Phase diagram of electric conductivity. Parameters are substrate temperature at growth and thickness of InGaMnAs film. Circles are for metallic samples and crosses are for insulator.

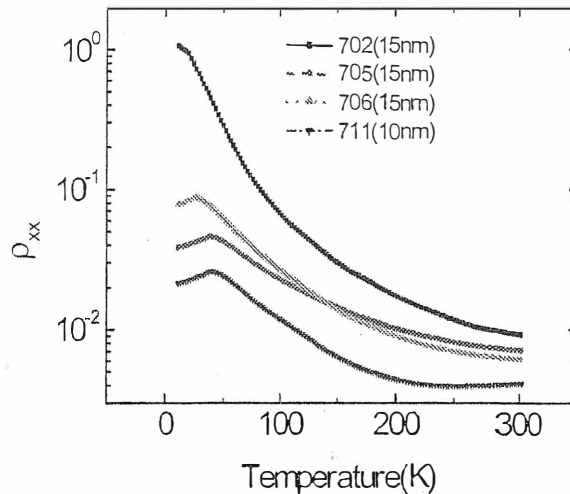


FIG. 3. Temperature dependence of resistivity. the inside of parentheses refer to thickness

ショートレンジのオーダーの領域の大きさが、Fermi 波数程度になった点で散乱が最大となることに起因する臨界散乱によるものと考えられる。これらの結果から、膜厚が、10nm および 15nm のサンプルで金属的伝導を示す試料が得られたことがわかる。現在のところ、10nm 以上の厚さの試料で金属的な伝導が得られている。

一方、単位体積あたりのキャリア濃度は、膜厚の増大と共に増加し、膜厚 50nm 近傍で最大値を取り、その後減少する。このキャリアの減少は、格子欠陥の導入に伴う、電荷補償によるものと考えている。

GaAs への Mn のドーピング濃度を増大すると、絶縁体から金属的な伝導が得られる。ところが、さらに Mn を高濃度化や成長時の基板温度の低下させると、ホールが減少し[5]、再び絶縁体となる現象が知られている。このメカニズムについては、先に述べたように Ga サイトの As や格子間の Mn 等のドナー性の欠陥による補償の可能性が示されているが、まだ十分な理解が進んでいない。一方、成長後に成長温度近傍の温度における熱処理を行うことにより、電気伝導性と磁性が改善することが報告されている。[6,7,8]そこで、以下では、InGaMnAs における熱処理の効果を調べた結果について述べる。

FIG.4 は、熱処理前後における強磁性転移温度(T_c)、およびホール濃度の変化を示したものである。熱処理は、空气中で 260°C、30 分間の条件で行った。強磁性転移温度は SQUID による磁化の温度依存性の測定から、ホール濃度は Van der Pauw 法によるホール測定からそれぞれ見

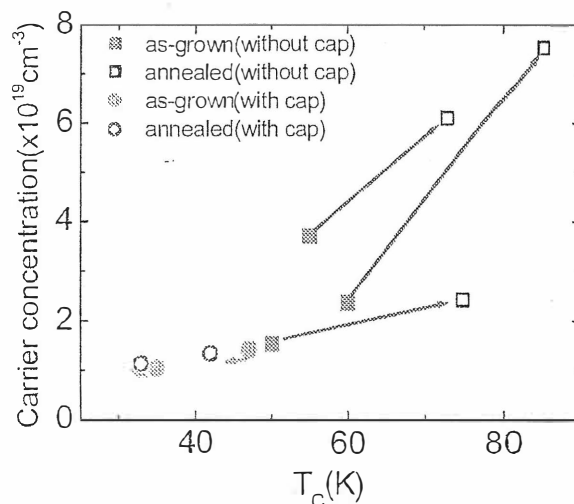


FIG. 4. Change of ferromagnetic transition temperature versus hole concentration

積もった。注目されることは、InGaMnAs 層の上に成長した膜厚約 30nm の GaAs キャップ層の有無により、熱アニールの効果が大幅に異なることである。つまり、キャップ層がない場合にはキャリア濃度、強磁性転移温度のいずれも大幅な改善が見られるのに対して、キャップ層がある場合は、ほとんど変化がみられないか、むしろ熱アニールにより特性が劣化する傾向が見られたということである。この傾向は、ここで行った範囲の InGaMnAs 層の厚みの範囲では、InGaMnAs 層の厚みに依存せず、何れの場合にも観測された。この結果は、熱処理の過程で格子間に存在する、例えば As などの過剰な原子が、表面から放出するような過程が含まれていることを示しているように考えられるが、さらなる検討が必要である。

4. 結論

GaAs 基板((001)面)上に成長した InGaAs 層への Mn ドープを試み、10nm の井戸において金属的伝導を得た。また、成長後の熱処理により、特にキャップ層を積層していない試料において顕著な磁化特性および磁気輸送特性の改善を観測した。キャップ層有無の効果についてはさらに検討が必要であると考えている。今後は、結合量子井戸構造における磁化特性および磁気輸送特性について検討を進めたい。

参考文献

- [1] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996)
- [2] T. Slupinski, H. Munekata, A. Oiwa, Appl. Phys. Lett. **80**, 1592(2002)
- [3] T. Slupinski, H. Munekata, A. Oiwa, J. Cryst. Growth. **237-239**, 1331(2002)
- [4] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science **287**, 1019 (2000)
- [5] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara, Phys. Rev. B **57**, R2037 (1998)
- [6] S. J. Potashnik, K. C. Ku, S. H. Chun, J. J. Berry, N. Samarth, P. Schiffer, Appl. Phys. Lett. **79**, 1495(2001)
- [7] T. Hayashi, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, Y. Iye, Appl. Phys. Lett. **78**, 1691(2001)
- [8] Y. Hashimoto, T. Hayashi, S. Katsumoto, Y. Iye, J. Cryst. Growth. **237-239**, 1334 (2002)

Naフラックス法によるGa₂Nおよび多元系窒化物の合成

Synthesis of GaN and multinary nitrides by the Na flux method

東北大学 学際科学国際高等研究センター

山根 久典

Hisanori Yamane

Center for Interdisciplinary Research

Tohoku University

Abstract Single crystal growth of GaN was carried out at 700-800°C and nitrogen pressure around 5 MPa by using a Na flux. Colorless transparent prismatic crystals of 1-2 mm and platelet crystals of 6-10 mm were obtained. Single crystals of novel ternary and quaternary nitrides and nitride-related compounds containing alkaline-earth elements were prepared. The crystal structures were analyzed by single-crystal X-ray diffraction. Nitridometallate anions and Zintl polyanions were found in the nitride-related compounds.

1. はじめに

一元系の単体物質ではほぼ100%その状態が知られており、元素の組み合わせが約4000ある二元系の化合物に関する調査報告は3500以上あると言われている。二元系化合物の多くは天然に産出する鉱物とその元素置換体で、約100種類の結晶構造の型で分類することができる。これに対し、三元系では、元素の組み合わせが約100,000で、約700種類の型が知られているが、探索が行われている範囲は約20%程度とみられている。本研究者は、酸化物や硫化物などに比べるとあまり物質探索が進んでいない多元系窒化物について新規物質の研究を行ってきた。

窒化物はそのほとんどが熔融することなく分解するため、その単結晶を作製することは困難とされてきた。単結晶が容易に得られないことが、多成分系窒化物の結晶化学的な研究の進展を阻む要因の一つとなっている。本研究者は、Na融液をフラックスに用いることにより、アルカリ土類金属を含む新規三元系窒化物の単結晶を作製できることを示し、それらの結晶構造を明らかにした。この一連の三元系窒化物における新物質探索の過程で、二元系窒化物であるGaNについても単結晶を育成できることを発見した。GaNのバルク単結晶は、窒化物半導体デバイスのホモエピタキシャル基板として関心を集め、様々な方法で結晶育成が試みられている。本稿では、Naフラックス法によるGaN単結晶育成と、三元系、四元系で合成された窒素を含む新しい化合物に関する研究を紹介する。

2. Naフラックス法によるGaN単結晶育成

GaNも他の多くの窒化物と同様、大気圧付近の条件では高温で熔融することなく構成元素のGaとN₂に分解する。徐冷や温度勾配、圧力制御による溶解度差を利用して

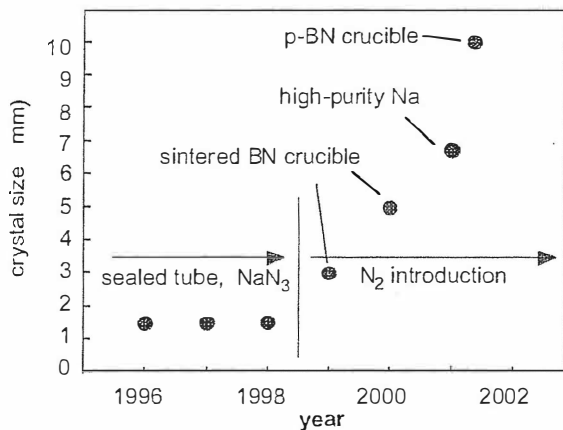


Fig. 1 Progress in the size of GaN platelet single crystals by the Na flux method.

Ga 融液中に溶存する GaN から単結晶を育成する方法では、1 万気圧前後の N_2 圧力と 1500°C 程度の高圧高温条件が必要となる。これに対し、Ga 融液に Na 融液を加えた Na フラックス法では、 N_2 圧力が 50 気圧以下で 600°C から 800°C 程度の比較的低い温度で GaN 単結晶を育成することができる¹⁻³⁾。

Fig.1 に Na フラックス法で作製された板状単結晶のサイズの変遷をまとめた。研究開始当初は、ステンレススチールチューブ内に NaN_3 と Na, Ga を封入し、電気炉内でチューブを加熱する方式で実験が行われた¹⁾。 NaN_3 は、 300°C 付近で高純度の Na と N_2 に分解する。反応温度が 600°C から 800°C 、反応開始時の N_2 圧力が約 10MPa で、2mm 弱の大きさの GaN 単結晶が得られた。この封入管中の合成では、GaN の生成とともに N_2 圧力が低下する。得られた結晶の多くは、橙色や褐色を帯びていた。

その後、Fig.2 に示すような N_2 を直接外部より供給できる装置に改め、坩堝に焼結 BN を用いることで、3mm の板状単結晶が得られるようになった²⁾。さらに、坩堝形状を工夫して核発生領域を制限し、高純度の Na を用いることで、一辺が 5mm 以上の板状単結晶や、1mm 以上の長さの柱状単結晶 (Fig.3 上) が作製された³⁾。Na フラックス法で作製された結晶のなかで

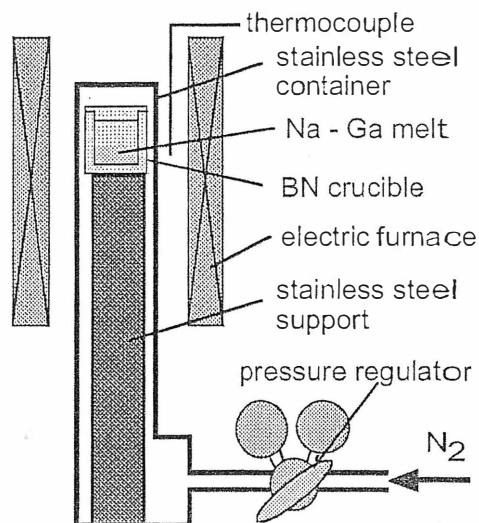


Fig. 2 Schematic drawing of the apparatus used for GaN single crystal

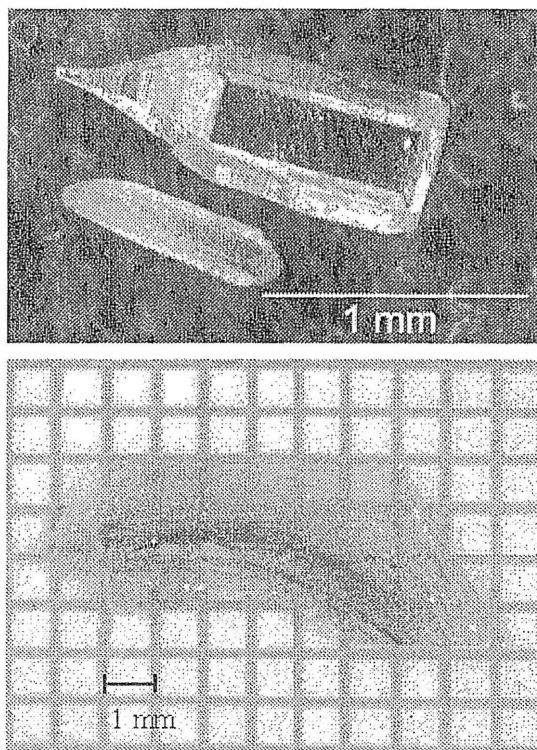


Fig. 3 Photographs of GaN single crystals prepared by the Na flux

最も大きな結晶は、現在のところ長手方向で約 10mm、厚さ約 0.1mm の板状単結晶である (Fig.2 下). この結晶は、高純度のパイロリテック BN 坩堝を使用して作製された. 結晶成長時間は 300h 以内で、ルツボ内の原料 Ga はほとんどすべて GaN となっていた. より大型の単結晶育成には恒常的な Ga 原料の供給や、多核自然核発生を押さえ原料を効率的に利用することが不可欠である.

