

応用物理学会
多元系機能材料研究会
平成19年度 成果報告集

平成20年3月

日 時： 平成19年11月16日（金）～17日（土）

場 所： 静岡大学浜松キャンパス佐鳴会館
遠鉄ホテルエンパイア

応用物理学会
多元系機能材料研究会
平成19年度 成果報告集

平成20年3月

日 時： 平成19年11月16日（金）～17日（土）

場 所： 静岡大学浜松キャンパス佐鳴会館
遠鉄ホテルエンパイア



応用物理学会 多元系機能材料研究会

2007 年度講演会

11 月 16 日 会場：静岡大学浜松キャンパス佐鳴会館

| | |
|--------------------|---------------------------|
| 13:10 - 13:15 | 開会の挨拶 |
| 13:15 - 14:00 | 招待講演 S-01 |
| 14:00 - 14:30 | ショートプレゼンテーション P-01 ~ P-10 |
| <14:30 - 15:00 休憩> | |
| 15:00 - 15:45 | 招待講演 S-02 |
| 15:45 - 16:15 | ショートプレゼンテーション P-11 ~ P-20 |
| 16:15 - 17:15 | ポスターセッション |
| 18:45 - | 懇親会 |

11 月 17 日 会場：遠鉄ホテルエンパイアバンケットルーム

| | |
|---------------|--------------------|
| 8:45 - 9:30 | 招待講演 S-03 |
| 9:30 - 11:30 | 一般口頭発表 O-01 ~ O-07 |
| 11:30 - 11:35 | 閉会の挨拶 |
| 11:35 | 写真撮影 |

目次

招待講演

- S-01 「ナノビジョンサイエンスの創成を目指したディスプレイの研究」 1
三村秀典 (静岡大学電子工学研究所)
- S-02 「フォトンカウンティング X線イメージング」 7
青木 徹 (静岡大学電子工学研究所)
- S-03 「白色 LED 用新規緑色蛍光体の合成と結晶構造および発光特性」 12
上田恭太 ((株) 三菱化学科学技術研究センターR&D 部門)

一般口頭発表

- O-01 「Cu(In, Ga)S₂ 結晶の光学的評価」 17
山崎 誠¹、大石耕一郎¹、海老名潔¹、神保和夫¹、片桐裕則¹、小林敏志²、坪井 望² (¹長岡工業高等専門学校、²新潟大学工学部)
- O-02 「TlInSe₂の角度分解光電子分光 : バンド構造の温度変化」 19
安部公二¹、沈 用球¹、三村功次郎¹、脇田和樹²、有田将司³、田口幸広¹、市川公一¹、生天目博文³、谷口雅樹³、Gu seyn Ordozhev⁴、Na zim Mamedov⁴ (¹大阪府立大学大学院工学研究科、²千葉工業大学工学部、³広島大学放射光科学研究センター、⁴アゼルバイジャン科学アカデミー)
- O-03 「発光励起、光音響、吸収スペクトルの相互比較によるスパッタ EuGa₂S₄ 薄膜の評価」 . . . 23
土肥 稔¹、上原正裕²、矢木正和²、飯田誠之¹ (¹静岡理工科大、²諺間電波高専)
- O-04 「ホットプレス法で作成した AgGaSe₂バルク結晶の光学的評価」 27
木下 綾¹、白幡泰浩¹、吉野賢二¹、瀬戸 悟² (¹宮崎大学工学部、²石川高専電気工学科)
- O-05 「焼結法により作製された LaCuOS 硫酸化物における In, Y 置換効果」 31
松下裕亮、高島裕史、勝井明憲 (東海大学開発工学部)
- O-06 「分子線エピタキシャル法による Cr 添加 ZnO 薄膜の成長と評価」 35
佐藤祐一¹、新谷元幸¹、天賀義紀¹、米田 稔¹、吉野賢二²、大石正和¹、斉藤 博¹ (¹岡山理科大学理学部、²宮崎大学工学部)
- O-07 「RF スパッタ法による p 型透明導電性酸化物 CuAlO₂ 薄膜成長」 39
佐伯圭太¹、中西久幸¹、杉山 睦¹、秩父重英² (¹東京理科大学理工学部、²東北大学多元物質科学研究所)

ポスター講演

- P-01 「ホットプレス法で作成した AgInSe_2 バルク結晶の電気的特性」 43
白幡泰浩¹、木下 綾¹、石口 航¹、吉野賢二¹、脇田和樹² (1宮崎大学工学部、²千葉工業大学工学部)
- P-02 「 CuInS_2 結晶の束縛励起子に関連した欠陥」 47
岸杭 薫¹、沈 用球¹、脇田和樹²、吉野賢二³ (1大阪府立大学大学院工学研究科、²千葉工業大学工学部、³宮崎大学工学部)
- P-03 「 ZnSnP_2 バルク結晶成長と光学的評価」 51
小日向良介¹、中谷圭吾¹、峯村武宏¹、宮内啓輔¹、杉山 睦¹、中西久幸¹、白方 祥² (1東京理科大学理工学部、²愛媛大学工学部)
- P-04 「 TlInS_2 の屈折率温度依存性」 54
田代 亮¹、沈 用球¹、脇田和樹²、Nazim Mamedov³ (1大阪府立大学大学院工学研究科、²千葉工業大学工学部、³アゼルバイジャン科学アカデミー)
- P-05 「 CuIn_3Se_5 を含む β 相における格子定数測定」 58
大沼千春、望月勝美 (石巻専修大学理工学部)
- P-06 「Cu 過剰不足状態の $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ 薄膜の微細構造の比較」 62
海川龍治、森本篤史、上杉剛志 (龍谷大学理工学部)
- P-07 「有機金属を用いて亜鉛添加した $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜太陽電池の試作」 66
加藤忠佑¹、上野雄一¹、川口貴裕¹、阿部智康¹、河合貴史¹、深山敦¹、梅沢明央¹、安庭宗弘¹、中西久幸¹、杉山睦¹、秩父重英² (1東京理科大学理工学部、²東北大学多元物質科学研究所)
- P-08 「真空蒸着および硫化法を用いた SnS 系太陽電池の試作」 70
大塚憲一、野口康次、峯村武宏、宮内啓輔、中西久幸、杉山睦 (東京理科大学理工学部)
- P-09 「 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Mn}$ 赤色発光の希土類元素による増強」 73
生内俊光、日高千晴、滝沢武男 (日本大学文理学部)
- P-10 「クエン酸ゲル法により合成した $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ 蛍光体の高効率化」 77
名倉利樹、小南裕子、中西洋一郎、原 和彦 (静岡大学電子工学研究所)
- P-11 「酸化亜鉛薄膜成長における成膜温度の検討」 81
佐藤祐一¹、新谷元幸¹、米田 稔¹、吉野賢二²、大石正和¹、斉藤 博¹ (1岡山理科大学理学部、²宮崎大学工学部)
- P-12 「フォトルミネッセンス法による non- and In-doped MgZnO/glass の光学的評価」 85
新谷元幸¹、金田尚子¹、米田 稔¹、吉野賢二²、大石正和¹、斉藤 博¹ (1岡山理科大学理学部、²宮崎大学工学部)
- P-13 「水素プラズマ処理したバルク ZnO 単結晶の光学的評価」 89
金田尚子¹、新谷元幸¹、米田 稔¹、吉野賢二²、大石正和¹、斉藤 博¹ (1岡山理科大学理学部、²宮崎大学工学部)

| | |
|---|-----|
| P-14 「スプレー法で作成した ZnO 透明導電膜のキャリアの散乱機構」 | 93 |
| 小山哲史 ¹ 、小嶋 稔 ¹ 、吉野賢二 ¹ 、米田 稔 ² (¹ 宮崎大学工学部、 ² 岡山理科大学理学部) | |
| P-15 「ゾルゲル法による ZnMgO の粒子合成と ZnO 粒子への被覆」 | 97 |
| 佐野友治、瀬瀬直行、小南裕子、中西洋一郎、原和彦 (静岡大学電子工学研究所) | |
| P-16 「スプレー法による FTO 薄膜の作成」 | 101 |
| 小嶋 稔、小山哲史、石川真也、吉野賢二 (宮崎大学工学部) | |
| P-17 「スプレー法による ITO 透明導電膜の作成」 | 105 |
| 加藤真弘、小山哲史、小嶋 稔、吉野賢二 (宮崎大学工学部) | |
| P-18 「自己形成 CdSe/ZnSe 量子ドットの光学的特性」 | 109 |
| 伊井正和 ¹ 、米田 稔 ¹ 、大石正和 ¹ 、太田明伸 ¹ 、荒井淳之 ¹ 、吉野賢二 ² 、斉藤 博 ¹ (¹ 岡山理科大学理学部、 ² 宮崎大学工学部) | |
| P-19 「溶液法によるデラフォサイト酸化物 CuYO ₂ 薄膜の作製と評価」 | 113 |
| 登坂賢市 ¹ 、坪井 望 ^{2,3} 、小林敏志 ² 、加藤景三 ^{1,3} 、金子双男 ^{2,3} (¹ 新潟大学大学院自然科学研究科、 ² 新潟大学自然科学系、 ³ 新潟大学超域研究機構) | |
| P-20 「CuFeO ₂ 焼結体の作製とその電気伝導特性」 | 117 |
| 門田太郎 ¹ 、芦田 淳 ² 、中平 敦 ² (¹ 大阪府立大学工学部、 ² 大阪府立大学大学院工学研究科) | |

ナノビジョンサイエンスの創成を目指したディスプレイの研究 Optical Properties of chalcopyrite-type compounds

静岡大学 電子工学研究所 工学部* 理学部**

三村秀典、根尾陽一郎、青木 徹、井上 翼*、富田 誠**

Hidenori Mimura, Yoichiro Neo, Toru Aoki, Yoku Inoue, Makoto Tomita

Research Institute of Electronics, Faculty of Engineering*, Faculty of Science**, Shizuoka University

Abstract We are developing a double-gated field emitter with a capability of focusing an electron beam and novel phosphors with a waveguide or a small cavity for an ultra-fine field emission display having a several-hundred-order pixel. The paper describes the focusing characteristics of the volcano-type double-gated field emitter which we have proposed and fabricated, and cathodoluminescence characteristics of the GaN nanopillars and the $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ microspheres.