Naフラックス法で作製された6~10mmサイズの板状結晶で (0002)面のX線回折ピークのロッキングカーブを測定したところ、その半価幅は45~55秒であった. 室温における電気抵抗率は $0.04 \Omega \text{cm}$ で、n型の半導体であることが示された. キャリアー濃度は $1 \sim 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、移動度は $100 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ であった.

3. 多成分系窒化物の合成

Ba や Sr のアルカリ土類金属と、Si, Cu, Zn, Ga, Ge, In などフラックスとなる Na とともに Nb チューブや BN ルツボに入れ、 N_2 圧力 70 気圧以下の条件で 750°C まで加熱後、徐冷することにより、0.5 から 1mm 程度の多成分系窒化物およびその関連化合物の単結晶を作製した. これらの単結晶を用いて、X線回折法により結晶構造を解析した. 合成された主な新規窒化物としては、 $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{N}_4$, Ba_2ZnN_2 , Sr_2ZnN_2 , $\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{N}_6$, $\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{CuN}$ などがある.

一例として、 $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{N}_4$ の結晶構造を Fig. 4 に示す⁴⁾. $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{N}_4$ は、空間群 $Pnna$, $a = 6.2010(12)$, $b = 10.511(2)$, $c = 10.070(2) \text{ \AA}$ の斜方晶系である. 各々の Ga 原子は N 原子により四面体四配位されてお

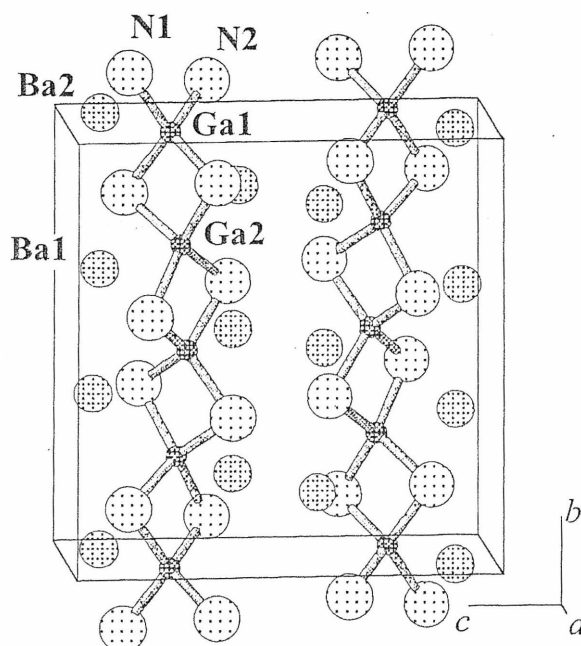


Fig. 4 Crystal structure of $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{N}_4$ ⁴⁾

れており、四面体の 2 つの稜が共有されることにより $^1_\infty[\text{GaN}_{4/2}]$ の一次元鎖が形成されている. Ba 原子は N 原子に六配位されている. N1 原子は 2 つの Ga と 4 つの Ba 原子に、また N2 原子は 2 つの Ga と 5 つの Ba 原子に取り囲まれている.

窒化物では形式的な陰イオンがすべて N^{3-} であるのに対し、新たに見出された窒化物関連化合物 $\text{Ba}_3\text{Ge}_2\text{N}_2$ や $\text{Sr}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{N}_5$, $\text{Ba}_8\text{Cu}_3\text{In}_4\text{N}_5$, $\text{Ba}_{14}\text{Cu}_2\text{In}_4\text{N}_7$, $\text{Ba}_{19}\text{In}_9\text{N}_9$ は、窒化物イオン基と Ge や In のジントル・アニオンとの組み合わせからなる.

$\text{Ba}_3\text{Ge}_2\text{N}_2$ は、単斜晶系、空間群 $P 2_1/m$, 格子定数 $a = 9.6196(6)$, $b = 4.0466(2)$, $c = 10.1337(5) \text{ \AA}$, $\beta = 113.553(4)^\circ$ で、Zintl アニオンの Ge^{2-} ジグザク 1 次元鎖を含む $[\text{Ba}_3\text{Ge}]^{4+}$ のプリズムと、窒化物イオン基 (ニトリドメタレートアニオン) の $[\text{GeN}_2]^{4-}$ よりなる⁵⁾. 窒素原子は Ba および Ge 原子からなる六配位八面体内に位置する. $[\text{GeN}_2]^{4-}$ は SO_2 と等電子構造を有し、窒化物イオン基のなかでは 18 価電子をもつ初めての例である.

$\text{Sr}_8\text{Cu}_3\text{In}_4\text{N}_5$ の結晶構造を Fig.5 に示す⁶⁾. 斜方晶系, 空間群 *Immm* に属し, 格子定数は $a = 3.816(5)$, $b = 12.437(5)$, $c = 18.902(5)$ Å であった. Cu1 は 2 つの N1 にほぼ直線的に配位されたダンベル型構造($^\circ[\text{CuN}_2]$)を形成している. a 軸方向には, Cu2-N2-Cu2-N2- の直線一次元鎖($^1_\infty[\text{CuN}_{2/2}]$)が入っている. N1 と N2 原子は, ともに Sr と Cu からなる金属元素六配位八面体の中心に位置する. この八面体は, 互いの頂点または稜を共有して a 軸方向にチャンネルを形成している. チャンネル面は Sr 原子により構成され, その中に In 原子からなる一次元ジントル・ポリアニオン($^1_\infty[\text{In}_2\text{In}_{2/2}]$)が入っている. この In 原子の配列は, 正方晶系の金属インジウム⁷⁾の構造でみられる c 軸方向の In 原子配列と同様である. この結晶の電気抵抗率は温度の低下とともに僅かに低下し, 金属的な抵抗率変化がみられた.

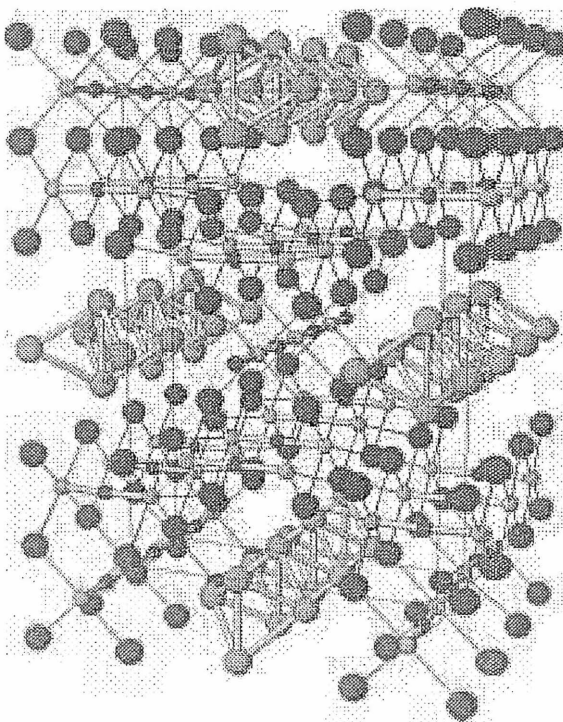


Fig. 5 Crystal structure of $\text{Sr}_8\text{Cu}_3\text{In}_4\text{N}_5$

4. おわりに

ここに紹介した多元系窒化物で新たな機能材料につながる特性は, 現在のところ見出されていない. しかし, これらの物質の合成の過程で開拓された合成プロセスを GaN などの既存の二元系窒化物の単結晶育成に応用することができた. 三元系の物質探査状況を考えると, 四元以上の元素の組み合わせは, ほとんど調べられていないといっても過言ではない. 90K 以上で超伝導体となる酸化物高温超伝導体は, 四元系や五元系の化合物であり, 三元系の化合物では取り得ない結晶構造を有している. 多元系物質には, 未知の構造とそれに基づく優れた機能特性を有するものが多数存在することを期待したい.

参考文献

- 1) H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke and F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **9**, 413 (1997)
- 2) M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi, T. Hanada, T. Yao, S. Sarayama and F. J. DiSalvo, *J. Crystal. Growth* **218**, 7 (2000)
- 3) M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, S. Sarayama and F. J. DiSalvo, *J. Crystal Growth* **242**, 70 (2002)
- 4) H. Yamane and F. J. DiSalvo, *Acta Cryst.* **C52**, 760 (1996)
- 5) H. Yamane and F. J. DiSalvo, *J. Alloys Comp.* **241**, 69 (1996)
- 6) H. Yamane, S. Sasaki, S. Kubota, M. Shimada, T. Kajiwar, *Solid State Chem.* **170**, 265 (2003)

自然形成法による GaN ナノ針状結晶の作製とその反射・透過特性

Fabrication of a self-organized GaN nanotips and its antireflection and transmission properties

三重大学工学部 電気電子工学科

三宅 秀人, 山路 浩規, 平松 和政

Hideto Miyake, Hiroki Yamaji and Kazumasa Hiramatsu

Department of Electrical and Electronic Engineering, Mie University

Abstract We have fabricated a self-organized GaN nanotips on a GaN surface by reactive ion etching (RIE) with SiO₂ cathode plate using chlorine plasma. The nanotip structure with periods smaller than wavelength of light can provide antireflection and enhanced transmission effects from the ultraviolet (UV) to the visible region (300nm ~ 900nm). Height and Density of the nanotip can be controlled from 50nm to 2.0μm and from 10⁹cm⁻² to 10¹¹cm⁻² by changing etching condition, respectively. The transmittance of the nanotip structure with the density of 6.2×10¹⁰cm⁻² was improved more than 10% in the UV region compared with that with the density of 2.2×10¹⁰cm⁻².

1. はじめに

GaN 系Ⅲ族窒化物半導体は、青紫色発光ダイオード(LED)やレーザダイオード(LD)、紫外線受光素子のような光デバイス応用において非常に注目されている材料である。このような発光・受光デバイスの性能向上において、半導体表面でのフレネル反射によるエネルギー損失の低減が重要な課題である。現在、表面多層膜や反射防止構造などが光の反射を抑えるために用いられており、実験や理論的研究が盛んになされている。

最近、我々は反応性イオンエッチング(RIE)により GaN 表面に数十 nm の直径を持つ針状(Nanotip)構造が形成可能であることを報告した[1]。この GaN Nanotips の形成にはリソグラフィ技術を用いておらず、エッチング中の微小な SiO₂ 粒子の自己選択的なナノマスク効果により形成されると考えている。可視光の波長より短い周期(~100nm)で表面に一樣に分布している Nanotip 構造には、紫外域から可視域までの広い波長範囲で光の反射防止と透過向上の効果が認められた[2, 3]。そこで本研究では、エッチング条件を変化させることにより GaN Nanotips の高さ・密度制御を行い、それによる光の反射防止・透過向上効果の更なる改善を目指した[4]。

2. 実験方法

GaN の RIE は、塩素(Cl₂)とアルゴン(Ar)ガスを用いて行った[5]。GaN は有機金属気相成長法(MOVPE)により、サファイア C 面上に低温バッファ層を介して成長させたものを用いた。GaN 層とサファイア基板の膜厚は、それぞれ~3μm, 0.3mm である。エッチレートを調べるために RF スパッタ法により GaN 上に SiO₂(膜厚 300nm)を堆積させた後、フォトリソグラフィ技術により SiO₂ ストライプマスクを形成した。本研究に用いた RIE 装置は、陰極に 6 インチのサンプルステージを持っており、陰極は水冷されている。Nanotip 構造を形成させるために、陰極上に石英(SiO₂)トレーを置き、SiO₂トレーの中心に GaN 試料を配置した。Cl₂+Ar プラズマは 13.56MHz の RF パワーを電極間に与えることによって発生させた。Cl₂+Ar の総流量

30sccm に対して, Cl_2 流量割合を 10%から 100%まで変化させた。またチャンバー内のガス圧力と RF パワーは, それぞれ 3Pa から 20Pa まで, 100W から 250W まで変化させた。エッチング時間は 3min である。エッチングした試料の表面を SEM 及び TEM により観察した。

次に, GaN Nanotip 表面の反射光と透過光の測定を行った。測定には, Cl_2+Ar (Cl_2 30%) 及び Cl_2 プラズマのみ(Cl_2 100%)でエッチングした 2 つの GaN 試料を用いた。この時のガス圧力と RF パワー, エッチング時間はそれぞれ 6Pa, 100W, 3min である。比較のためにエッチングしていない, 表面が平坦な GaN 試料も用いた。これらの試料の分光反射率と透過率を 2nm の波長分解能を持つスペクトロメータを用いて, 室温, 大気中で測定した。無偏向の入射光源として, 重水素ランプを用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 GaN Nanotips の高さ・密度制御

図 1 および図 2 は GaN Nanotip 構造の SEM 像と, RIE の Cl_2 流量割合に対する Nanotips の高さ・密度の変化を示している。ガス圧力と RF パワーはそれぞれ 6Pa, 150W を維持した。ガスの総流量に対する Cl_2 流量割合を 10%から 100%まで増加させた時の Nanotips の高さは, $0.10\mu\text{m}$ から $0.89\mu\text{m}$ まで増加した。これは, Cl_2 流量割合の増加に伴い GaN と Cl ラジカルの反応が促進され, GaN のエッチレートが増加したためと考えられる。Nanotips の底部に対応する GaN のエッチレートは, $0.17\mu\text{m}/\text{min}$ から $0.64\mu\text{m}/\text{min}$ まで増加している。一方, Nanotips の密度は Cl_2 流量割合の増加に伴って, $5.7\times 10^{10}\text{cm}^{-2}$ から $8.0\times 10^9\text{cm}^{-2}$ まで減少し

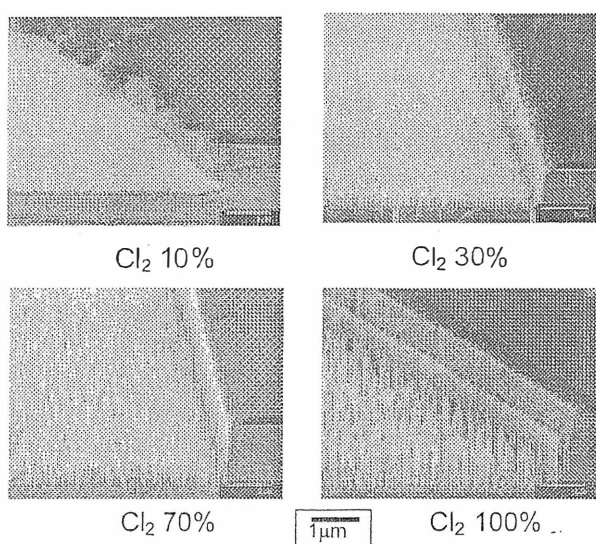


図 1 Cl_2 ガス比に対する GaN Nanotip 構造

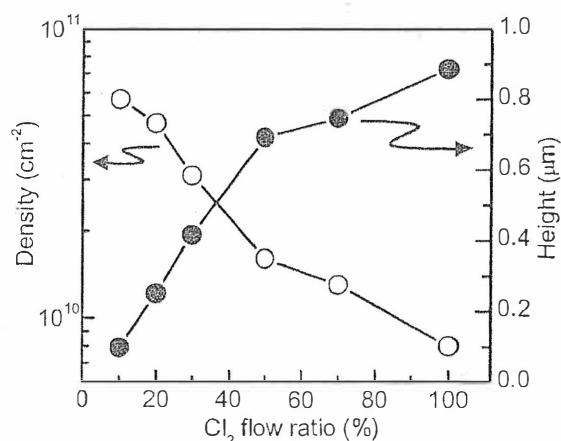


図 2 Nanotips の高さ・密度の Cl_2 ガス比依存性

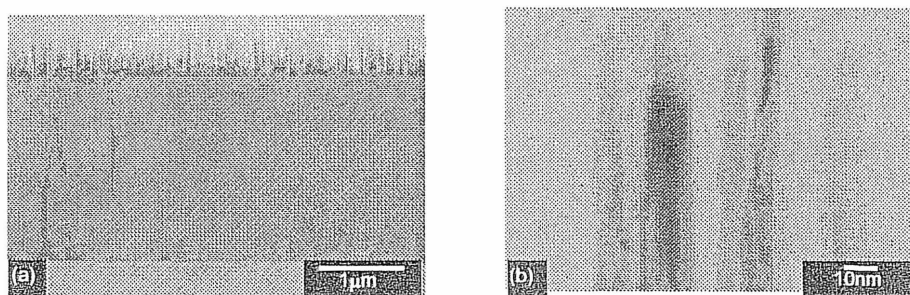


図 3 (a) GaN Nanotip 構造の断面 TEM 像と, (b) Nanotips 先端部の拡大像

た。ガス圧力や RF パワーのような他のエッチング条件の変化においても、Nanotips の高さと密度は同様の傾向を示した。

図 1 (Cl_2 30%) の GaN Nanotip 構造の断面 TEM 像を図 3(a) に示す。Nanotips は GaN 表面に一様に形成されており、GaN 層中の貫通転位によるものではないと確認できた。また、図 3(b) の拡大像から Nanotips 先端の曲率半径は 3nm 以下であることが分かった。

3.2 GaN Nanotips の光学反射・透過特性

GaN Nanotip 表面の光学反射および透過特性を調べた。 Cl_2+Ar プラズマ (Cl_2 30%) を用いて形成した Nanotips の高さと密度は、それぞれ約 200nm 及び $6.2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ であった。一方、 Cl_2 プラズマのみ (Cl_2 100%) の場合の Nanotips の高さと密度は、それぞれ約 250nm 及び $2.2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ であった。Nanotips は GaN 表面に一様に形成されていた。

図 4 は Nanotip 構造を持つ試料と表面が平坦な試料の分光反射率を示している。これらの反射率は、サファイア基板の上に真空蒸着したアルミニウムを用いて算出した相対反射率である。光の入射角と反射角は 12 度とした。紫外域から可視域までの波長領域において、Nanotip 構造による反射防止効果が確認できた。特に紫外域において、Nanotip 構造の試料の反射率は、平坦な試料の反射率 0.37 に対して 0.12 以下まで大きく減少した。さらに、GaN のバンド端以下 ($\sim 365\text{nm}$) の波長において、Nanotip 構造の試料の反射率は、0.01 以下まで著しく低減した。バンド端以下の波長においては、GaN 内部で光吸収が起こり GaN 最表面の反射率だけを測定しているの、Nanotip 構造のみの反射率は、ほぼ 0 であると考えられる。また、高密度と低密度の Nanotip 構造の試料の反射率の比較において、その値はほぼ同じであった。

図 5 は Nanotip 構造を持つ試料と表面が平坦な試料の透過率を示している。光は基板に垂直に入射し、サファイア基板による光の吸収は無視した。Nanotip 構造の試料の透過率は、平坦な試料の透過率と比較して、全体的に 12% 程度上昇した。特に波長 400nm において、高密度の Nanotip 構造の試料の透過率は、低密度のもの、あるいは平坦な試料と比較して、それぞれ 10% 及び 15% 以上の改善が見られた。高密度と低密度の Nanotip 構造の試料の透過率の違いは、低密度すなわち大きな周期の Nanotip 構造により引き起こされる 0 次以外の高次の回折や散乱によるものと考えられる。

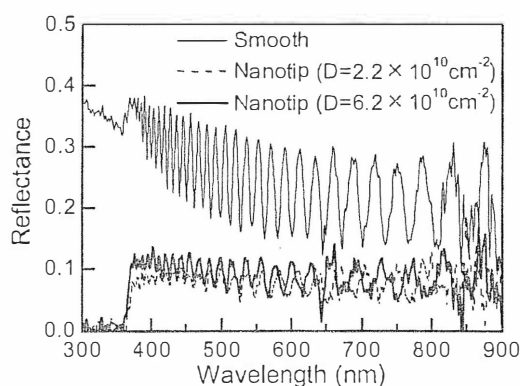


図 4 Nanotip 構造を持つ試料の分光反射率

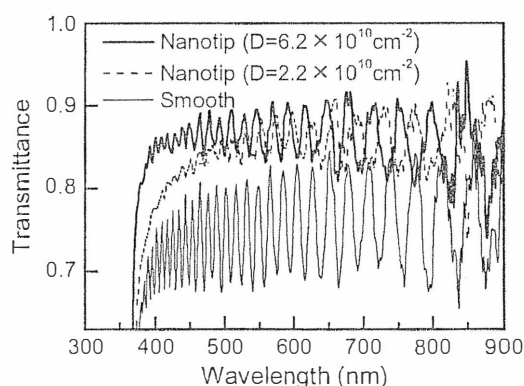


図 5 Nanotip 構造を持つ試料の分光透過率

4. まとめ

本研究では GaN Nanotips の高さ・密度制御を行い、それによる光の反射防止・透過向上効果の更なる改善を目指した。

RIE のガス流量割合・ガス圧力・RF パワーを変化させることにより、GaN Nanotips の高さ・密度の制御が可能となった。また、GaN Nanotip 構造は紫外域から可視域に渡って反射防止・透過向上の優れた光学特性を示した。紫外域において、Nanotip 構造の試料の反射率は、平坦な試料の反射率 0.37 に対して 0.12 以下まで減少した。さらに、GaN のバンド端以下の波長において、Nanotip 構造の試料の反射率は、0.01 以下まで著しく低減した。波長 400nm において、密度が $6.2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ の Nanotip 構造の試料の透過率は、 $2.2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ の試料と比較して、10%以上の改善が見られた。これらの GaN Nanotip 構造の優れた光学特性から、Nanotip 構造による GaN 系発光・受光デバイスの効率向上が期待できる。

謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金(No.15360008)によるものである。TEM 観察にご協力いただきました(株)日立サイエンスシステムズの矢口 紀恵 博士に感謝いたします。

参考文献

- [1] H. Yoshida, T. Urushido, H. Miyake and K. Hiramatsu, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L1301 (2001).
- [2] H. Yoshida, Y. Terada, H. Miyake and K. Hiramatsu, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L1134 (2002).
- [3] H. Yoshida, Y. Terada, H. Miyake and K. Hiramatsu, COMMAD, Proc. 79. (2002).
- [4] H. Yamaji, Y. Terada, H. Yoshida, H. Miyake and K. Hiramatsu, ICNS-5, Mo-P1.028 (2003) (to be published).
- [5] C.-C. Yu, C.-F. Chu, J.-Y. Tsai, H. W. Huang, T.-H. Hsueh, C.-F. Lin and S.-C. Wang, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L910 (2002).

ディフェクトカルコパイライト化合物 MnGa_2S_4 の結晶構造解析と光学的特性

Crystal Structure and Optical Properties of defect-chalcopyrite-type compound MnGa_2S_4

新潟大学工学部, *新潟大学大学院自然科学研究科, **長岡工業高等専門学校

坪井望, 荻原航*, 須田康博*, 大石耕一郎**, 小林敏志, 金子双男

N. Tsuboi, K. Ogiwara¹, Y. Suda¹, K. Oishi², S. Kobayashi and F. Kaneko

Faculty of Engineering, Niigata University

¹Graduate School of Science and Technology, Niigata University

²Nagaoka National College of Technology

Abstract Crystal structure of MnGa_2S_4 crystals, grown by the iodine transport method, was refined by Rietveld analysis of powder X-ray diffraction data, and found to be the defect-chalcopyrite structure. There appeared an only intense red broad emission band due to the transition from the lowest excited state $^4\text{T}_1(^4\text{G})$ to the ground state $^6\text{A}_1(^6\text{S})$ of Mn^{2+} ion. Five excitation bands for the emission, corresponding to five optical absorption bands, were interpreted to be due to transitions from the ground state $^6\text{A}_1(^6\text{S})$ to the excited states $^4\text{T}_1(^4\text{G})$, $^4\text{T}_2(^4\text{G})$, $^4\text{E}(^4\text{G})+^4\text{A}_1(^4\text{G})$, $^4\text{T}_2(^4\text{D})$ and $^4\text{E}(^4\text{D})$.

1. はじめに

三元化合物 $\text{II-III}_2\text{-VI}_4$ は, 金属イオンの配列の多様性から様々な結晶構造を有し, 多様な新機能性を探索する上で興味深い。 MnGa_2S_4 においては, 単斜晶の α 相 (低温相, C2/c), 斜方晶の β 相 (高温相, Pna2_1) および六方晶 (高圧力下での相, R3m) の結晶構造が International Center for Diffraction Data (ICCD) で報告されている。Nefiv ら¹⁾はヨウ素輸送法により作製した MnGa_2S_4 結晶が, MnGa_2Se_4 の α 相と同様なディフェクトカルコパイライト構造 ($\text{I}\bar{4}$) を有することを報告しているが, その X 線回折データや詳細な解析結果については報告していない。彼らはこの結晶が, 3.0eV の直接遷移型光学ギャップを有し, 442nm 励起下の低温で 2.2eV 付近にブロードな赤色発光を示すことも報告している。一方, Sergado ら²⁾も MnGa_2S_4 結晶をヨウ素輸送法により作製しているが, 2.46eV の直接遷移型光学ギャップを有する六方晶構造の層状結晶と報告している。

我々は本研究において, MnGa_2S_4 結晶をヨウ素輸送法により作製し, その粉末 X 線回折データをリードベルド法で解析することにより詳細な結晶構造を明らかにした。透過率スペクトル, 325nm 励起下でのフォトルミネッセンス (PL) およびそのフォトルミネッセンス励起 (PLE) スペクトルも測定し, 光学的特性についても考察した。

2. 実験方法

ヨウ素輸送法による結晶成長は, 化学量論的組成比の Mn, Ga, S 単体を輸送媒体の I 単体と共に石英管に真空封入した後に, 原料領域温度を 800°C, 成長領域温度を 600°C に設定し, 24 時間で行った。作製された大きめの結晶は, $0.1 \times 0.5 \times 3 \text{ mm}^3$ 程度の黄橙色の針状結晶であった。電子線マイクロアナライザにより測定した結晶の組成は $\text{Mn:Ga:S} = 1.01:1.95:4.00$ で, 化学量論的組成にほぼ対応していた。