1. はじめに

静岡大学 21 世紀 COE「ナノビジョンサイエンスの拠点創成」は、画像工学にナノテクノロジーを導入し、画像を構成する画素サイズをナノオーダーとすることにより、従来の集団的な電子・光子の取り扱いを、個々の電子・光子取り扱いとし、たとえば完全3次元ディスプレイや1光子無雑音検出を用いた究極の高感度・高ダイナミックレンジ撮像を実現するなど、画像の革新を目指すものである。

我々の研究室では、電界放出微小電子源で蛍光体を励起発光させる、フィールドエミッションディスプレイ(FED)の研究を行っている。FEDはその動作原理が、CRTと同じで、自然画および動画を最も忠実に再現できる唯一のフラットパネルディスプレイである。現状のハイビジョンディスプレイ(2k x 1k ピクセル数)のピクセルサイズは数百 μm であり、一方NHKが2016年に試験放送を目指すスーパーハイビジョンシステムで用いられるディスプレイ(8k x 4kピクセル数)は数十 μm のピクセルサイズである。しかし、我々がナノビジョンサイエンスで目標とするFEDの画素サイズは数百nmとなる。我々は、このような超高精細FEDを実現するための要素技術の研究を行っている。このような超高精細FEDを実現するための最も重要な研究課題は、図1に示すように、数百nmの画素に電子ビームを絞ることのできる静電レンズを組み込んだ電界放出微小電子源と数百nmの画素に用いることのできる蛍光体の開発である。本稿では、ナノビジョンディスプレイへの応用を目指した新構造の集束電極一体型電界放出微小電子源と新しい蛍光体開発の試みについて述べる。

2. 電界放出微小電子源

集束電極一体型電界放出微小電子源として、積層型および平面型のダブルゲート電子源が報告されている。図2に積層型ダブルゲート電子源のSEM写真と蛍光体アノード上の電子ビームパターンを、図3に平面型ダブルゲート電子源のSEM写真と蛍光体アノード上の電子ビームパターンを示す。蛍光体アノードは、いずれの場合も電子源から5cmはなれて設置され、蛍光体アノード電圧は1kVである。積層型および平面型のダブルゲート電子源のいずれの場合も、集束電極に電子の引き出し電極より低電圧を印加すると電子ビームパターンが小さくなり集束効果が得られていることがわかる。しかし、積層型ダブルゲート電子源の場合、アノード電流が $1\mu\text{A}$ から30nAと著しく減少していることがわかる。これは、エミッタチップに集束電極が近く、集束電極の低電圧がエミッタチップ先端の電界強度を下げるためである。一方、平面型ダブルゲート電子源の場合、アノード電流の減少は $1\mu\text{A}$ から400nAと積層型ダブルゲート電子源に比べ、改善されている。これは、集束電極がエミッタチップより遠く、集束電極の低電圧がエミッタチップに与える影響が少ないためである。しかし、平面型ダブルゲート電子源の場合、エミッタの回転対象性が悪く、電子ビームがひずむという欠点がある。これらのように、積層型および平面型のダブルゲート電子源のいずれの場合も、ナノビジョンディスプレイには用いることができない。

そこで、我々は積層型ダブルゲート電子源と平面型ダブルゲート電子源の長所を合わせたダブルゲ

ート電子源(Volcano 型)を提案し、その開発を行っている。図4に Volcano 型ダブルゲート電子源の断面 SEM 写真(a)と平面全体図(b)を示す。図2の積層構造ダブルゲート微小電子源と比較すると、集束電極が電子の引き出しゲート電極の周辺に配置されており、集束電極に印加される低電圧を電子引き出し電極がシールドする構造となっている。また、図3の平面構造ダブルゲート微小電子源と比較すると、その電極配置は完全に対称となっていることがわかる。図5(a)、(b)に集束動作を行った場合と、行なわない場合の蛍光体アノード上での電子ビームパターンを示す。電子源と蛍光体アノードの距離は 2mm でアノード電圧は 1kV である。集束電極に電子引き出し電極より低電圧を印加することにより、著しくビームパターンが小さくなり、集束効果が得られていることがわかる。また、アノード電流の減少は、5.74 μ A から 308nA と、図2に示す積層構造ダブルゲート微小電子源と比較すると、アノード電流の減少量は非常に小さく、またビームの対称性も良い。さらに、Volcano 型ダブルゲート電子源の長所は、エッチバックプロセスにより容易に、集束電極の高さを調節できる点である。そして、その高さにより、集束特性を損なうことなく、アノード電流の減少量を制御できることが、シミュレーションにより明らかにされている。すなわち、集束電極の高さを電子引き出し電極の高さより小さくすることにより、集束特性は保たれたまま、アノード電流の減少量がより小さくなることが期待できる。現在、集束電極の高さを変化させた Volcano 型ダブルゲート電子源を製作中である。

3. 蛍光体

CRT で用いる通常の蛍光体の粒径は 5 μ m 程度であり、我々が目指すナノビジョンディスプレイでは使用できない。また、単純にその粒径を小さくすると、蛍光体に占める表面非発光領域(デッドレイヤー)の割合が発光領域に対して大きくなり発光効率が著しく低下する。粒径蛍光体の代わりに薄膜蛍光体¹⁾を用いるという方法もある。しかし、薄膜蛍光体は蛍光体と ITO(透明電極)の屈折率の違いから薄膜表面で全反射が起こり、蛍光体中の光が有効に外部に取り出せないという問題がある。

我々は、ナノビジョンディスプレイ用の蛍光体、すなわちナノ構造と高効率化を実現するため、従来材料探索が主であった蛍光体に構造による機能性を付加することを考えている。すなわち、光導波路構造や微小共振器構造を持つ蛍光体の開発を行い、形状による発光制御により光の指向性や光閉じ込め、また蛍光体での誘導放射を視野に入れた研究を行っている。たとえば、レーザ蛍光体が発現できれば、光の指向性や干渉を利用した新しい概念のディスプレイが出来る可能性がある。図6(a)(b)に、光導波路構造や微小共振器構造を持つ蛍光体の概念図を示す。(a)は微小構造を光導波路として用い、垂直方向への光取り出し効率を大きくした場合。(b)は微小共振器による発光制御の場合で、左側は球やディスク構造による光が壁面で全反射を繰り返しながら伝播する“ささやきの回廊”(WGM: フィスパリングギャラリーモード)と呼ばれる光閉じ込め、右側は微小構造の上下の壁面を反射鏡として用いた光閉じ込めの場合である。

3.1 GaN ナノピラー²⁾

図7に GaN ナノピラー蛍光体の側面図と上面図の電子顕微鏡(SEM)写真を示す。GaN ナノピラー蛍光体は直径 200~300nm、高さ 500~1000nm、六方晶結晶の典型である六角柱構造をしている。製作はホットウォールエピタキシャル(HWE)を用い、原料は金属 Ga と NH₃ である。図8に GaN ナノピラー結晶の電子線励起発光(CL:カソードルミネッセンス)を示す。電子ビームの加速電圧は 2kV、電流は 60 μ A/cm²である。図には、単結晶薄膜 GaN の CL 特性も示す。図より明らかなように、GaN ナノピラーは単結晶薄膜 GaN よりはるかに強い(約 200 倍)CL を示す。これは、単結晶薄膜 GaN では屈折率の違いによる全反射のため、光が薄膜表面から有効に取り出されないのに対して、ナノピラーが光導波路の役割を果たし、光が効率よく垂直方向に取り出されるためだと考えられる。

3.2 TiO₂:Eu³⁺微小球³⁾

TiO₂はアルコキッド法において真球度の高い、すなわち高いQ値を持つ微小球を作製できる。なお、Eu のドーピングは、TiO₂微小球を硝酸ユーロピウムの水溶液中につけることにより行った。図9にこのような方法で作製した TiO₂:Eu³⁺微小球蛍光体の SEM 写真を示す。真球度の高い TiO₂:Eu³⁺が得られていることがわかる。図10に作製した TiO₂:Eu³⁺微小球の CL スペクトルを示す。図10(a)は TiO₂:Eu³⁺の塊

からの発光で、(b)、(c)、(d)は微小球の直径がそれぞれ、6.2 μm 、8.1 μm 、12.2 μm の1つの微小球からの CL スペクトルを示す。測定は SEM 中で行い、測定の際の電子ビームの加速電圧は 10kV である。(a)に見られる 595nm および 620nm のピークはそれぞれ Eu^{3+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_1$ および $^7\text{F}_2$ への遷移による発光である。(a)には、周期的な微細構造は現れていないが、(b)、(c)、(d)に見られる微小球からの発光スペクトルには、 Eu^{3+} イオンからの発光に重ね合わさるように周期的な微細構造が現れていることがわかる。また、微小球の直径が大きくなるにつれ、微細構造の間隔が狭くなっていることがわかる。これらの周期的な微細構造は、微小球共振器に光が閉じ込められたことにより生じる WGM によるものである。このことは、CL でも微小共振器を反映したモードが得られること、すなわち蛍光体に共振器を導入することにより光を制御できることを示している。

現在、WGM を示す TiO_2 蛍光体は粒径が大きくて、ナノビジョンディスプレイで用いるには問題がある。しかし、蛍光体に共振器を導入することにより光を制御できることは明らかになった。現在、 TiO_2 だけでなく共振器構造(ディスク、ピラーなど)持つ ZnO などの蛍光体材料で構造と発光特性の詳細な関係を測定している。

4. 結論

数百 nm の画素サイズを持つナノビジョンディスプレイを実現するため、静電レンズを組み込んだ電界放出微小電子源と蛍光体の開発を行っている。静電レンズを組み込んだ電界放出微小電子源として Volcano 型ダブルゲート電子源を提案、作製し電子集束特性および集束時のアノード電流の保持に関して、良好な結果を得た。また、 GaN ナノピラー蛍光体や $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体で微小構造により電子ビーム励起であっても構造により光を制御できることを見出し、ナノ構造で光導波路効果や共振器効果で高輝度化を実現できる可能性を見出した。

謝辞

本研究の1部は文部科学省の 21 世紀 COE 補助金と科学研究費補助金により行われた。電子源の共同研究者である産総研の長尾昌善氏、金丸正剛氏、NHK 技研の堺 俊克氏、斎藤信雄氏に感謝いたします。また、日頃、実験の手助けをして頂いている、山下進氏、松原勝見氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) Y. Nakanishi, H. Nakajima, U. Uekura, H. Kominami, M. Kottaisamy, and Y. Hatanaka, J. Electrochem. Soc. **149**, H165 (2002).
- 2) Y. Inoue, T. Hoshino, S. Takeda, K. Ishino, A. Ishida, H. Fujiyasu, H. Kominami, H. Mimura, Y. Nakanishi, and S. Sakakibara, Appl. Phys. Lett. **85**, 2340 (2004).
- 3) M. Tomita, K. Totsuka, H. Ikai, K. Ohara, H. Mimura, H. Watanabe, H. Kume, and T. Matsumoto, Appl. Phys. Lett. **89**, 061126 (2006).