粉末 X 線回折測定は, 一般的によく用いられている集中法のゴニオメータ (Rigaku Co. RINT2000) により, グラファイトモノクロメータで単色化された $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いて行なった。

透過率スペクトルは, 焦点距離 25cm の分光器 (Jasco, CT25A), Si フォトダイオードおよびロックインアンプ (NF, L15640) を用いて測定した。PL 測定は, He-Cd レーザ 325nm 線励起下において焦点距離 46cm の分光器 (Jobin Yvon, HR460) と冷却された光電子増倍管 (Hamamatsu, R943-02) を用いてフォトンカウンティング法で測定した。PLE 測定は, タングステンランプ (150W) と焦点距離 25cm の分光器 (Jasco, CT25A) を組み合わせた励起光源を用いて, 焦点距離 46cm の分光器 (Jobin Yvon, HR460), 冷却された光電子増倍管 (Hamamatsu, R928) 及びロックインアンプ (NF, 5610B) を用いて測定した。

3. 結果および考察

3-1. 結晶構造

MnGa₂S₄ 結晶の粉末 X 線回折の測定パターンを Fig. 1 の上段に点線で示す。測定パターンは ICCD で報告されるような単斜晶, 斜方晶, 六方晶の構造には対応していなかった。そこで, Neftiv ら¹⁾が報告しているディフェクトカルコパイライト構造を仮定して (すなわち空間群 I $\bar{4}$ において Ga 原子を 2a サイト位置及び 2c サイト位置に設定し, Mn 及び S 原子をそれぞれ 2d 及び 8g サイト位置に設定して), リードベルト解析プログラム RIETAN2000³⁾により結晶構造解析を行なった。Fig. 1 に計算された X 線回折パターンを上段の実線で、回折角度を中段に、残差プロット

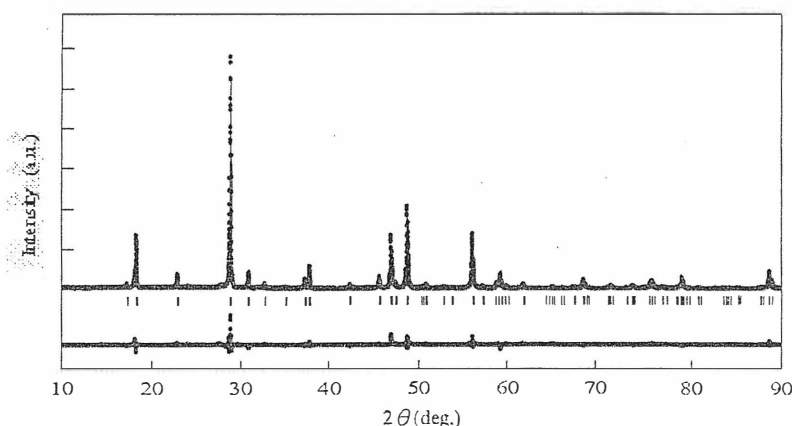


Fig. 1 The observed and calculated X-ray powder diffraction patterns of MnGa₂S₄ are shown on the top by the dots and the solid line, respectively. The vertical marks in the middle show the calculated Bragg reflection angles. The trace on the bottom is a plot of the difference between the observed and calculated intensities. $R_{wp}=16.6$, $R_p=12.5$, $R_R=19.2$, $R_e=11.7$, $S=1.41$, $R_1=7.1$, $R_F=5.7$.

を下段に示す。 R_{wp} 因子は 16.6 で十分に小さくはなかったが、測定データと解析結果は回折角度の全範囲で良く一致していることがわかる。S の格子位置パラメータは $x=0.242(1)$, $y=0.243(2)$, $z=0.1358(3)$ であった。解析結果から求めた Mn-S ボンド長が Ga-S ボンド長より大きいことは、Mn²⁺ のイオン半径が Ga³⁺ のそれより大きいことに矛盾していない。求められた格子定数 ($a=0.546\text{nm}$, $c=1.020\text{nm}$) は、Neftiv ら¹⁾の報告値 ($a=0.546\text{nm}$, $c=1.050\text{nm}$) におおよそ一致し、一軸異方性 ($c < 2a$) を有していた。

前述したように Sergado ら²⁾はヨウ素輸送法で六方晶の層状 MnGa₂S₄ 結晶を作製している。彼らは比較的高い成長温度 (850°C) で結晶作製していることから、この成長温度の違いが構造の違いに関連しているのかもしれない。

Pardo ら⁴⁻⁶⁾は、MnS-Ga₂S₃ の 2 元混晶系の $n \approx 0.26 \sim 0.29$ ($n = \text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Ga})$) の範囲で、ディフェクトカルコパイライト構造の結晶が作製されたことを報告している。 $n=0.257$ の Mn_{0.75}Ga_{2.17}S₄ 結晶で求めた格子定数 ($a=0.5456\text{nm}$, $c=1.0220\text{nm}$) および S の格子位置パラメータ ($x=0.2469(4)$, $y=0.2506(4)$, $z=0.1317(2)$) は、本研究の MnGa₂S₄ で求めたそれらの値にほぼ対応している。彼らは MnGa₂S₄ に比べて過剰となった Ga 原子が、Mn 欠損による Mn 空格子サイトに加えて、ディフェクトカルコパイライト構造固有の空格子サイトにも存在していると解釈している。これは、ディフェクトカルコパイライト構造 MnGa₂S₄ の化学量論組成条件に対する柔軟性を示唆しているようにもみえ、材料設計の自由度の観点から興味深い。

3-2. 光学的特性

Fig. 2 に 77K での典型的な PL スペクトルを示す。低エネルギー側に裾をもつ非対称構造のブロードな赤色発光スペクトルのみが観測され、短波長側の基礎吸収端領域では発光は観測されなかった。室温においても同様な赤色発光スペクトルが観測された。なお、この発光スペクトルの CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 色座標は $X=0.66$, $Y=0.33$ で CRT 用の赤色蛍光体 (Y₂O₂S:Eu など) の CIE 色座標にほぼ等しい。この赤色発光のピーク波長における 77K でのフォトルミネッセンス励起 (PLE) スペクトルを Fig. 3 に示す。図中に a~e で示した 5 つの励起帯が現れていることがわかる。これら 5 つの励起帯は PL 検出波長を変えても観測されたことから、このブロードな赤色発光帯は同一の発光機構が関与した発光と考えられる。Fig. 3 には典型的な室温での透過率スペクトルも重ねて示してある。基礎吸収端付近の光子エネルギー (3.4eV) は Neftiv らの報告値とほぼ対応しており、基礎吸収端より低エネルギー側に観測された 5 つの吸

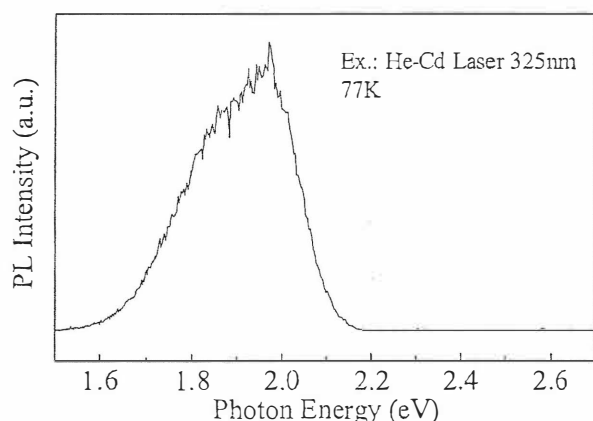


Fig. 2 Photoluminescence spectrum of MnGa_2S_4 .

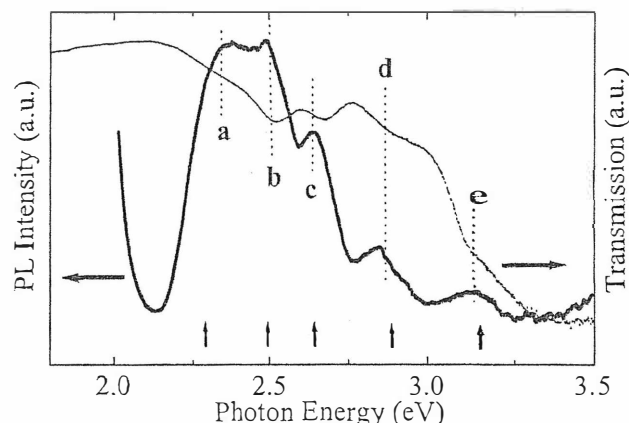


Fig. 3 Photoluminescence excitation spectrum at 77K and transmission spectrum at room temperature for MnGa_2S_4 .

収帯の光子エネルギーは PLE スペクトルでの 5 つの励起帯のそれらに良く対応している。

Mn 添加 ZnS において現れる低エネルギー側に裾をもつ非対称スペクトル構造のブロードな橙色発光帯は、フォノンが強く関与した Mn^{2+} イオン最低励起状態 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ から基底状態 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ への遷移によることが良く知られている。また、Mn 添加 ZnS の橙色発光帯の PLE スペクトルおよび透過率スペクトルには共通の 5 つのバンドが観測され (Fig. 3 下部の 5 つの上向き矢印の位置)、それらバンドの光子エネルギーは Mn^{2+} イオンの基底状態 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ から励起状態 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$, ${}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$, ${}^4\text{E}({}^4\text{G})+{}^4\text{A}_1({}^4\text{G})$, ${}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$, ${}^4\text{E}({}^4\text{D})$ のそれぞれへの遷移に起因することも良く知られている。⁷⁾ Fig. 3 の MnGa_2S_4 の PLE スペクトルおよび透過率スペクトルで観測された 5 つのバンドの光子エネルギーは、前述した Mn 添加 ZnS で観測された 5 つのバンドの光子エネルギーに良く対応している。以上のことから、 MnGa_2S_4 の赤色発光帯、PLE 及び透過率スペクトルでの 5 つのバンドは、Mn 添加 ZnS の場合と同様に、 Mn^{2+} イオンの基底状態 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ と励起状態 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$, ${}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$, ${}^4\text{E}({}^4\text{G})+{}^4\text{A}_1({}^4\text{G})$, ${}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$, ${}^4\text{E}({}^4\text{D})$ との間の遷移が関与しているものと解釈される。したがって、 MnGa_2S_4 の赤色発光帯は Mn^{2+} イオンの最低励起状態 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ から基底状態 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ への遷移によると考えられる。このことは温度により発光スペクトル構造およびピークエネルギーが変化しなかったこととも矛盾しない。 MnGa_2S_4 の赤色発光帯スペクトルが MnS の橙色発光帯スペクトルに比較してやや長波長側にシフトしていることは、 MnGa_2S_4 の Mn^{2+} イオンにおける電子格子相互作用が ZnS:Mn の場合より強く、ストークスシフトが生じた可能性が考えられる。

以上の光学的特性の解釈は、 MnGa_2S_4 のディフェクトカルコパイライト構造での Mn^{2+} イオンが、ZnS の結晶構造での Mn^{2+} イオンと同様に、四面体構造的に S^{2-} イオンで囲まれていることと矛盾しないものと思われる。ZnS:Mn の場合に比較して、 MnGa_2S_4 の場合の Mn^{2+} イオン発光の 5 つの励起帯の光子エネルギーが僅かに異なることや電子格子相互作用の程度が異なっている可能性は、Mn-S ボンド長、一軸性歪 (MnGa_2S_4 での $c < 2a$) および Mn の第 2 近接原子種の違いなどに起因した結晶場の変化が関連しているものと考えられる。

4. 結論

ヨウ素輸送法により作製したワイドバンドギャップ MnGa_2S_4 結晶において、粉末 X 線回折測定パターンのリードベルト解析結果より、結晶構造が一軸異方性を有するディフェクトカルコパイライト構造であることが明確にされ、格子定数および S の格子位置パラメータが決定された。Mn 添加 ZnS における Mn^{2+} イオンの橙色発光に関する報告を考慮することにより、 MnGa_2S_4 において室温及び低温で観測されたブロードな赤色発光帯は Mn^{2+} イオンの最低励起状態 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ から基底状態 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ への遷移が起因しており、その赤色発光帯に対して観測された 5 つの励起帯は Mn^{2+} イオンの基底状態 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ から励起状態 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$, ${}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$, ${}^4\text{E}({}^4\text{G})+{}^4\text{A}_1({}^4\text{G})$, ${}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$, ${}^4\text{E}({}^4\text{D})$ への遷移が

起因していると解釈された。透過率スペクトルで観測された吸収帯構造は、赤色発光帯の5つの励起帯に良く対応しており、励起帯の場合と同様に Mn^{2+} イオンの基底状態から励起状態への遷移によると解釈された。これら MnGa_2S_4 の光学的特性における Mn^{2+} イオンの振る舞いの解釈が、Mn 添加 ZnS で報告されている解釈と良く対応している事実は、Mn 添加 ZnS の場合と同様に Mn^{2+} イオンが四面体構造的に S^{2-} イオンで囲まれて配置していること、すなわち MnGa_2S_4 がディフェクトカルコパイライト構造を有することと矛盾しないものと思われる。Mn 添加 ZnS の場合に比較して、 Mn^{2+} イオンによる発光スペクトルやその励起帯の光子エネルギーが僅かに異なることは、Mn-S ボンド長、一軸性歪 (MnGa_2S_4 での $c < 2a$) および Mn^{2+} イオンの第2近接原子種などの違いに起因した結晶場の変化が関連しているものと考えられる。

参考文献

- 1) N. N. Niftiev, O. B. Tagiev and A. G. Rustamov: Sov. Phys. Semicond., **24**, 478-479 (1990).
- 2) V. Sagredo, L. Nieves and G. Attolini: Inst. Phys. Conf. Ser. **152**, 677-680 (1998).
- 3) F. Izumi and T. Ikeda: Mater. Sci. Forum, **321-324** (2000) 198.
- 4) M. P. Pardo, P. H. Fourcroy and J. Flahaut: Mat. Res. Bull. **10**, 665-676 (1975).
- 5) M. P. Pardo and J. Flahaut: Prog. Crystal Growth and Charact. **13**, 83-95 (1986).
- 6) L. D. Smiri, N. H. Dung and M. P. Pardo: Mat. Res. Bull. **13**, 661-665 (1978).
- 7) T. Kushida, Y. Tanaka and Y. Oka: J. Phys. Soc. Jpn. **37**, 1341-1348 (1974).

誘電体の逆襲

New optical functionality based on dielectric systems ; an old but new materials

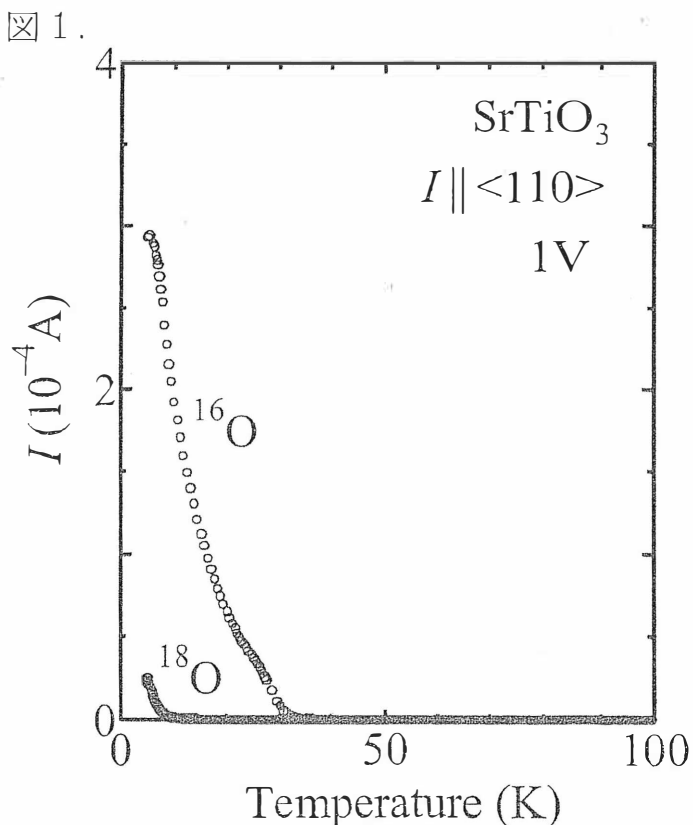
東京工業大学 理工学研究科 物質科学専攻 腰原 伸也
Department of Materials Science, Tokyo Institute of Technology

Abstract: It is an attractive target for materials science to find a system which shows the phase transition triggered by external stimulation of light. The purpose of our study is to report experimental evidences indicating that the photo-injected local excitation can really trigger the cooperative changes in macroscopic lattice order (ferroelectric order) resulting on the carrier dynamics in dielectric materials. In this sense, dielectric system which is a well known old one is becoming important for an exotic photo-effect so called as photo-induced phase transition.

SrTiO_3 は量子常誘電性を示すとして以前より盛んに研究されて来た系である。最近、この系に紫外光を照射することで巨大な誘電応答が誘起される、という報告がいくつかなされている^{1, 2}。その際、量子強誘電体ではないか、とされている酸素同位体置換試料では、そのような巨大な誘電応答は観測されておらず、「量子揺らぎ」と「光誘起誘電応答」の関連性が示唆されている¹⁻³。その一方で、この系では以前より巨大な光伝導現象の存在が知られており、この2つの現象の関連に興味を持たれる。実際、励起光のエネルギーがバンドギャップより大きな場合に誘電応答が大きくなることが報告されており、光励起により生成されたキャリアが重要な役割を果たしていることが推測される。そこで、我々は光伝導効果を見直す事が重要と考え、
図1. 研究を続けている。

光伝導現象の同位体置換効果について測定を行った結果が図1である。励起光として He-Cd レーザー (3.81 eV) を、電極には Al を蒸着して用いた。 SrTiO_3 のバンドギャップは約 3.3 eV と言われており、バンド間励起によりキャリアを生成しているものと考えられる。 ^{16}O 試料における光伝導電流の値は低温に向かうにつれて、急激に増大しているのに対して、 ^{18}O 試料においてはヘリウム温度近くになるまで値は小さなままである。このことから、光励起されたキャリアの運動に関しても光励起下での誘電率測定と同様な同位体置換効果が存在することが示唆される。

次にこのキャリアの性質を明らかにする為に、光ホール効果の測定、及び光キャリアにおける磁気抵抗測定を試みた。 ^{16}O 試料でのホール測定の結果が図2である。解析の為に、光励起により生成された電子正孔対のうち、正孔が捕



獲され、電子がキャリアとなっている単一キャリアモデルを仮定している⁴。励起光強度を変化させた結果、キャリア数密度に関しては光強度に比例して増大するが、移動度に関しては光強度に依存していないことがわかった。従って、この系の光伝導現象にはキャリア同士の相関効果は現れていない。言い換えると、キャリアと周りの格子の作り出すポテンシャルエネルギーとの相互作用によってのみ支配されているように思われる。残念ながら、¹⁸O 試料における光ホール効果の測定には成功していないため、比較は出来ない。そこで、¹⁶O 試料において外場制御（圧力、電場等）による量子強誘電転移を起こさせることにより、「量子揺らぎ」と光励起キャリアの相互作用に関しての知見を得られるのではないかと考え、現在測定を進めているところである。またこの種の新規な構造揺らぎと、光注入された励起状態の相互作用に起因する現象は、無機ペロブスカイト系誘電体に限定されるものではない。最近我々は、有機錯体誘電体で、光励起による強誘電性発現を確認しており、時間が許す範囲でこの点の紹介も行う⁵。今後誘電体という古くて新しい物質の、光機能の見直しがすすむものと考えている。

なお以上の研究は、石川 忠彦、栗田 雅章、下田 寛明、坂野 洋平（以上東工大院理工）武貞 正樹（北大電子研）、伊藤 満（東工大院総理工）各氏との共同研究である。

1 : M. Takesada *et al.*, JPSJ, 72, 37 (2003).

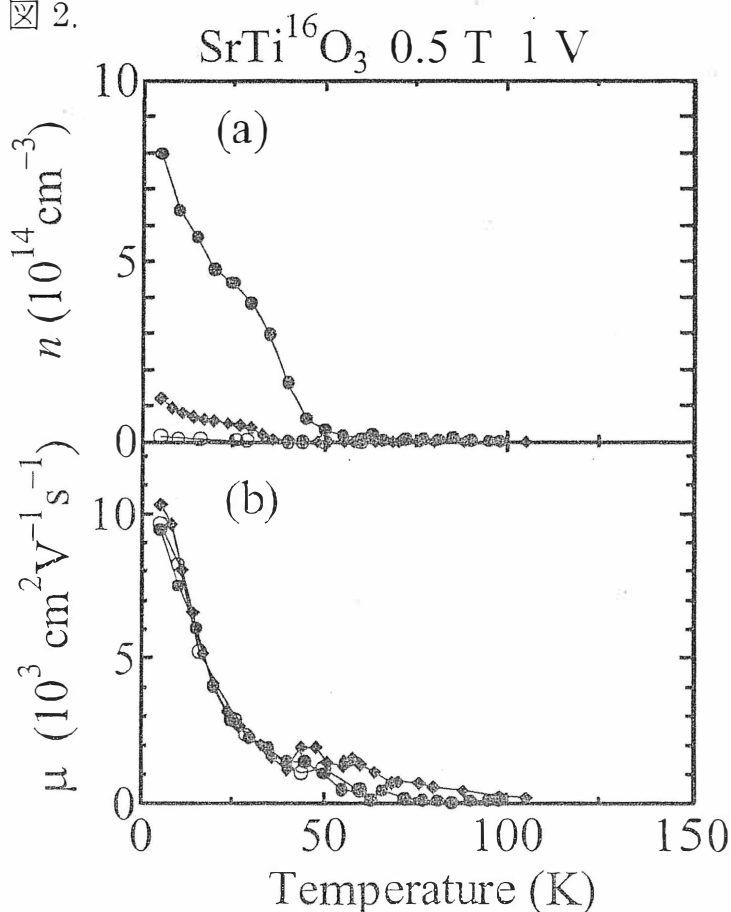
2 : T. Hasegawa *et al.*, JPSJ, 72, 41 (2003).

3 : T. Ishikawa *et al.*, Ferroelectrics in press.

4 : H. Yasunaga, JPSJ, 24, 1035 (1968).

5 : E. Collet *et al.*, Science 300, 612 (2003).

図 2.



アルミナ系セラミックスレーザー媒質の試作と光学評価
Fabrication and optical characterization of Cr: Al₂O₃ ceramics with low light scattering

東海大学工学部応用理学科光工学専攻
若木守明、室谷裕志

Moriaki Wakaki, Hiroshi Murotani
Course of Optics and Photonics, Dep. Applied Science, Tokai Univ., 1117 Kitakaname, Hiratsuka,
Kanagawa 259-1292, Japan
Phone +81-463-58-1211 ext. 4429, wakaki@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

ABSTRACT The solid-state laser medium made of single crystal is generally restricted in several factors relating with fabrication of large size crystals and heavily doping of optically active elements. It is proposed to use ceramics for the laser to improve these factors. We have succeeded to fabricate highly transparent ceramics ruby by using CIP and vacuum sintering techniques. The fluorescence and absorption spectra comparable with the single crystal ruby was observed.

1. INTRODUCTION

Recently, down sizing and maintenance free operation are required for a laser. The needs of the solid-state laser are expanding due to its high output power and good stability. At present time, single crystals are mainly used for solid-state lasers [1], [2].

The laser medium made of a single crystal is generally restricted in several factors to fabricate large size crystals and to dope optically active elements heavily. For the improvement of these factors, it is proposed to use the polycrystalline medium (ceramics) for the laser [3]-[5]. As for the use of the polycrystalline medium, the following merits are considered. There may be a large degree of freedom for the shape of the laser mediums which are the large sizing and forming a complicated shape to maximize the pumping efficiency. It may be possible to dope laser active elements at a high concentration. From such points, we have been studying the feasibility of the sintered materials (polycrystalline materials) for the application to the solid-state laser medium.

In this study, we succeeded to fabricate highly transparent ceramics ruby by using both CIP and vacuum sintering techniques. The fluorescence spectrum of Cr ions in the ceramics ruby corresponding to that of a single crystal was observed.

2. EXPERIMENTAL

An Al₂O₃ powder (purity: 99.99%) with grain diameters of around 0.4-0.6 micrometer was used as a matrix (base) material. A Cr₂O₃ powder (purity: 99.0% up) with grain diameters of about 3 micrometer was selected as a doping element for an optically active ion. The raw powder materials were mixed using ball-mill system for 8 hours. After mixing these raw powder materials, a green body was made using a CIP (Cold Isostatic Press) method (CIP pressure > 490 MPa). As a next step, the green body was sintered in vacuum of around 10⁻¹ Pa at 1800 Celsius degree. The surfaces of the sample were polished to an optical grade for optical characterization of transmission, reflection and PL.

The Cr concentrations of the samples were estimated using an atomic absorption spectrometry as 0.1 wt.%. The crystal structure of the sample was characterized using powder X-ray diffraction (MAC Science Co. Ltd.: MXP18VA-SRD). The grains and grain boundaries structures were observed by a SEM (scanning electron microscope) and an EPMA (electron probe X-ray microanalyzer) (JEOL Ltd.:

JXA-840). The optical properties of a ceramics ruby were characterized with the transmission spectra in the 200-1000nm wavelength region using a spectrophotometer (HITACHI Co. Ltd.: Type 330). The macroscopic PL (Photoluminescence) spectra of doped Cr ions were characterized at room and liquid N₂ temperatures using a home made fluorescence spectrometer with the excitation at 532nm of Nd: YAG (SHG) laser. The microscopic PL spectra of high spatial resolution of hundreds nm were observed by SNOM (Scanning Near-field Optical Microscope). Especially, the spatial distribution of optically active Cr ions were observed by SNOM.

3. RESULTS AND DISCUSSION

A corundum structure was obtained for the ceramics ruby and no other structural phases were found by XRD (X-ray diffraction measurement). The precipitations of Cr in the form of metallic or compound phase were not observed by EPMA. Moreover, the optically active Cr ions were observed by SNOM and found out that they are dispersed uniformly within a grain. These results were consistent with the results of XRD measurement.