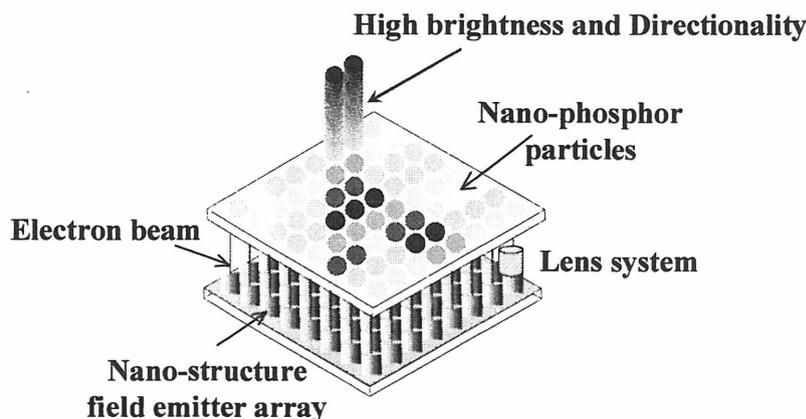


Fig. 1 Concept of an ultra fine FED with a nanopixel

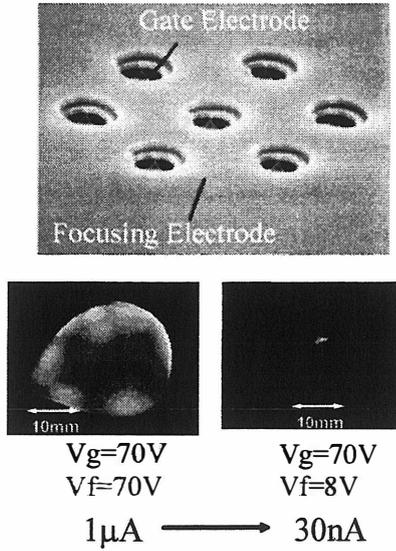


Fig. 2 Beam patterns displayed on a phosphor anode for the layered double-gated field emitter

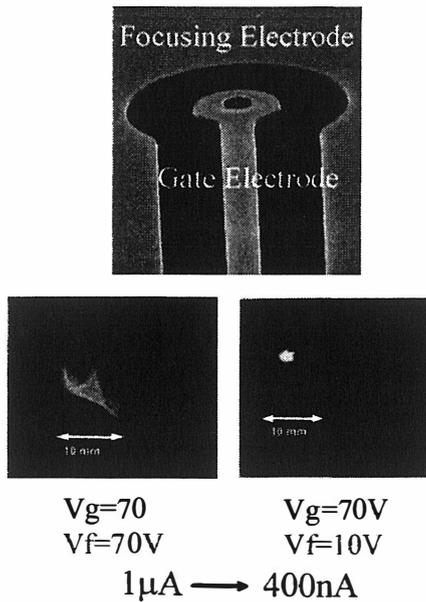


Fig. 3 Beam patterns displayed on a phosphor anode for the in-plane double-gated field emitter

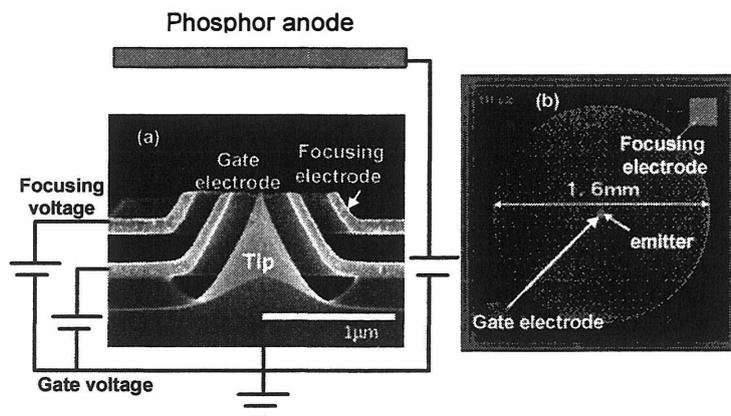


Fig. 4 Vocano-type double-gated field emitter; (a) cross sectional SEM image and (b) top view.

(a) non- focusing (b) focusing

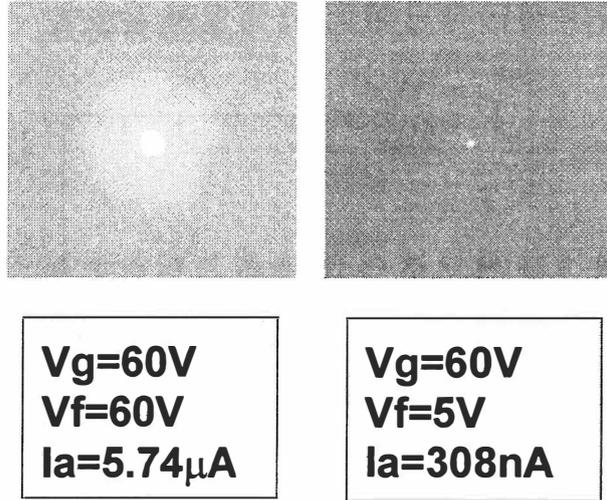


Fig. 5 Beam patterns displayed on a phosphor anode; (a) non-focusing and (b) focusing.

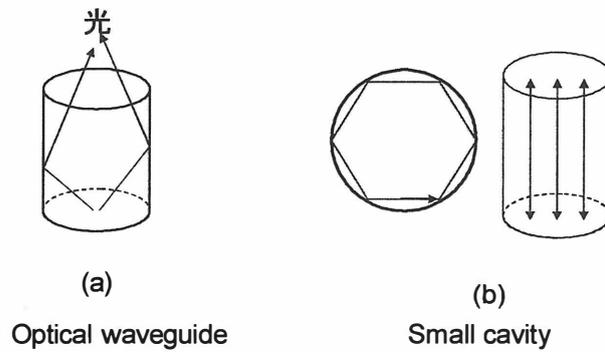


Fig.6 Concept of novel phosphors with an optical waveguide and a small cavity

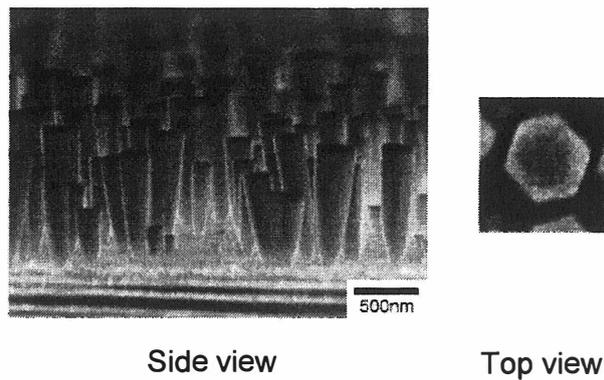


Fig. 7 SEM images of the GaN nanopillars

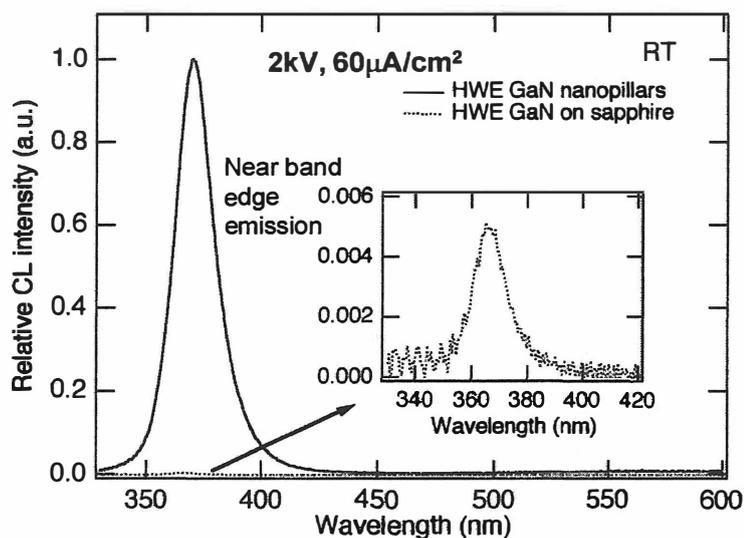
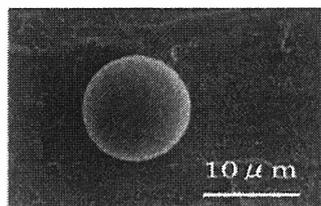


Fig. 8 CL characteristics of the GaN nanopillars



TiO₂:Eu³⁺ microsphere

Fig. 9 SEM image of the TiO₂:Eu³⁺ sphere

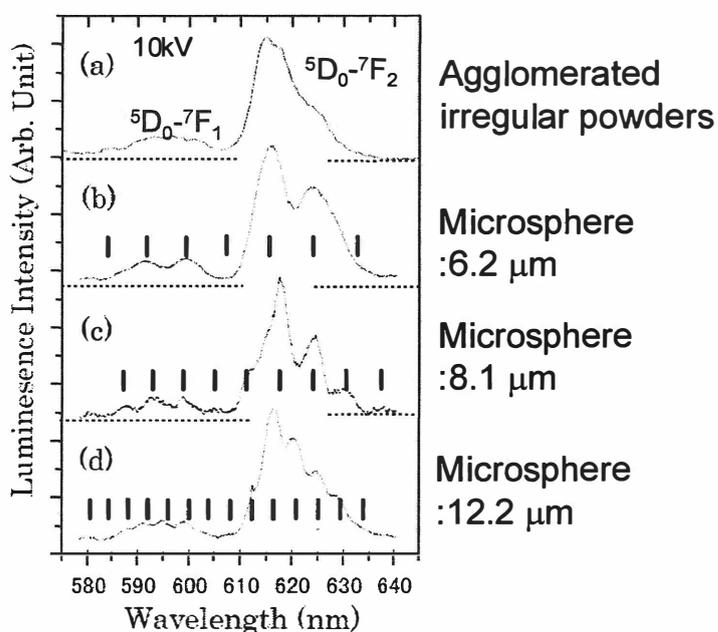


Fig. 10 CL spectra from TiO₂:Eu³⁺ (a) in the form of agglomerated irregular powders; (b), (c), and (d) are from microspheres of $d=6.2$, 8.1 , and 12.2 in diameter, respectively.