The light scattering is a big problem for optical application of ceramics (Fig.1). The light scattering at a surface depends on the polishing process. The most intense scattering factors are relating with grain boundaries and pores within the ceramics. We performed two stage processes to decrease the loss. First, decrease of pores was realized using both CIP and vacuum sintering techniques. As the next step, the grain was enlarged by optimizing the sintering condition and the number of grain boundaries was decreased. As a result, the influence of light scattering from grain boundaries decreased drastically. Appearance of grains and grain boundaries of ceramics ruby was observed with an optical microscope (Fig.2). As shown in Fig.2, we succeeded in fabricating the pore free ceramics ruby by using CIP and vacuum sintering techniques. Moreover, the size of grain was enlarged by this process (average grain size: >1000nm), and the number of grain boundary has been decreased.

As a result, we succeeded to fabricate a ceramics ruby with very low light scattering (Fig.3). The absorption spectrum is shown in Fig.4. The absorption peaks were observed at 400 nm and 550 nm, which

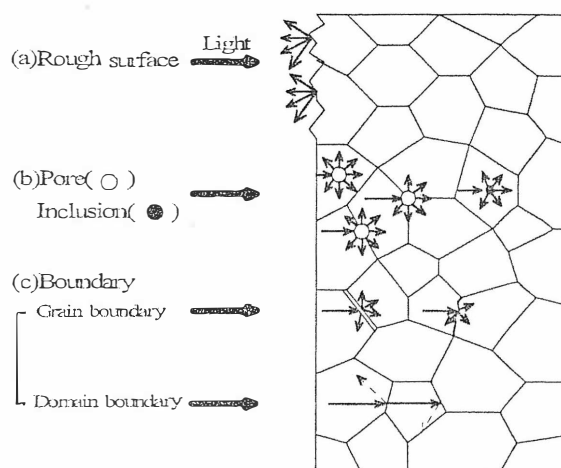


Fig.1 Factors causing light scattering in ceramics with microstructure.

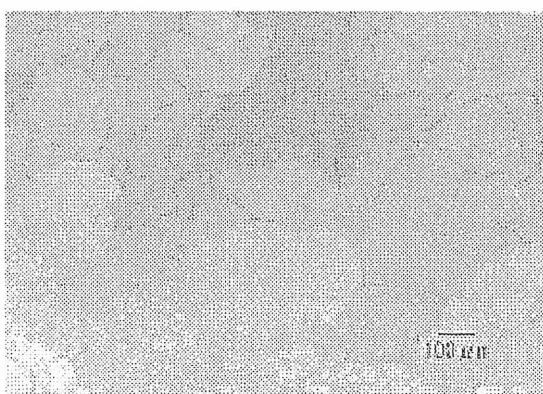


Fig.2 Grains and grain boundaries of highly transparent ceramics ruby observed by optical microscope after thermal-etching.

corresponded to respective ligand field transitions ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ and ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ of Cr^{3+} . These absorption spectrum agreed well with the absorption spectrum of a single crystal ruby [6]. The scattering loss estimated from the absorption coefficient at transparent wavelength region was 0.18cm^{-1} . This absorption coefficient was comparable with the value of single crystal [6]. Photoluminescence spectrum of ceramics ruby at liquid N_2 temperature is shown in Fig.5. The emission peak of R line (694nm) was observed. The R line is typical emission of ruby corresponding to the luminescence of ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ transition at Cr ion. The peak wavelength and the half width in the PL spectra of the ceramics ruby were comparable with those of the single crystal ruby. It was found from these results that the optical quality of this ceramics ruby was comparable with that of the single crystal ruby.

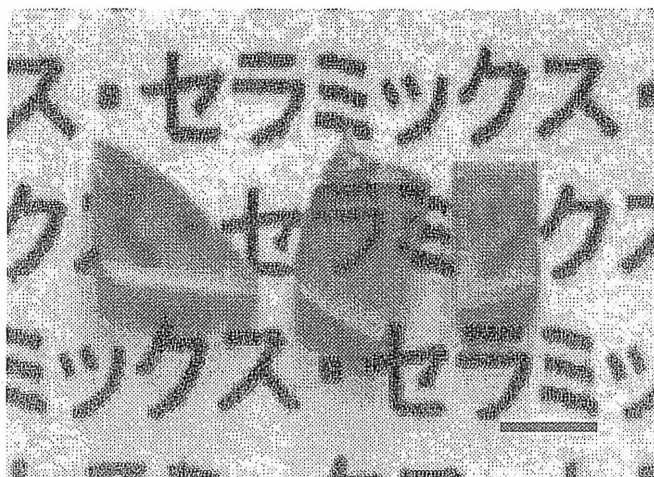


Fig.3 Appearance of highly transparent ceramics ruby (Cr:0.1 wt.%).

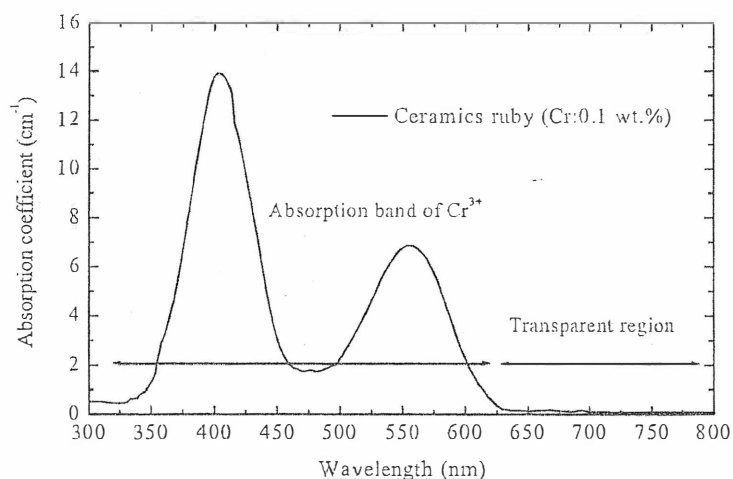


Fig.4 Absorption spectrum of highly transparent ceramics ruby (Cr:0.1 wt.%).

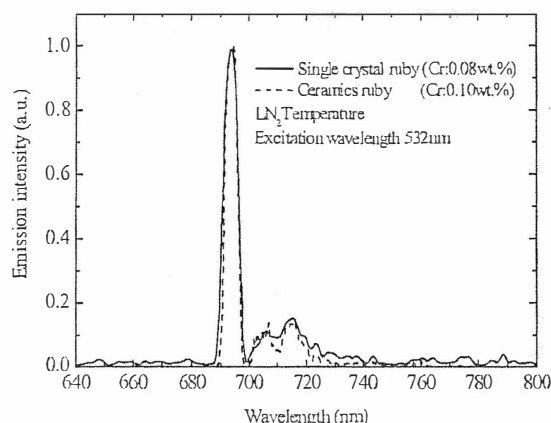


Fig.5 Photoluminescence spectra of highly transparent ceramics ruby (Cr:0. 1 wt.%).

4. CONCLUSIONS

The results were summarized below. (1) We succeeded to fabricate highly transparent ceramics ruby by using both CIP and vacuum sintering techniques. (2) Absorption spectra and PL spectra of the ceramics ruby were comparable to those of a single crystal. The feasibility to obtain the laser material by using this method was suggested from these results.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Dr.Yoshihito Narita of JASCO Corp. for his advice for optical characterization.

REFERENCES

- [1] J. Harrison, A. Finch, D. M. Rines, G. A. Rines and P. F. Moulton, "Low-threshold, CW, all-solid-state Ti : Al₂O₃ Laser," *Opt. Lett.*, **16**, pp.581-583 (1991).
- [2] J. C. Walling, O. G. Peterson, H. P. Jenssen, R. C. Morris and E. W. Odwell, "Tunable alexandrite lasers," *IEEE J. Quant. Electron.*, **16**, pp.1302-1315 (1980).
- [3] H. Murotani, T. Mituda, M. Wakaki and Y. Kondou, "Optical characteristics of Al₂O₃ ceramics doped with Cr at high concentrations prepared by extrusion molding process," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, pp.2748-2749 (2000).
- [4] A. Ikesue, I. Frusato and K. Kamata, "Fabrication of polycrystalline, transparent YAG ceramics by a solid state reaction method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, pp.225-228 (1995).
- [5] J. Lu, T. Murai, K. Takaichi, T. Uematsu, K. Misawa, M. Prabhu, J. Xu and K. Ueda, "72W Nd:Y₃Al₅O₁₂ ceramic laser," *Appl. Phys. Lett.*, **78**, pp.3586-3588 (2001).
- [6] D. C. Cronmeyer, "Optical absorption characteristics of pink ruby" *J. Opt. Soc. Am.*, **56**, pp.1703-1706 (1966).

酸化物熱電材料 $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ の強磁場磁気抵抗

High Field Magnetoresistance of Thermoelectric Materials $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_9$

大阪府立大学工学研究科電子物理工学分野、科技団CREST
野口悟，関本健之，石田武和

Satoru Noguchi, Takeyuki Sekimoto, Takekazu Ishida

Department of Physics and Electronics, Graduate School of
Engineering, Osaka Prefecture University,
and
CREST, JST

Abstract We report the magnetoresistance measurements up to 30 T by using a pulse magnet for polycrystalline $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by Y^{3+} substitution for Ca^{2+} site. The magnetoresistance of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ is -25% for 7 T, which is in good agreement with the previous report, and reaches -50% for 30 T at 4.2 K. On the other hand, $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ shows a giant negative magnetoresistance at temperatures below 20 K and reaches -90% at 1.5 K. The Y^{3+} substitution may emphasize the tunnel magnetoresistance due to the suppression of magnetic scattering or the collapse of spin-density-wave state.

1. はじめに

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ は図 1 に示すように、稜共有した CoO_6 八面体から構成される CoO_2 層と、3 層岩塩型構造の Ca_2CoO_3 層が交互に積層した層状構造を持つ[1]。 CoO_2 層を持つ物質は、他に NaCo_2O_4 などがあり、比較的高い電気伝導を示すにも関わらず、非常に大きな熱起電力を示し、実用的 P 型熱電材料として活

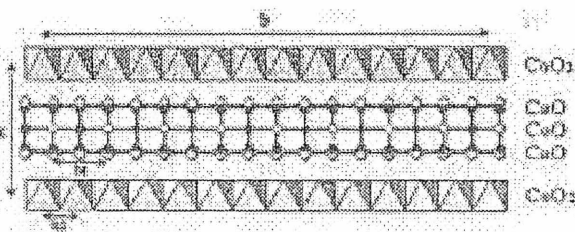


図 1

発に開発研究されており、本研究会でも 2 年前の松原による招待講演は記憶に新しい[2]。この物性の本質は、強相関電子系で理解され、キャリアの有効質量の増大[3]、多くのスピン状態の軌道縮退効果[4]などが提唱されている。さらに、最近 NaCo_2O_4 に水をインターカレートし、 CoO_2 層の 2 次元性を強めることによって超伝導が生じるという報告があり[5]、強相関物性の分野では、にわかに注目を集めているホットな系である。我々は、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の Ca^{2+} の一部を Y^{3+} (電子ドープ) またはアルカリ金属 A^+ ($A=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, ホールドープ) で置換した試料を作製し、電気抵抗、磁気抵抗、磁化、帯磁率測定を行い、その磁性と伝導に及ぼすキャリアドープ効果を調べることにより、 CoO_2 層の強相関物性解明を目指し、さらには、超伝導、磁気熱電効果等、新奇物性を探索すべく、本研究をスタートした。

2. 実験方法

作製した多結晶試料は $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 及び $\text{Ca}_{2.9}\text{A}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($A=\text{Li, Na, K}$) の6種類である。予め150°Cで真空乾燥した、原料酸化物または炭酸化物の粉末を金属元素の仕込み組成に合わせて秤量、乳鉢で1時間混合し、ペレットに加圧成形し、910°C、48時間空气中で焼結反応して得られた。作製した試料は粉末X線回折パターンから単相であることを確認した。但し、アルカリ金属は抜けやすく、仕込み組成通り入っていない可能性があるため、現在、波長分散型EPMAを用いて組成分析を行っているところである。帯磁率は磁場勾配マグネットを用いたファラデー法により印加磁場0.81 T、測定温度範囲4.2 Kから300 Kで測定した。電気抵抗は、通常の直流4端子法により4.2 Kから300 Kの温度範囲で測定した。この際、熱起電力の影響を取り除くため、電流極性を切り替えて測定し、平均を求めた。磁化及び磁気抵抗測定はパルスマグネットを用いて30 Tまで測定した。図2に磁

気抵抗測定のプロックダイヤグラムを示す。まず、コンデンサーバンクに所定の電圧を充電する(2400 Vでほぼ30 Tに相当)。次に、乾電池を用いた定電流源のスイッチをONにする事により試料に一定電流を印加した後、放電トリガーをONにするとパルス磁場が発生すると共に、デジタルオシロスコープに信号電圧が取り込まれる。信号は、磁場ピックアップコイルに誘起される磁場の微分電圧と試料の端子電圧から

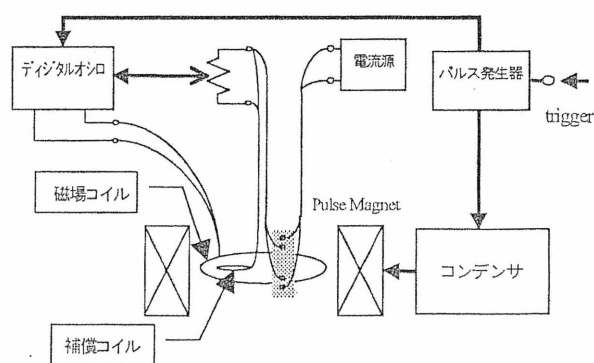


図2

なる。この試料の端子にも磁場の微分電圧が発生するため、これを補償コイルを用いて打ち消す。こうして得られたデータをパソコンに取り込み、試料に流す電流方向を変えて全く同じ条件でもう一度測定し、これらをデータ処理することによって、電気抵抗の磁場依存性、即ち磁気抵抗曲線が得られる。磁化測定の詳細については、2年前の本研究会報告書を参照されたい[6]。

3. 実験結果

3. 1. 帯磁率と強磁場磁化

図3に $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ の帯磁率の温度依存性を示す。30 K以上はいずれもキュリーワイス則に従うが、30 K付近で矢印で示したように、わずかに変曲する。これは、 μSR の実験などからスピン密度波転移に相当する[7]。30 K以下で $x=0$ と $x>0$ で振る舞いが異なる。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の帯磁率は挿入図で明らかなように、20 K以下で急激に増大し、9 K付近でピ

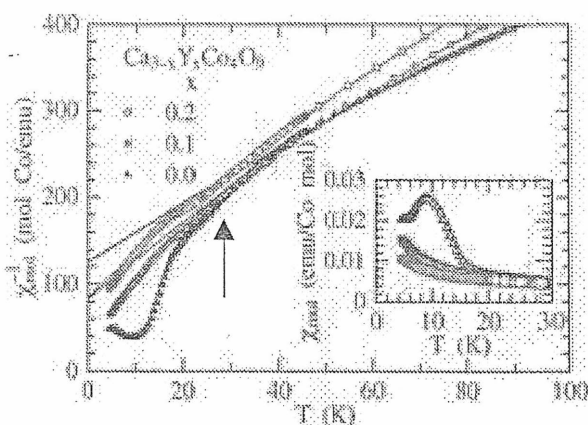


図3

ークを示す。これは、フェリ磁性転移によるものとされているが、Y置換によってこれが消失している。一方、アルカリ金属で置換した $\text{Ca}_{2.9}\text{A}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ の帯磁率は $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ とほとんど変わらない。図4に4.2Kにおける強磁場磁化測定結果を示す。Coは3価、4価が混在し、いずれも低スピン状態を取ると考えられており、それを反映して小さな誘導磁気モーメントを示す。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の結果はWangらの結果[8]にほぼ一致している。

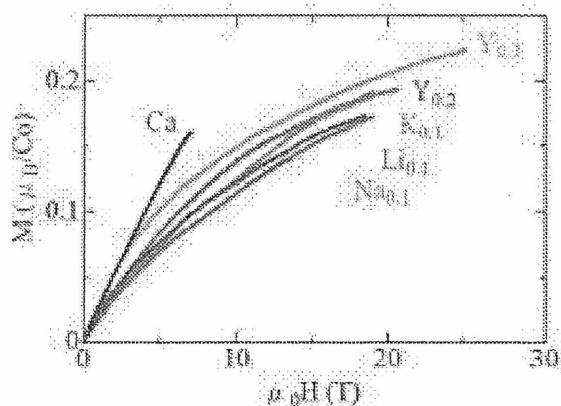


図4

3. 2. 電気抵抗

図5に $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ の電気抵抗の温度依存性を示す。Y置換とともに半導体的な温度依存性が高温側にシフトし、電荷ギャップが大きくなっていることがわかる。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ はP型熱電素子でありキャリアはホールなので、単純にはこれを電子ドーピングで埋めると考えると定性的に理解できる。一方、アルカリ金属で置換した系は $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ と大差ない電気抵抗の温度依存性を示し、ホールドーピングで電荷ギャップがつぶれていく様子が見られない。

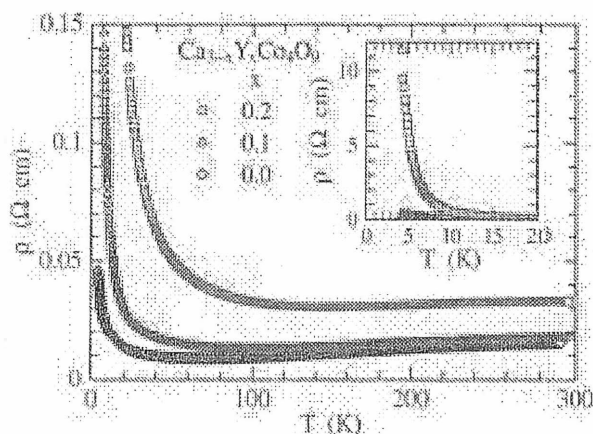


図5

3. 3. 強磁場磁気抵抗

図6に $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の強磁場磁気抵抗の温度依存性を示す。データがかなり散乱しているが、7 Tまでの低磁場はWangらの結果[8]に一致している。4.2K、30Tで50%に及ぶ大きな負の磁気抵抗が観測された。この結果の原因として、磁場による磁気散乱抑制効果、SDWギャップを磁場でつぶす効果などが考えられる。これに対して、Yを置換した試料で、きわめて顕著な磁気抵抗の増大が見られた。一例として $\text{Ca}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ の結果を図7に示す。4.2K、30Tで65%、

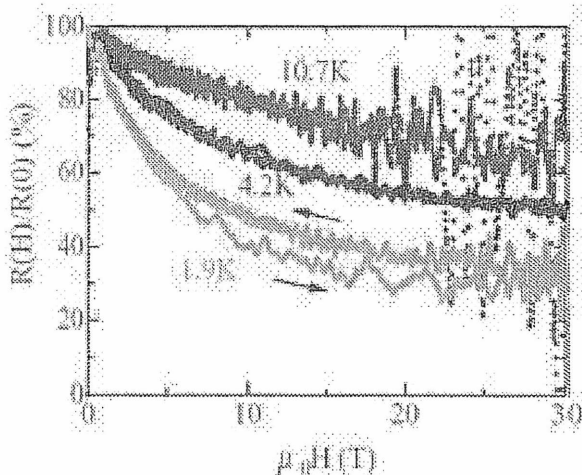


図6

1.5Kでは90%に達する大きな磁気抵抗効果が見られる。Yを0.2置換した系では1.9K、30Tで95%になる。一方、アルカリ金属置換系では、そのような増大は見られず、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ とほぼ同様な磁気抵抗を示す。これらのデータを系統的に整理するため、10Tと30Tにおける抵抗値を温度の関数として $1/T\text{-log}R$ プロットし、電荷ギャップを評価した。その結果を図8に示す。測定温度が3, 4点しかないためかなり荒っぽい評価であるが、ホールドーピング系ではゼロ磁場、磁場中ともドーピングの効果がほとんど見られない。これに対し、Yドーピング系では磁場によってギャップが小さくなる傾向が認められる。このように、Y置換によってゼロ磁場の抵抗が大きくなるにもかかわらず磁気抵抗が増大するメカニズムとして、絶縁層をはさんだ CoO_2 伝導層のスピンの磁場で揃うことによって電子のトンネル確率が増大する、いわゆるTMRが有望である。

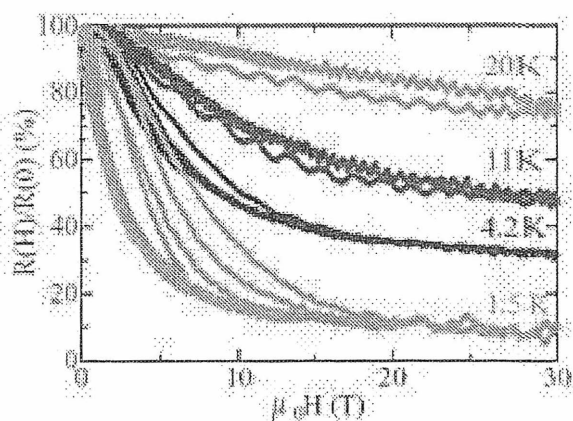


図7

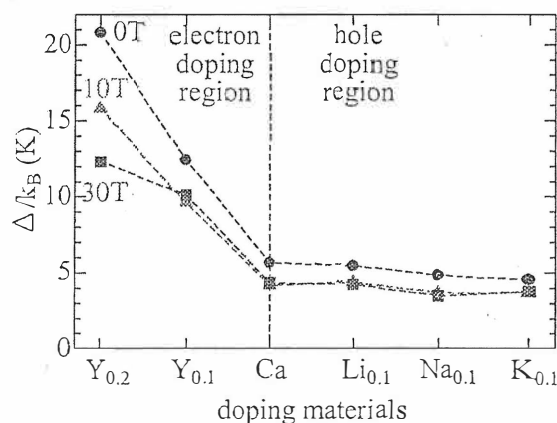


図8

4. まとめ

酸化物熱電材料 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ のキャリヤドーピング効果を磁性と伝導について研究した。その結果、特にY置換による電子ドーピング系において、きわめて大きな磁気抵抗の増大を観測した。そのメカニズムを解明し、熱電材料開発に一石を投じるべく、現在、研究を継続しているところである。

参考文献

- [1] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Atuder, B. Raveau, J. Hejtmanek, Phys. Rev. B, **62**, 166 (2000).
- [2] 松原一郎、三元・多元機能性材料研究会、平成13年度成果報告集、p.5.
- [3] Y. Ando, N. Miyamoto, K. Segawa, T. Kawata, I. Terasaki, Phys. Rev. B **60**, 10580 (1999).
- [4] W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maekawa, Phys. Rev. B **62**, 6869 (2000).
- [5] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, Nature **422**, 53 (2003).
- [6] 野口悟ら、三元・多元機能性材料研究会、平成13年度成果報告集、p.101.
- [7] J. Sugiyama, H. Itahara, T. Tani, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, Phys. Rev. B **66**, 134413 (2002).
- [8] L. B. Wang, A. Maignan, D. Pelloquin, S. Hebert, B. Raveau, J. Appl. Phys. **92**, 124 (2002).

三元多元機能性材料研究会会員名簿

役名氏名	郵便番号 住所 機 関 名	TEL E-mail	FAX
代表 山本 信行 幹事	599-8831 大阪府堺市学園町1-1 大阪府立大学大学院 工学研究科 電子物理工学分野	0722-52-1161 内線2274 yamamoto@pe.osakafu-u.ac.jp	0722-54-9908
顧問 新井 敏弘 幹事	177-0041 東京都練馬区石神井町6-4-8	03-3997-6500	03-3997-6500
顧問 飯田 誠之 幹事	940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1 長岡技術科学大学 工学部 電気系	0258-47-9506 iida@vos.nagaokaut.ac.jp	0258-47-9500
顧問 磯村 滋宏 幹事	790-8577 愛媛県松山市文京町3番 放送大学	089-923-8544	
顧問 入江 泰三 幹事	232-0066 神奈川県横浜市南区六ツ川3-119-46	045-720-3292 ttn0whf029@mx2.ttcn.ne.jp	
顧問 佐藤 勝昭 幹事	184-8588 東京都小金井市中町2丁目24-16 東京農工大学 工学部 物理システム工学科	042-388-7120 satokats@cc.tuat.ac.jp	042-387-8151
顧問 増本 剛 幹事	982-0807 宮城県仙台市太白区八木山南2-1-1 財団法人電気磁気材料研究所	022-245-8027 office@denjiken.ne.jp	022-245-8031
幹事 櫛屋 勝巳	243-0206 神奈川県厚木市下川入123-1 昭和シェル石油 中央研究所 開発研究室 開発3課	0462-45-1750 Kushiyakatsumi@showa-shell.co.jp	0462-45-8761
幹事 小長井 誠	152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学 工学部 電気・電子工学科	03-5734-2554 konagai@pe.titech.ac.jp	03-5734-2897
幹事 白方 祥	790-8577 愛媛県松山市文京町3番 愛媛大学 工学部 電気電子工学科	089-927-9772 内線3652 sirakata@eng.ehime-u.ac.jp	089-927-9790
幹事 滝沢 武男	156-8550 東京都世田谷区桜上水3-25-40 日本大学 文理学部 物理学科	03-3329-1151 takiz@chs.nihon-u.ac.jp	03-5317-9729
幹事 坪井 望	950-2181 新潟市五十嵐2の町8050 新潟大学 工学部 機能材料工学科	025-262-7261 tsuboi@eng.niigata-u.ac.jp	025-261-3521
幹事 中西 久幸	278-8510 千葉県野田市山崎2641 東京理科大学 理工学研究科 電気工学専攻	0471-24-1209 hisayuki@ee.noda.sut.ac.jp	0471-21-1585
幹事 仁木 栄	305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-4 産業技術総合研究所 光技術部	0298-61-5610 shigeru-niki@aist.go.jp	0298-61-5615
幹事 橋本 泰宏	619-0237 京都府相楽郡精華町光台3-4 松下電器産業(株) 先端技術研究所 次世代電子デバイス研究グループ	077-543-7468 hashimoto.yasuhiro@jp.panasonic.com	077-543-7483
幹事 松下 裕亮	410-0395 静岡県沼津市西野317 東海大学 開発工学部 素材工学科	0559-68-1111 内線4407 matusita@wing.ncc.u-tokai.ac.jp	
幹事 松本 俊	400-9811 山梨県甲府市武田4-3-11 山梨大学 工学部 電気電子システム工学科	0552-20-8459 matumoto@willow.esd.yamanashi.ac.jp	0552-20-8777
幹事 望月 勝美	986-8580 宮城県石巻市南境新水戸1 石巻専修大学 理工学部 電子材料工学科	0225-22-7716 内線3128 motizuki@isenshu-u.ac.jp	0225-22-7710
幹事 吉野 淳二	152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学大学院 理工学研究科 物性物理学専攻	03-5734-2076 jyoshino@emmy.phys.titech.ac.jp	03-5734-2076
幹事 和田 隆博	520-2194 滋賀県大津市瀬田大江町横谷1-5 龍谷大学 理工学部 物質化学科	077-543-7468 twada@rins.ryukoku.ac.jp	077-543-7483
赤木 洋二	885-8567 宮城県都城市吉尾町473-1 都城工業高等専門学校 電気工学科	0986-38-1010 (直通1016) akaki@cc.miyakonojo-nct.ac.jp	0986-38-7214
芦田 淳	599-8531 大阪府堺市学園町1-1 大阪府立大学大学院 工学研究科 機能物質科学分野	0722-54-9327 ashida@ams.osakafu-u.ac.jp	0722-54-9913
安達 信泰	466-8555 愛知県名古屋市中区昭和区御器所町 名古屋工業大学 材料工学科	052-735-5290 nadachi@mse.nitech.ac.jp	052-735-5294
安藤 静敏	162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3 東京理科大学 工学部 電気工学科	03-3260-4272 内線3319 ando@rs.kagu.sut.ac.jp	03-5261-4805
飯塚 完司	345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台4-1 日本工業大学 電気実験研究センター	0480-33-7670 iizuka@nit.ac.jp	
碓 哲雄	889-2192 宮崎市学園木花台西1-1 宮崎大学 工学部 電気電子工学科	0985-58-7400 ikari@pem.miyazaki-u.ac.jp	0985-58-2876
石川 真人	180-8750 東京都武蔵野市中町2-9-32 横河電機(株) 技術開発本部 フォトニクスデバイス事業センター	0422-52-2102 内線 24035 Masato.Ishikawa@jp.yokogawa.com	0422-52-2125