フォトンカウンティング X 線イメージング

Photon-counting X-ray imaging

青木徹, 中島拓也, 森井久史, 根尾陽一郎, 三村秀典

Toru Aoki, Takuya Nakashima, Hisashi Morii, Youichiro Neo, Hidenori Mimura,

静岡大学 電子工学研究所

Research Institute of Electronics, Shizuoka University

E-mail: rtaoki@rie.shizuoka.ac.jp

Abstract

現在、医療やセキュリティ等に用いられている X 線 CT では、撮像対象の減弱係数の二次元分布を画像として示している。これは X 線の減弱係数の大小をグレースケールで表現しているため、物質の固有の物質の固有の原子番号を識別することはできない。そこで今回、二色 X 線 CT の手法を応用し白色 X 線源および本研究室で開発した X 線フォトンのエネルギー弁別が可能なフォトンカウンティング型 X 線イメージャを用いて、原子番号識別型 X 線 CT システムの構築および検証を行った。特に今回は交通セキュリティにおいての手荷物検査装置を強く意識した検討を行った。

1. はじめに

9.11 同時多発テロ以降、交通セキュリティの需要は急速に高まっている。そこで、空港等での手荷物検査において現在の X 線透過像に加え X 線 CT を用いての断面像を得たいとの強い要求があり、一部ではすでに利用が始まっている。これは透過像では得ることのできない撮像対象の断面という、内部の空間的情報を得ることができるためである。さらに、撮像対象の形状情報に加えて、物質の原子番号を得ることで、従来の透過像検査よりも機能的な判別能力を持たせることができる。例えば、爆発物の組成と形状を予め検査装置に画像的に学習させておけば、その発見精度は格段に上がると期待できる。これまでの透過 X 線像が減弱量（減弱係数と減弱長の積）のマッピング画像であるのに対し、画像再構成された X 線 CT 像は減弱係数のマッピング像であるため、減弱係数に含まれる電子密度と原子番号を分離できる可能性がある。そこで今回、原子番号情報を得るための CT システムについて研究を行った。

しかし一方で、交通セキュリティに関する荷物検査等に X 線 CT を用いた場合、検査に時間がかかるためスループットの問題が懸念される。通行障害を起こさないために、少なくとも現在の X 線透過像検査装置と同程度の処理が要求される。そこで、X 線 CT 検査のスループットの向上を目指し高速撮像を行う手法として、低ステップ数での画像再構成を行うアルゴリズムの研究も行った。

これは、当然情報量の低下による画質劣化は想定されるが、原子番号情報を加えた画像の形状情報だけに頼らない提案システムの次の応用展開としての研究である。

2. 原子番号識別の原理

2.1. 単色 X 線を用いた原子番号識別

単色 X 線を用いた原子番号識別の手法の原理および分光単色放射光による実験例は取越らからすでに報告されている¹⁾。

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \rho_e [Z^4 F(k_1, Z) + G(k_1, Z)] \\ \mu_2 &= \rho_e [Z^4 F(k_2, Z) + G(k_2, Z)]\end{aligned}\quad (1)$$

式(1)において、 $\mu(k)$ はエネルギー k における減弱係数、 Z は原子番号、 ρ は密度を示し F , G 項はエネルギー、原子番号に依存する係数であり、X 線の減弱の様子を表している。この式(1)において、厳密には F , G は原子番号に依存するため本来解析的に解くことはできないが、近似的に定数と仮定することにより、線減弱係数は近似的に物質の電子密度と原子番号の 2 つを未知とする関数であると考えることができる。従って、最低 2 つのエネルギー k_1 , k_2 の単色 X 線で減弱係数を求めると、連立方程式を解析に解くことができ電子密度と原子番号を求めることができる。原子番号について解けば式(2)の通りとなる。

$$Z^4 = \frac{\mu(k_2)G(k_1, Z) - \mu(k_1)G(k_2, Z)}{\mu(k_1)F(k_2, Z) - \mu(k_2)F(k_1, Z)}\quad (2)$$

ここで、 $k_1 < k_2$ であれば $\mu(k_1) > \mu(k_2)$ と仮定している。 F , G を定数と仮定することで演算誤差が発生することは物理的に明らかであるが、本研究では実用的な応用を目指しており、これらが実用的な誤差範囲内であれば、数値解析的に Z 値の収束を図るのに比べ、遙かに少ない計算量ですみ、よりリアルタイム性を向上させることができるため、本研究では(2)式での原子番号演算を試みた。もちろん、同様に物質の密度を算出することもできる。

取越らの報告による測定方法は、異なる二つのエネルギーの単色 X 線を用い、撮像対象からの透過 X 線を X 線イメージャにより検出する。エネルギーにより固有の変化をみせる物質の減弱係数の変化を捉えることにより常識を用いて原子番号・密度を算出する原理であり、医療

分野での放射線治療のための正確な電子密度分布測定において良好な結果を得ている。しかし、現状で単色 X 線を使用するには SPring-8 や KEK 等の大型加速器を用いなくてはならないため、空港やイベント会場などでの利用が見込まれる汎用機に応用することは困難である。

そこで今回、一般に市販されている小型の白色 X 線源を用いて、受光側でエネルギー弁別することのできる X 線ライン型イメージャを用いて原子番号識別を行う X 線 CT システムを提案した。

2.2 白色 X 線を用いた原子番号識別

一般に販売されているマイクロフォーカス型の白色 X 線源より撮像対象物に X 線を照射し、対象物から透過してくる X 線を透過 X 線としてエネルギー弁別型の X 線イメージャで取得する。白色透過 X 線を受光側で 2 つのエネルギー帯に別けて取得することにより、二色 X 線 CT の原理による原子番号識別を実現しようとするものである。これまでに発表したフォトンカウンティング型 X 線イメージャを用いることにより、X 線管のからの実用的な線量の範囲で透過 X 線から任意のエネルギー帯の入射光子量を検出することができる。これにより一般的な白色 X 線源を用いて、二色 X 線 CT の原理を応用し、撮像対象の原子番号分布を得ることができると考えられる。しかし、X 線源が単色でなく白色であること、また得られるデータも線スペクトル状の単色ではなく、エネルギー幅を持った情報であり、X 線特有の散乱線の発生も線源が白色のため非常に複雑になるなど、放射光の分光単色光を使った場合と比べると、実用機実現のためには致し方ないというものの、単純に二色 X 線 CT 法を適用することができないのは容易に予想される。本研究では、この点に留意しつつ、白色 X 線源を用いた X 線 CT で原子番号識別をすることを試みた。

3. X 線 CT の高速処理

従来、X 線 CT は医療分野での利用が主であった。そのため CT 像には、精密で正確な画質が要求される。もちろん、人体への被曝や患者負担を考えると高速な撮像が求められ、実際に現在は、この高速化のアルゴリズムが盛んに研究され、新型 CT 装置が開発されている。しかし、X 線 CT をセキュリティに応用することを考えた場合、その対象処理数は莫大な数に上り、高精度な画質以上にスループット、少なくとも現状の透過像撮像装置以上の速度が要求される。したがって、全数検査のスクリーニング用途を対象とした本研究開発では、危険物等をあらかじめ予測した上で、ある程度の画質の劣化を許容し、短時間で必要な情報を抽出することが求められる。この際、前述の原子番号識別を組み合わせることで実用的な処理速度を持つシステムを目指している。

そこで、CT 再構成に用いる角度データを減少させること、すなわち低ステップ化により、撮像、および再構成

時間の短縮を検討した。この時に起こる画像劣化を、従来の角度データにより構成した CT 画像と比較しその有効性を検討した。

4. 実験結果および考察

4.1 白色 X 線管による減弱係数識別

4.1.1 測定系

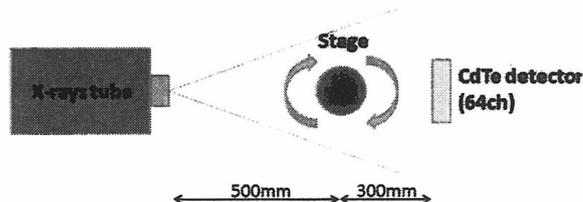


Fig. 1 X 線 CT 測定システム概略図

ファントムの CT 撮像は、Fig. 1 のような測定システムを構築して行った。X 線源には浜松ホトニクス製マイクロフォーカス X 線管、検出器には本研究室で開発した 64ch CdTe ラインセンサを用いた。マイクロフォーカス X 線管は 43° のファンビーム X 線を出射する。X 線管の出力は管電圧 140kV、管電流 60 μ A で測定を行った。また、検出器の素子サイズは 2.0mm \times 0.8mm (X 線吸収方向の厚み 0.5mm) でピッチサイズは 1.0mm、64 素子で 64mm 長である。ステージの回転速度は 4 度/sec で撮像した。エネルギー弁別のエネルギーウィンドウは測定時に設定して最大 5 閾値で撮像し、撮像ステップ数は原子番号識別、低ステップ化の両者それぞれで固定して測定した。なお、低ステップ化の検討では、ステップ送りで測定したサイノグラムデータを角度テーブルを持って間引く形で画像再構成をし、測定毎の経時誤差のないようにして検討した。

ラインセンサで検出された透過 X 線の情報は USB ケーブルを介して PC に送られたあと画像再構成を行った。角度ごとの透過像を表わすサイノグラムデータから CT 像への画像再構成はフィルタ補正逆投影法により行った。

4.1.2 ファントム

ファントムには銀、鉄、チタン、炭素の円柱を用いた。それぞれ柱の直径は ϕ 3.0mm で、直径 10mm の円周上に等間隔に配置し、円柱間は空気である。Fig. 2 に示す断層面を撮像した。

今回検討するシステムの原子番号識別能力が未知であるため、今回は比較的原子番号が分離した元素柱を選択し、一部近接(鉄・チタン)した元素をファントムとして選択した。(銀(Z=47)、鉄(Z=26)、チタン(Z=22)、炭素(Z=6))

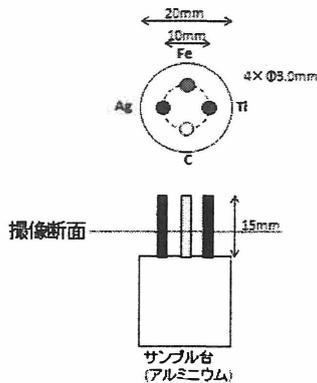


Fig. 2 今回使用したファントム図

4.1.3 CT 値を用いた原子番号算出

既出の式を用いて原子番号識別を行うために、異なる2つのエネルギー帯の減弱係数を求める必要がある。このエネルギーウィンドウの幅および位置は高精度な原子番号識別のために重要な値であるが、今回は使用したX線管およびX線イメージャの能力を考え、まずはじめの段階の検討として、比較的離れた低エネルギー帯 40~60keV および高エネルギー帯 120~140keV の二つのエネルギー帯を選定し、それぞれの減弱係数を求めた。

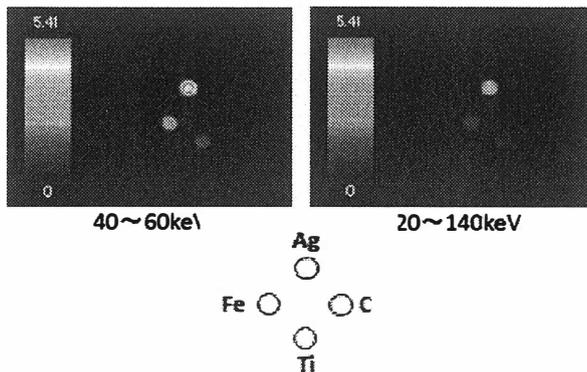
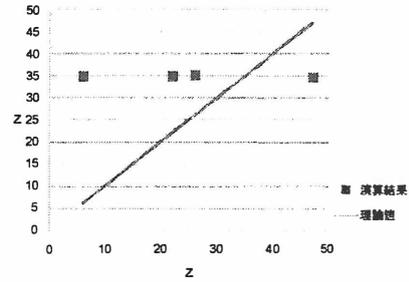


Fig. 3 エネルギー帯ごとの減弱係数マッピング(CT像)

Fig. 3のCT像は各元素柱の減弱係数を示している。この条件での低エネルギー帯、すなわち $50 \pm 10 \text{keV}$ のエネルギー帯ではAgの3mmはほぼ透過せず、これの不透過が原因と考えられるアーチファクトが観察された。一方、高エネルギー帯では高いSN比の再構成像が得られている。今回目標としている手荷物検査では一般的にAg以上の重い金属が3mm以上となる条件はほぼ考えられないが、CTでは回転させた場合に長手方向では減弱長が大きくなる場合が多々あるため、今後エネルギーウィンドウの選択の一つの条件として検討する必要がある。

この2つの画像間のデータを式(2)に基づいて演算することにより原子番号分布を計算した。Fig. 4にこの結果を示すが、理論値、すなわち実際の原子番号と算出原子

番号が等しくなる直線に対して、CT像からの算出点はほとんど変化しない結果となった。



CT値を用いた原子番号算出
Fig. 4 CT 値を用いた原子番号識別

今回は Fig. 3 の再構成画像より数値データとして各元素のCT値を抽出した。この値をX線エネルギーに対する減弱係数(CT値)としてプロットした(Fig. 5右)。減弱係数の理論値と実測値(CT値)を比較すると、理論値に対してCT値の変化量が小さいこと、特に低エネルギー帯側がおおよそ小さく算出されていることが分かる。

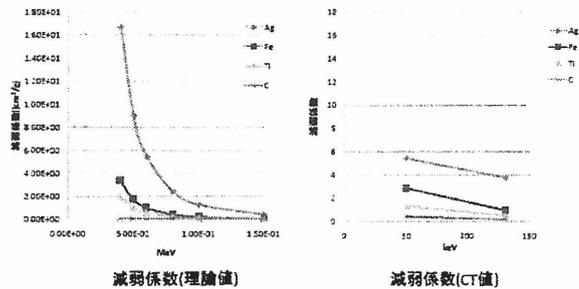
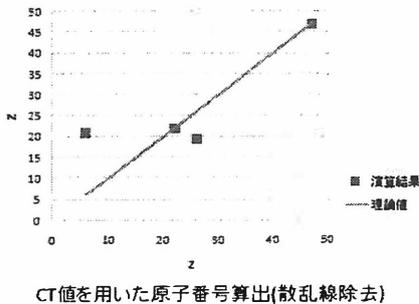


Fig. 5 減弱係数の理論値と実測CT値

減弱係数の理論値により原子番号分布が可能であることはすでに取り越らから報告されている。したがって、現状では測定されるCT値に単色条件と異なる何らかの誤差が含まれていると考えられる。この理由としてはいくつか考えられるが、1)実際に利用しているのが白色線源であり、測定エネルギーウィンドウが20keV+検出器のエネルギー分解能と広い幅を持ち、かつこれらがオーバーラップしていること、2)主エネルギーより低エネルギー側に発生する散乱線が入射し、見かけ上の減弱係数を、特に低エネルギー側で小さくしてしまっていること、3)F, GをZの関数とせずに、固定した定数としてZを算出することに無理があること、などがあげられる。実際には線源が白色であるために単色である場合と違って散乱線などは簡単に計算上で除去することはできず、測定方法から改善する必要がある。

したがって少々強引ではあるが、F, Gを求めるための減弱係数の理論値を本来の理論値でなく、本システムで実測したデータを理論値として用いて算出した場合の結果をFig. 6に示す。これによれば、本システムに含まれる影響をほぼ含んだ形で計算されることになる。また、

測定された散乱線スペクトルを用いて、簡易的に散乱線成分を計算上で減算したデータを用いた。



CT値を用いた原子番号算出(散乱線除去)
Fig. 6 減弱係数の理論値と実測CT値

今回は、減弱係数曲線を求めるために Ag と Ti を用いたため、ここから大きく離れる C は理論値から外れたが、他の元素は比較的良好に原子番号識別ができています。今後は、広い範囲において減弱係数曲線を測定したデータベースを作成して精度向上を図る一方で、F、G の算出を Z の関数として求め、これを用いて Z を収束させる方法で検討も行いたい。ただし、実用的に用いることの演算速度を得ることができるかに重点を置いて検討したい。

4.2 低ステップデータでの X 線 CT 像

撮像および CT 画像再構成時間の短縮化を狙い、撮像ステップ数を減少させた低ステップ角度データの場合での CT 再構成画像の変化を観察した。撮像は原子番号識別と同様のファントムを用いた。低ステップ化の検討に関しては、前述の通り、撮像毎の実験上の経時的変化(イメージャの安定性、測定環境等の変化)を排除した純粋な検討を行うために、450 ステップのサイノグラムデータを撮像し、それを間引くことで任意のステップ数のサイノグラムとした上で画像再構成をすることにより行った。あらかじめ撮像したデータはステップ撮像であるため、今回用いた方法は、撮像時から低ステップにした場合と完全に同じデータを得ているといえる。

X 線 CT の利用を交通セキュリティに限って考えた場合、処理スピード、すなわちスループットは非常に高いファクターとなる。交通障害を増加させれば社会的に混乱を生じさせるだけでなく、経済的にも問題が大きいことは交通の専門家から指摘されており、できるかぎり負担のない検査を必要とするためである。この目的に特化した場合、危険物をマーキング抽出できればよい、あるいは開封対象を抽出できればよい、という条件が得られる。形状のみに頼っている現在の検査手段では高解像度の画像による高精度な画像が不可欠であるが、原子番号識別および密度識別による物質の識別が可能な本システムでは、原子番号・密度情報をあわせることで画質の劣化に対し大幅な許容ができる。本研究では本質的に排他的となる画質と処理スピードのクロスポイントを明らかにするために低ステップでの画像について検討を行った。

例えば空港での手荷物検査などに利用を限定した場合、撮像対象内に爆発物や銃刀の有無を確認することができればよく、必要に応じてスループットと画質のクロスポイントが変わってくる。極論でいえば、交通機械運行に支障のない大きさの危険物体を見逃したとしても許される場合もあり、また、開封して目視による検査が必要な手荷物だけを、X 線 CT 検査により抽出できるだけの解像度があればよい場合もある。ただ、これは対象がどういいうセキュリティを求めるかにより異なるため、目的を選ばない汎用機の場合は十分注意しなければならない。例えばこのまま低被爆・低患者負担を目的とした医療分野へ応用することはできない。本研究では、繰り返すが交通セキュリティでの危険物、すなわち爆薬と銃器に限定して考えている。

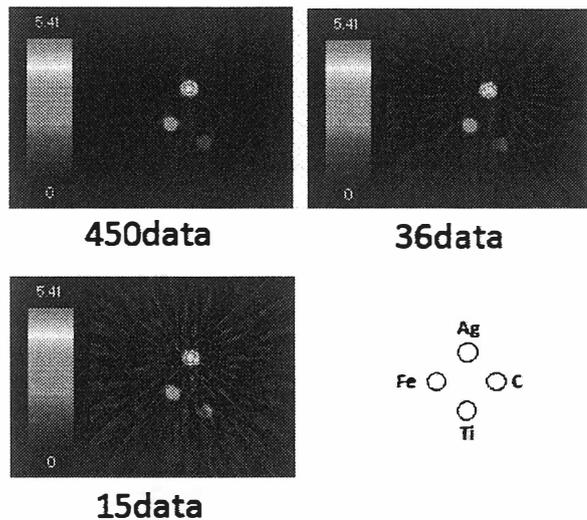


Fig. 7 角度データ数による CT 像の変化

これらを考慮した上で、角度データを減少させた場合の CT 像を観察した(Fig. 7)。代表例としてするデータを用いた 450 ステップ、(Fig. 7, 450data)、10°ごとに1回撮影の 36 ステップ(Fig. 7, 36data)、24°ごとに1回撮影の 15 ステップ CT 像(Fig. 7, 15data)を示した。

これらの画質評価は、画質の劣化の仕方考えたとき、従来から一般的に用いられている CT 画像の評価指標をそのまま適用するのは難しい。基本的にアーチファクト上のノイズの発生と形状データの欠落が低ステップ化で生じるためである。しかし今回使用したファントムのように単純な形状をしている場合は、角度データが従来の 1/10 以下になった場合でも、他の元素柱との差異は確認できることが分かる。比較的大きなサイズの物体のみを抽出すればよいと仮定すれば前述の原子番号識別の精度が向上すれば 15 ステップのデータでも認識可能であると考えられる。また、一方で、複雑な形状をした物体の場合の例を Fig. 8 に示すが、低ステップ画像においてもかなり物体を正確に認識できている。これからも低ステ

ップ化はシステム全体の高速化において十分検討に値するといえる。これにより X 線 CT を従来の X 線透過像撮像と同程度に高速化ができると予測される。

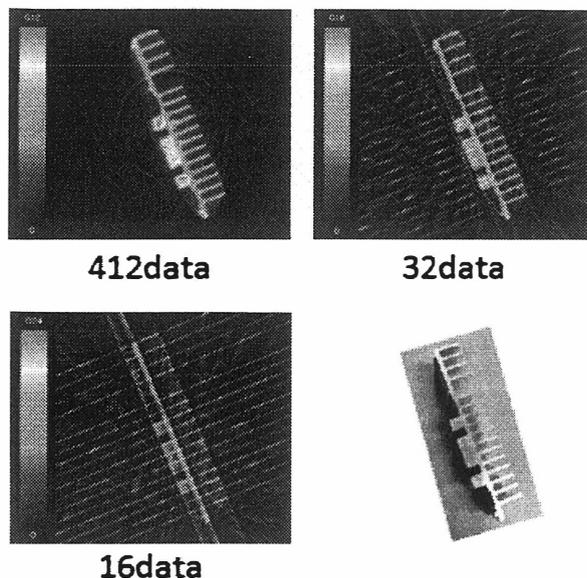


Fig 8 放熱器の CT 像のステップ数による変化

5. まとめ

交通セキュリティにおける手荷物検査を主眼とした原子番号識別型 X 線 CT システムの提案および開発を行った。ここでは物質の原子番号および密度情報を加えることにより、画質劣化が免れない低ステップ化による高速処理についても実用的な観点から検討を行った。

原子番号識別は、使用する白色 X 線源が有する散乱線の影響のために現時点ですべての物理現象を解明した状態での実現は困難であった。しかし実測データに基づく、すなわち機器の環境情報までも含めた形のデータをリファレンスにすることにより識別が可能であるとの結論を得た。一方で、二色 X 線法による原理確認はすでに行われているため、本システムにおいても原理に基づく形での原子番号識別も継続してすすめたいが、分析用途の単なる材質識別のみであれば他にも方法が考えられるため、実際の利用場面を想定した性能を考えた研究開発を進めたい。

また、高スループットを狙った低ステップデータによる CT 画像再構成で、低ステップにおいても比較的良好に画像識別できる結果を得た。ただし、これは原子番号・密度情報が得られるとの前提ですすすめているものであり、前述の原子番号識別の精度を向上させることが重要である。今後、上述のシステムそのものの性能向上に加え、危険物体の情報を知識導入することで、判別閾値の設定をはじめセキュリティのための検査精度向上のためのシステムを構築したい。

参考文献

- [1] Y. Ohno, M. Torikoshi, T. Tsunoo, K. Hyodo, Nucl. Instr. and Meth. A 548 (2005) 72-77
- [2] 青木 徹, 森井久史, 大橋剛介, 富田康弘, 畑中義式, 第 12 回 画像センシングシンポジウム予稿集, pp.614-617, Yokohama, Jun., 2006

白色LED用新規緑色蛍光体の合成と結晶構造および発光特性

(株)三菱化学科学技術研究センター ○上田恭太, 下岡智, 三上昌義, 伊村宏之, 木島直人

Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.