氏 名	郵便番号 住 所 機 関 名	TEL E-mail	FAX
石橋 隆幸	184-8588 東京都小金井市中町2丁目24-16 東京農工大学 工学部 物理システム工学科	042-388-7432 bashi@cc.tuat.ac.jp	042-388-7432
伊東謙太郎	380-8553 長野県長野市若里4-17-1 信州大学工学部電気電子工学科	026-269-5230 kentito@gipwc.shinshu-u.ac.jp	026-228-4295
打木 久雄	940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1 長岡技術科学大学 工学部 電気系	0258-46-6000 内線5327,9527 uchiki@nagaokaut.ac.jp	0258-47-9500
内富 直隆	940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1 長岡技術科学大学 工学部 電気系	0258-47-9505 uchitomi@nagaokaut.ac.jp	0258-47-9500
大石 耕一郎	940-8532 新潟県長岡市西片貝町888 長岡工業高等専門学校 機械工学科	0258-34-9314 oishi@nagaoka-ct.ac.jp	0258-34-9700
小野 義明	211-0053 神奈川県川崎市中原区上小田中2-13-17 (自宅) 明治大学 理工学部	044-799-9747 ce22013@isc.meiji.ac.jp	044-799-9747
遠藤 三郎	162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3 東京理科大学 工学部 電気工学科	03-3260-4271 内線3397 endo@ee.kagu.sut.ac.jp	03-5261-4805
岡 泰夫	980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1 東北大学 多元物質科学研究所 科学計測研究棟	022-217-5360 内線2668 oka@tagen.tohoku.ac.jp	022-217-5360
勝井 明憲	410-0321 静岡県沼津市西野317 東海大学 開発工学部 素材工学科	0559-68-1111 ak102677@wing.ncc.u-tokai.ac.jp	0559-68-1155
加藤 有行	940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1 長岡技術科学大学 工学部 電気系	0258-47-9542 arikato@vos.nagaokaut.ac.jp	0258-47-9500
金田 寛	243-0197 神奈川県厚木市森の里若宮10-1 (株)富士通研究所 材料技術研究所 ナノ電子材料研究部	046-250-8232	046-250-8162
刈谷 哲也	780-8520 高知県高知市曙町2-5-1 781-2110 高知県吾川郡伊野町1818 (宛先) 高知大学 理学部	088-844-1111	
木元 一彦	986-8580 宮城県石巻市南境新水戸1 石巻専修大学 理工学部 電子材料工学科	0225-22-7716 内線3172 kimoto@isenshu-u.ac.jp	0225-22-7746
栗焼 久夫	812-8581 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1 九州大学大学院 システム情報科学研究科 電子デバイス工学専攻	092-642-3944 kuriyaki@ed.kyushu-u.ac.jp	092-641-5866
栗山 一男	184-8584 東京都小金井市梶野町3-7-2 法政大学 工学部 電気電子工学科	042-387-6185 kuri@ionbeam.hosei.ac.jp	042-387-6122
黒石 直孝	438-0233 静岡県磐田郡豊田町下本郷1355 (株)ニッサン 基礎研究部	0538-37-4855	0538-37-9643
小林 敏志	950-2181 新潟市五十嵐2の町8050 新潟大学 工学部 機能材料工学科	025-262-6740 skobaya@eng.niigata-u.ac.jp	025-262-6740
佐野 寛幸	225-0014 神奈川県横浜市青葉区荏田西1-3-1 スタンレー電気 (株) 技術研究所	045-911-1111 h.sano@yrd.stanley.co.jp	045-911-0007
佐野 雅敏	162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3 東京理科大学 工学部 電気工学科	03-3260-4271 内線3316 sano@ee.kagu.sut.ac.jp	03-5261-4805
沈 用球	599-8531 大阪府堺市学園町1-1 大阪府立大学大学院 工学研究科 電子物理工学分野	0722-52-1161 内線2399 shim@pe.osakafu-u.ac.jp	0722-54-9908
須崎 昌巳	572-8572 大阪府寝屋川市幸町26-12 大阪府立工業高等専門学校 電子情報工学科	0720-21-6401 susaki@ecs.osaka-pct.ac.jp	0720-21-0134
財部 健一	700-0005 岡山県岡山市理大町1-1 岡山理科大学 理学部 基礎理学科	086-252-3161 takarabe@das.ous.ac.jp	086-256-8487
竹内 健司	381-2287 長野市小島田町80 新光電気工業 (株) 基盤技術研究所 材料研究部	026-283-2867 drken@mail.shinko.co.jp	026-283-2870
田中 克	157-0802 東京都世田谷区砧1-10-11 NHK放送技術研究所 表示・光デバイス	03-5494-2395	03-5494-2399
田中 久仁彦	940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1 長岡技術科学大学 工学部 電気系	0258-46-6000 内線5327,9527 tanaka@vos.nagaokaut.ac.jp	0258-47-9500
田中 徹	840-8502 佐賀県佐賀市本庄町1番地 佐賀大学 理工学部 電気電子工学科	0952-28-8872 or 8852 ttanaka@cc.saga-u.ac.jp	0952-28-8657
秩父 重英	305-8573 茨城県つくば市天王台1-1-1 筑波大学大学院 物理工学系	0298-53-5022 chichibu@bk.tsukuba.ac.jp	0298-53-5022

氏 名	郵便番号 住 所 機 関 名	TEL E-mail	FAX
出口 隆弘	278-8510 千葉県野田市山崎2641 東京理科大学 理工学研究科 電気工学専攻	0471-24-1209 deguchi@rs.noda.tus.ac.jp	0471-21-1585
寺迫 智昭	790-8577 愛媛県松山市文京町3番 愛媛大学 工学部 電気電子工学科	089-927-9789 terasako@en1.ehime-u.ac.jp	089-927-9790
豊田 太郎	182-8585 東京都調布市調布ヶ丘1-5-1 電気通信大学 電子物性工学科	0424-43-5464 toyoda@pc.uec.ac.jp	0424-43-5501
中田 時夫	157-8572 東京都世田谷区千歳台6-16-1 青山学院大学 理工学部 電気電子工学科	03-5384-1111 内線3420 nakada@ee.aoyama.ac.jp	03-5384-6410
中村 吉男	152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学 工学部 金属工学科	03-5734-3144 yoshio@mtl.titech.ac.jp	
西 敬生	651-2194 兵庫県神戸市西区学園東町8-3 神戸市立工業高等専門学校 電子工学科	078-795-3249 tnishi@kobe-kosen.ac.jp	078-795-3314
丹羽 英二	982-0807 宮城県仙台市太白区八木山南2-1-1 財団法人電気磁気材料研究所	022-245-8027 niwa@denjiken.ne.jp	022-245-8031
野口 悟	599-8531 大阪府堺市学園町1-1 大阪府立大学大学院 工学研究科 電子物理工学分野	0722-54-9262 noguchi@pe.osakafu-u.ac.jp	0722-54-9908
野村 重孝	162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3 210-0014 神奈川県川崎市川崎区貝塚2-4-15 (自宅) 東京理科大学 工学部 (遠藤研究室)	044-233-6006 stnomura@da2.so-net.ne.jp	044-233-6093
日高 千晴	156-8550 東京都世田谷区桜上水3-25-40 日本大学 文理学部 物理学科	03-5317-9772 komaz@phys.chs.nihon-u.ac.jp	03-5317-9432
堀中 博道	599-8531 大阪府堺市学園町1-1 大阪府立大学大学院 工学研究科 電子物理工学分野	0722-52-1161 内線3288 horinaka@pe.osakafu-u.ac.jp	
本田 徹	192-0015 東京都八王子市中野町2655-1 工学院大学 工学部 電子工学科	0426-22-9291 内線3440 ct11761@ns.kogakuin.ac.jp	0426-25-8982
松井 利之	599-8531 大阪府堺市学園町1-1 大阪府立大学大学院 工学研究科 材料工学分野	072-254-9311 matsui@mtl.osakafu-u.ac.jp	072-254-9912
マメドフ ナジム	599-8531 大阪府堺市学園町1-1 大阪府立大学大学院 工学研究科 電子物理工学分野	0722-52-1161 内線2274 mamedov@pe.osakafu-u.ac.jp	0722-54-9908
三宅 秀人	514-8507 三重県津市上浜町1515 三重大学 工学部 電気電子工学科	059-231-9401 miyake@elec.mie-u.ac.jp	059-231-9471
望月 和子	665-0062 宝塚市仁川高台1-10-16 岡山理科大学	0798-51-0242	
森 嘉久	700-0005 岡山県岡山市理大町1-1 岡山理科大学 理学部 基礎理学科	086-256-9736 mori@das.ous.ac.jp	086-256-8487
山口 利幸	644-0023 和歌山県御坊市名田町野島77 和歌山工業高等専門学校 電気工学科	0738-29-8367 yamaguchi@wakayama-nct.ac.jp	0738-29-8399
山崎 誠	940-8532 新潟県長岡市西片貝町888 長岡工業高等専門学校	0258-34-9239 mmoro@nagaoka-ct.ac.jp	0258-34-9700
山田 昭政	305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-4 産業技術総合研究所 光技術部	0298-61-5607 a.yamada@aist.go.jp	0298-61-5615
山本 憲治	520-0104 滋賀県大津市比叡辻2-1-1 鐘淵化学工業(株) 電材事業部 PV技術開発部	077-577-2177 yamamoto@pv.kaneka.co.jp	077-577-2121
吉田 明	441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 豊橋技術科学大学 工学部 電気電子工学課程	0532-44-6738 内線527 yoshida@eee.tut.ac.jp	0532-44-6757
吉野 賢二	889-2192 宮崎市学園木花台西1-1 宮崎大学 工学部 電気電子工学科	0985-58-7396 yoshino@pem.miyazaki-u.ac.jp	0985-58-2876
米田 稔	700-0005 岡山県岡山市理大町1-1 岡山理科大学 理学部 応用物理学科	086-256-9402 yoneta@dap.ous.ac.jp	
若木 守明	259-1292 神奈川県平塚市北金目1117 東海大学 工学部 光学工学科	0463-58-1211 wakaki@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp	0463-59-2594
若村 国夫	700-0005 岡山県岡山市理大町1-1 岡山理科大学 理学部 基礎理学科	086-256-9404	
脇田 和樹	599-8531 大阪府堺市学園町1-1 大阪府立大学大学院 工学研究科 電子物理工学分野	0722-52-1161 内線2275 wakita@pe.osakafu-u.ac.jp	0722-54-9908