OK. Uheda, S. Shimooka, M. Mikami, H. Iumra, N. Kijima

近年、白色照明や液晶ディスプレイのバックライト等の様々なニーズに応えるため、白色LED用蛍光体開発、特にLEDから発する青色/近紫外励起光にあった新しい蛍光体材料の探索が盛んである。この探索では、これまでの酸化物、硫化物、酸硫化物だけに留まらず、窒化物・酸窒化物の多元系化合物が盛んに試されている。この探索を進めていく上で問題となるのは、合成試料中に新物質が含まれていてもその結晶学的データが無いために相同定ができず、新物質の単相だけを合成することが難しいことにある。そして、単相が得られないために結晶構造決定が難しく、その結果、その結晶学的データが得られないといったジレンマに陥ってきた。

これら窒化物・酸窒化物の多元系化合物は高融点を示すことが多く、溶融させて単結晶を得ることが難しく、結晶構造決定はもっぱら粉末X線回折法を用いることとなる。ただし、測定される粉末X線回折データは回折強度(I_{obs})と 2θ の二次元データのみとなり、このとき、結晶構造における三次元データの情報が幾つか抜けししまう。よって、この二次元データから結晶構造を再び構築させる際に困難を極める。その困難を固体化学・結晶化学知識を総動員し、実験的・理論的手法による解析の末、初めて構造決定が可能となる。

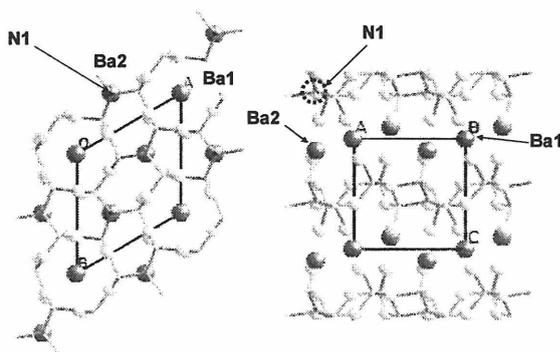


図1 Ba₃Si₆O₁₂N₂の結晶構造

我々は新規緑色蛍光体組成が既知のM₃Si₆O₉N₄(M=Ba, Eu)に近いことに着目し、透過型電子顕微鏡によって空間群をはじめとする結晶構造・組成の可能性を絞った。この結果を踏まえて、新物質のX線回折データを直接法で解析することにより、結晶構造モデルを推定した。次に、第一原理計算を用いてこの結晶構造モデルを最適化することにより、結晶構造の全エネルギーを極小化する原子配置

を見出し、反転対称性を見出した。こうして得られた結晶構造を初期パラメータとして、X線・中性子線回折におけるリートベルト解析を実施することにより、新規緑色蛍光体の結晶構造を最終決定した(図1)。以下に添付したプロシーディング^{*})において、我々が初めて見出した新規緑色蛍光体、Ba₃Si₆O₁₂N₂:Eu²⁺の合成方法、結晶構造、及び発光特性を、次いで、Ba₃Si₆O₉N₄:Eu²⁺との比較から新規緑色蛍光体が白色LED用途として期待できる発光強度を示す点について結晶構造・電子構造の観点から解釈を試みた。(*: Proceedings of The International Display Workshops (IDW'07) Volume 2 (Dec. 6, 2007), pp899-902))

Synthesis and Characterization of New Green Phosphor for White LED

K. Uheda, S. Shimooka, M. Mikami, H. Imura and N. Kijima

Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.
1000 Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama 227-8502, Japan

ABSTRACT

A new host material doped with rare-earth element, $(\text{Ba},\text{Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$, was synthesized under a reducing atmosphere. The crystal structure of the host lattice belonging to space group $P\bar{3}$ was successfully determined by a new protocol combining X-ray powder diffraction analysis with first-principles calculation. It has been clarified that the compound has potential as an efficient green phosphor with high color purity for white LED, owing to its much smaller thermal quenching than $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Eu})_2\text{SiO}_4$.

1. INTRODUCTION

In the white LED market where the share of $(\text{Y},\text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ is in majority for general lighting use, the share of green and red phosphors have been gradually increasing owing to the capability of a larger area of color reproduction for LCD backlight in cell phone and flat panel display. Typical candidates are, for example, $(\text{M},\text{Eu})_2\text{SiO}_4$ ¹ and $(\text{Ca},\text{Eu})\text{AlSiN}_3$ ² for green and red phosphor, respectively (M: alkaline-earth element).

Still, the strong thermal quenching of luminescence in $(\text{M},\text{Eu})_2\text{SiO}_4$ ¹ motivates us to explore new multinary green phosphors such as M-Si-O-N composition. As such chemical combination, $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ³ and $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ ⁴ have been well-known, but it has not been reported that the both compounds with rare-earth dopant work as efficient green phosphors for such purpose.

In the present work, we have successfully synthesized the new green phosphor, $(\text{Ba},\text{Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ ⁵. We have also identified the crystal structure of the host material by the new protocol combining X-ray powder diffraction analysis and first-principles study as described below. Although the new compound $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ looks similar with $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ from the viewpoint of crystal structure and chemical formula, we have noticed that $(\text{Ba},\text{Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ exhibits blue-green luminescence only at low temperatures (i.e. little luminescence at room temperature), whereas $(\text{Ba},\text{Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ exhibits green luminescence with thermal quenching smaller than that of $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Eu})_2\text{SiO}_4$.

In this report, the crystal structure and some

optical properties of the new green phosphor are described. The interpretation of the origin of the different properties between $(\text{Ba},\text{Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ and $(\text{Ba},\text{Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ are briefly described; the details will be given elsewhere⁶.

2. Experimental procedure

2.1 Synthesis

All starting materials, BaCO_3 (Hakushin Chemical Laboratory Co., Ltd., 98%), SiO_2 (Tatsumori Co., Ltd., 99.999%), Si_3N_4 (Ube Industries Ltd., SN-E10) and Eu_2O_3 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., 99.99%), were used without further purification. BaCO_3 , SiO_2 , and Eu_2O_3 were weighted to be the molar ratio corresponding to nominal composition of $(\text{Ba}_{1-x},\text{Eu}_x)_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ or $(\text{Ba}_{1-x},\text{Eu}_x)_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ ($x=0$ or 0.06) and mixed in an alumina mortar. The mixed powder in an alumina crucible, which was left in a muffle furnace, was fired at temperatures ranging from 1000 to 1600 °C for 0.5 ~24 h in a stream of reducing mixture gas of $\text{H}_2\text{-N}_2$. Each powder was ground in an alumina mortar again and then washed in a weak acid, thoroughly. Finally, all of the powders were dried at 120 °C for 3h.

2.2 Structure determination

The powder of non-doped $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ was further pulverized in an alumina mortar and then dispersed in ethanol. The suspension was pipetted onto microslide and air-dried at room temperature. The particles were observed by a transmission electron microscope, TEM. (FEI COMPANYTM, Tecnai G² F20) with a built-in MultiScan CCD camera (Gatan Inc., GIF2001) at an accelerating voltage of 200kV. After detecting the presence of Ba and N in a particle by an energy dispersive X-ray (EDX) analysis system (Gatan, GIF2001), the electron diffraction patterns were taken at the camera constant (λL) of 2.44 nm mm by an Imaging plate (IP) installed on the microscope and obtained by an IP reader with a pixel size of 17.5 μm (DITABIS AG, micron). Indexing was carried out from the diffraction data by using software (Gatan, DigitalMicrograph).

The lattice constants were refined from the x-ray powder diffraction (XRPD) using $\text{Cu K}\alpha_1$ radiation under 45 kV and 40 mA (PANalytical, X'Pert MPD).

The crystal structure was initially guessed by the program EXPO⁷, and the model was optimized by first-principles band structure calculation (The ABINIT code)⁸. The structure was successively refined by the Rietveld method using RIETAN-2000 program⁹.

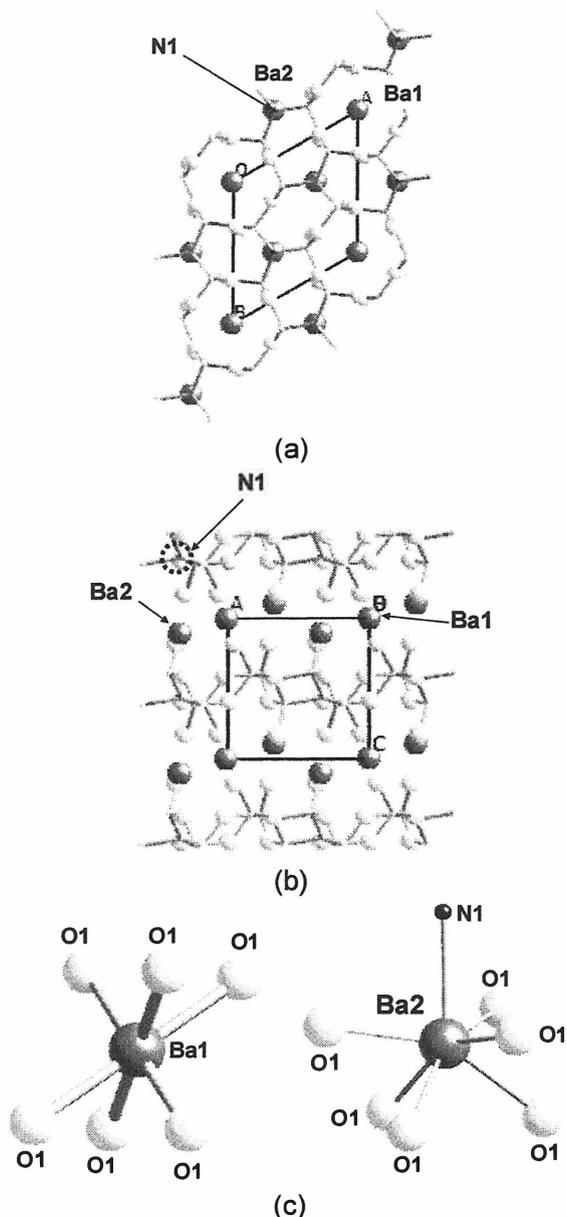


Fig. 1 Projections of the unit cell of $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ viewed along the c axis (a) and b axis (b), and two coordination environments around Ba^{2+} ion (c).

Ba: ●, Si: *, O: ○ and N: ●

2.3 Characterization

Excitation and Emission spectra of $(\text{Ba},\text{Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ and $(\text{Ba},\text{Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ phosphors were measured at temperatures up to 300 K using a fluorescence spectrophotometer (F-4500, Hitachi) with a xenon lamp (150 W, Hamamatsu Photonics

K.K.) and a cryostat. Under the irradiation at 455 nm corresponding to the wavelength emitted from a current blue LED chip, both emission peak intensities of $(\text{Ba},\text{Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ and $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Eu})_2\text{SiO}_4$ were also measured at temperatures of 20 to 150°C by a measuring system including a multi channel photo detector (Otsuka Electronics Co., Ltd., MCPD-7000) as a spectrophotometer, a luminance colorimeter (Topcon Co., Ltd., BM5A) as a luminance meter, a stage with both peltier cooler and resistance heater, a xenon lamp (150 W, Hamamatsu Photonics K.K.) as a light source and so on.

Using BaSO_4 powder (Kanto Chemical Co., Ltd., 95%) as a white reference, diffuse reflectance spectra of both non-doped samples, $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ and $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$, were measured at room temperature by a spectrophotometer (U-3310, Hitachi) equipped with an integrating sphere of 60-mm inner diameter with a sprayed BaSO_4 coating.

Absorption, internal and external quantum efficiencies at 455 nm of the excitation wavelength were measured by the system integrating the MCPD-7000 spectrofluorometer with an integrated sphere.

3. Results and Discussion

3.1 Crystal structure of $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$

After analysis of electron diffraction spot patterns of $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ following the extinction rule, candidates for crystal symmetry, $P3$, $P\bar{3}$, etc., were first narrowed in number, and lattice constants were also computed approximately at $a=7.48(1)$ and $c=6.47(1)$. The chemical composition based on a mixture ratio of starting materials, was confirmed by the crystal symmetry, $P3$. The number of formula units in the unit cell was estimated at $Z=1$ by the experimental density ($=4.13 \text{ g/cm}^3$) of $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ powder with a pycnometer.

By using the lattice constants further refined from XRPD and $P3$, EXPO was performed to propose an initial model of the crystal structure of $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$. This model was optimized by the first-principles band structure calculation based on density functional theory. The optimized model revealed the crystal structure had inversion symmetry, which could not be detected only by x-ray diffraction analysis. As a result, $P3$ had to be replaced with $P\bar{3}$. Finally, all of the crystallographic parameters were refined with X-ray diffraction data using RIETAN-2000. The crystallographic data are summarized in table 1.

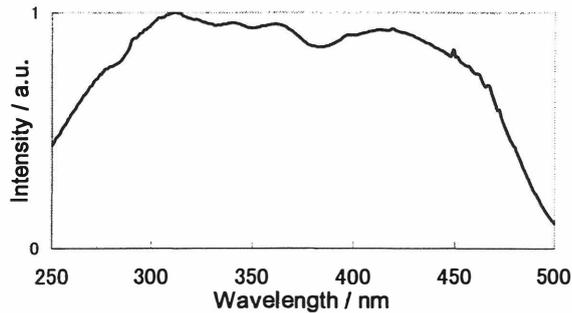
Table 1 Crystallographic data of $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$.

| | | | |
|------------------------|----------------------|---------------|-----------|
| System | Trigonal | | |
| Space group, No | $P\bar{3}$ (No. 147) | | |
| Lattice parameters / Å | $a=7.5046(8)$ | $c=6.4703(5)$ | |
| Atomic coordinates | | | |
| Label | x | y | z |
| Ba1 | 0 | 0 | 0 |
| Ba2 | 1/3 | 2/3 | 0.1039(2) |
| Si1 | 0.2366(6) | 0.8310(6) | 0.6212(8) |
| N1 | 1/3 | 2/3 | 0.568(3) |
| O1 | 0.356(2) | 0.295(2) | 0.173(1) |
| O2 | 0.000(1) | 0.681(1) | 0.589(2) |

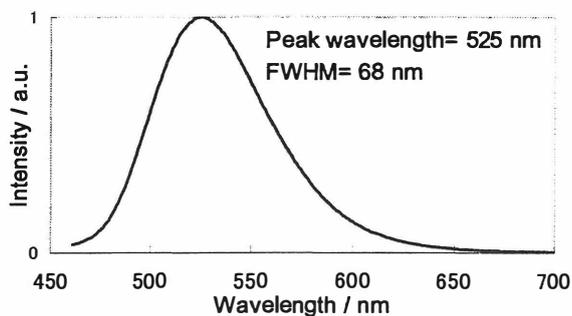
Fig. 1 (a) shows a projection along c of the hexagonal unit cell of $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ showing fused rings. The fused rings-sheet, ${}^2_{\infty}[(\text{Si}_6^{[4]} \text{O}_6^{[2]} \text{N}_2^{[3]})\text{O}_6^{[1]}]^{6-}$ is composed of 8-membered Si-(O,N) and 12-membered Si-O rings. The topology of the sheet looks similar with that of Be_2SiO_4 (phenacite)¹⁰.

The compound is built up of corner sharing SiO_3N tetrahedra forming corrugated layers between which the Ba^{2+} ions are located.

As shown in Fig. 1 (c), Ba atoms occupy two different sites; one is trigonal anti-prism (distorted octahedron) with six oxygen atoms and the other is the anti-prism further capped with a nitrogen atom.



(a)



(b)

Fig. 3 Excitation (a) and emission (b) spectra of the new green phosphor, $(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$.

3.2 Excitation and Emission spectra

Fig. 3 shows the excitation (a) and emission (b) spectra of $(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ at room temperature. As shown in Fig. 3 (a), the broad excitation bands are observed in wavelengths ranging from 250 to 500 nm, which are assigned to the allowed transition from $4f^7$ ground state to $5d$ state of Eu^{2+} because the host lattice absorption band is observed below 300 nm in the diffuse reflectance spectrum of non-doped $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ ⁶. On the other hand, the broad green emission spectrum with the full-width at half-amplitude (FWHA) of 68 nm is observed at 525 nm due to the $5d \rightarrow 4f$ transition of Eu^{2+} . The broad excitation band originates from the superposition of Eu-O and Eu-N crystal field splitting¹⁰.

As shown in Fig. 3, $(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ has the efficient and intense green emission at room temperature under the irradiation at 400 or 455 nm corresponding to the emission wavelength from a near UV or blue InGaN chip. The phosphor will be suitable for LED backlight in LCD owing to exhibiting the higher green color purity with the CIE color coordinates (x,y) of 0.274 and 0.644 which is similar to those of $(\text{Ba,Sr,Eu})_2\text{SiO}_4$,

3.3 Quantum efficiency

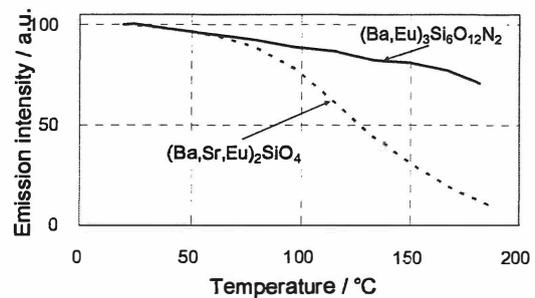
Table 2 represents the absorption, internal, and external efficiencies of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ in order to compare to those efficiencies of the standard yellow phosphor, $(\text{Y,Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG, P46-Y3¹¹) under the blue light at 455 nm.

Table 2 Absorption, internal, and external efficiencies of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ and $(\text{Y,Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG, P46-Y3) at 455 nm.

| | Absorption efficiency | Internal efficiency | External efficiency |
|--|-----------------------|---------------------|---------------------|
| $(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ | 0.77 | 0.82 | 0.64 |
| YAG (P46-Y3) | 0.68 | 0.88 | 0.60 |

3.4 Thermal Quenching

As shown in Fig.4, the green phosphor has much

**Fig. 4** Dependence of emission intensity for $(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ and $(\text{Ba,Sr,Eu})_2\text{SiO}_4$ on temperatures ranging from room temperature to 150°C.

smaller thermal quenching than $(\text{Ba,Sr,Eu})_2\text{SiO}_4$. Therefore, this green phosphor appears excellent for white LED.

As shown in Fig. 5 (a), the peak position and intensity of the emission spectrum of $(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ at 4 K was shifted to little shorter wavelength and slightly decreased up to 300K, respectively, while decreasing blue-green emission intensity of $(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ was only observed at temperatures from 4 to 300K. The blue shift of the luminescence of 525 nm ($(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$) to 480 nm ($(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$) originated from the weak crystal splitting due to the Ba(Eu)-N bond length in $(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ (about 3.2 Å) longer than that in $(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ (about 3.0 Å). Fig. 5 (b) showed clearly that blue-green emission from $(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ is not observed at room temperature. The thermal quenching of the

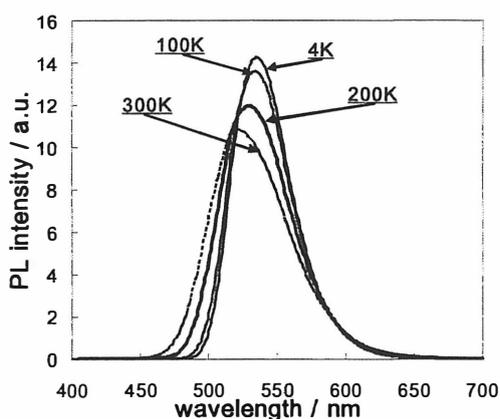
luminescence can be ascribed to the thermal ionization of the 5d electron of Eu^{2+} to the conduction band, because we did not see large difference in Stokes shift. From the viewpoint that the band gap and the weak crystal field splitting in $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ is smaller than those in $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ respectively, the energy gap between 5d levels of Eu^{2+} and conduction bands appears effectively smaller than that of $(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$. The detailed analysis will be published elsewhere⁶.

4. REFERENCES

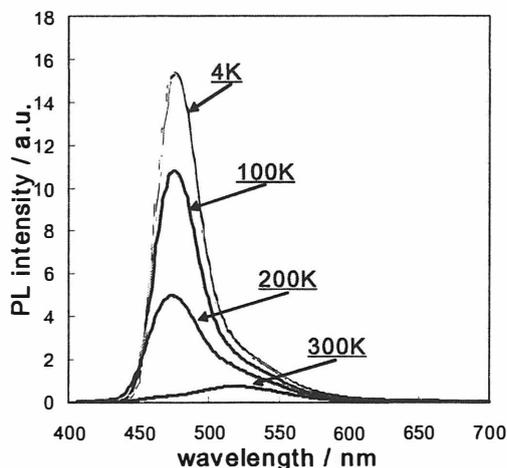
- [1] T. L. Barry, J. Electrochem. Soc., **115**, 1181 (1968).
- [2] K. Uheda *et al.*, Electrochem. Solid State Lett., **9**, H22 (2006).
- [3] R. Müller-Mach *et al.*, phys. stat. sol. (a), **202**, 1727 (2005).
- [4] F. Stadler and W. Schnick, Z. Anorg. Allg. Chem., **632**, 949 (2006).
- [5] S. Shimooka, K. Uheda, M. Mikami, N. Kijima, H. Imura, and K. Horibe, PCT WO 2007/088966.
- [6] M. Mikami, K. Uheda, S. Shimooka, H. Imura, and N. Kijima (in preparation).
- [7] A. Altomare *et al.*, J. Appl. Cryst., **32**, 339 (1999).
- [8] The ABINIT code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors (URL <http://www.abinit.org>). X. Gonze *et al.*, Comput. Mater. Sci., **25**, 478 (2002).
- [9] F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, **321-324**, 198 (2000).
- [10] B. E. Douglas and S.-M. Ho, Structure and Chemistry of Crystalline Solids, Springer (2006).
- [11] M. Yoshino *et al.*, Extended Abstract of the International Symposium on The Light for the 21 st Century, March 7-8, 2002, Tokyo, p.66.

Acknowledgments

The authors wish to thank Dr. M. Takashima for measurement and analysis of electron diffraction data of $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$, and Dr. Y. Sasaki for measurement of excitation and emission spectra of $(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ and $(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ at temperatures from 4 to 300K.



(a)



(b)

Fig. 5 Emission spectra of $(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ (a) and $(\text{Ba,Eu})_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ (b), which were excited at 310 and 340 nm respectively, for various temperatures.

Cu(In, Ga)S₂ 結晶の光学的評価 Optical Properties of Cu(In, Ga)S₂ Crystals

長岡工業高等専門学校¹⁾, 新潟大学工学部²⁾
山崎誠¹⁾, 大石耕一郎¹⁾, 海老名潔¹⁾, 神保和夫¹⁾, 片桐裕則¹⁾,
小林敏志²⁾, 坪井望²⁾

M. Yamazaki¹⁾, K. Oishi¹⁾, K. Ebina¹⁾, K. Jimbo¹⁾, H. Katagiri¹⁾, S. Kobayashi²⁾, N. Tsuboi²⁾
Nagaoka National Coll. Technol.¹⁾, Fac. of Eng., Niigata Univ.²⁾

Abstract Cu(In, Ga)S₂ crystals have been grown from the melt using constituent elementary substance as source. Optical properties of the crystals have been studied by means of photo-acoustic spectroscopy and photo-luminescence measurements. Band gap energies, estimated from the photo-acoustic spectra, showed continuous change corresponding to the composition. Two broad emissions were observed.

1. はじめに

一般に普及して Si の太陽電池の理論エネルギー変換効率は約 28% (AM 1.5) と見積もられ、現在研究室レベルでは約 24%まで実現されているが、さらに高効率化を達成するにはタンダム構造を実現する必要がある。2セル・タンダム構造で Si をボトムセルとして考えた場合、理論変換効率 30%以上となるトップセルのバンドギャップは約 1.6~2.0 eV と報告されている¹⁾。我々は、トップセルの材料として CuInS₂(E_g=約 1.5eV)と CuGaS₂(E_g=約 2.5eV)の混晶である Cu(In,Ga)S₂を検討している^{2,3)}。本研究では、Cu(In, Ga)S₂の基礎物性を調べるため、熔融法によりバルク結晶を作製し、組成分析(EDS), X線回折(XRD)で構造解析をし、光学的特性を光音響分光法(PAS)とフォトルミネッセンス(PL)で評価した。

2. 試料

Cu(5N), In(5N), Ga(6N), S(6N)を 3×10³ [Pa]以下で石英パンプル内に真空封入し、1,150°Cで熔融した。In と Ga の充填比率を変えて、組成の異なる資料を作製した。得られた試料の外観は、CuGaS₂については、orange と dark blue の部分の二相に分離していたが、その他の試料は、ほぼ一様であった。EDS の測定結果では、組成比は充填比率にほぼ対応していたが、Ga-rich 側(x>=0.5)試料では、硫黄が少なくなる傾向があった。XRD の測定結果は、全ての試料において正方晶系のカルコパイライト構造特有の 101 回折ピークが観測された。格子定数は組成 x に対してほぼ比例して変化し、Vegard 則に従った結果となった。

3. 光学的評価と考察

光音響分光法でバンド端付近の吸収特性を評価した。図 1 に各試料の光音響スペクトルを示す。図のスペクトルは、CuIn_xGa_{1-x}S₂として EDS から求めた x の値が左から 0.000, 0.093, 0.190, 0.287, 0.375, 0.503, 0.797, 0.888, 0.772, 0.896, 1.00 の試料で測定された結果である。図 2 に各試料の光音響スペクトルから見積もったバンドギャップエネルギーの組

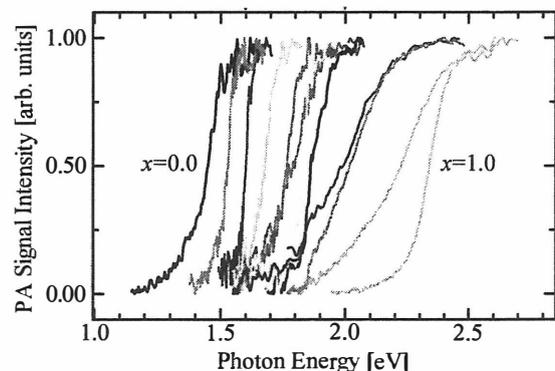


Fig.1 Photo-acoustic spectra of CuIn_{1-x}Ga_xS₂ crystals with different compositions.

成依存性を示す。図中の実線は報告されている文献値^{4,5)}である。組成 x にほぼ比例してバンドギャップエネルギーが変化していることがわかる。図1の光音響スペクトルから、 $0.5 < x < 1.0$ の試料ではバンド端の吸収の裾野がなだらかになっており、バンドギャップエネルギーの揺らぎなど結晶性の問題が推察される。

Ar⁺レーザー 488nm で励起した $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ($x=0.0, 0.5, 0.7, 1$) の試料の低温における発光スペクトルを図3に示す。 $x=1$ (CuGaS_2) の試料において、2.24 eV にピークをもつ強い発光と 1.65 eV 付近に最大値をもつブロードな発光が観測された。組成 x が小さくなるにしたがって E_g の減少にともなってスペクトル全体が低エネルギー側に移動している。組成 $x=0$ の CuInS_2 では 1.42 eV 付近にピークをもつ発光みられ、これは報告されている DP 発光⁶⁾と思われる。また、他の試料と同様に低エネルギー側にブロード発光が観測されている。

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ($x=0.5, 0.7, 1$) の発光スペクトルの温度依存性を図4に示す。 $x=1$ の試料で見ると、高温になるにしたがって 2.24 eV の発光は弱くなり二つに発光が見られる。1.65 eV 付近のブロードな発光はより高温まで持続している。

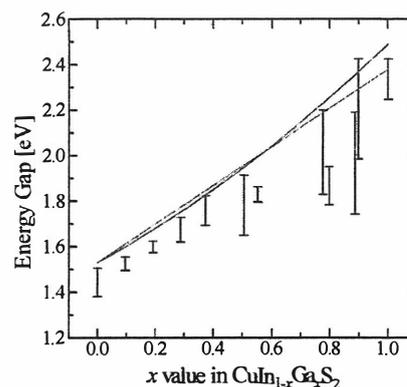


Fig.2 Dependence of band gap energies on x estimated from photo-acoustic spectra.

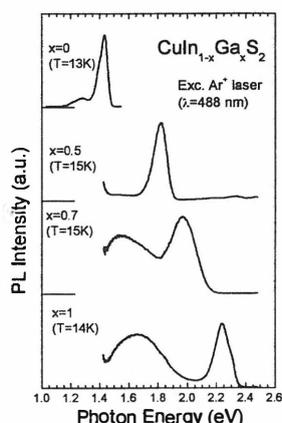


Fig. 3 PL spectra at 13-15K.

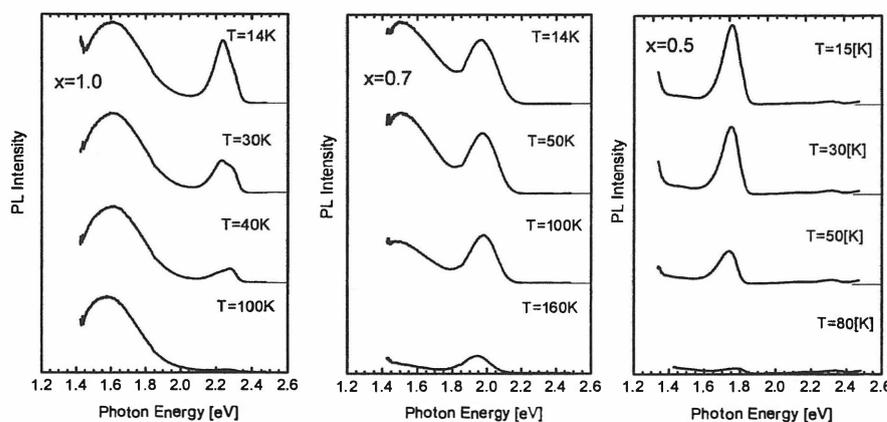


Fig. 4 Temperature dependence of PL spectra.

4. まとめ

溶融法を用いて組成の異なる $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ 結晶を成長し、組成分析、構造解析、光学的評価を行った。得られた結晶は正方晶のカルコパイライと構造であることを確認した。光音響分光法により、バンドギャップエネルギーを評価し、組成に対応して連続的に変わっていることを確認した。フォトルミネッセンススペクトルを測定し、発光 DA 発光と思われるピークと結晶欠陥に関係すると思われるブロードな発光の2つを観測した。

参考文献

- 1) M.E.Nell, A.M.Barnett: IEEE Trans. Electron Devices, **ED-34** (1987) 257-266.
- 2) 米田和弘, 大石耕一郎, 山崎誠, 他: 応用物理学会多元系機能材料研究会 平成18年度 成果報告集 P11 (平成19年3月) 69-72.
- 3) K. Oishi, K. Yoneda, M. Yamazaki et al.: Thin Solid Films **515** (2007) 6265-6268.
- 4) T. Miyauchi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **12**(1973) 606-607.
- 5) T. Kato et al.: J. Cryst. Growth **275** (2005) e531-e536.
- 6) N.Satoh, K.Abe, K.Wakita, K.Mochizuki: phys. Stat. sol. (c) **3** (2006) 2630-2634.

TlInSe₂の角度分解光電子分光：バンド構造の温度変化

Angle-resolved photoemission spectroscopy of TlInSe₂ :
Temperature dependence of band structure

大阪府大院 工¹, 千葉工大 工², 広大放射光³, アゼルバイジャン科学アカデミー⁴
安部公二¹, 沈用球¹, 三村功次郎¹, 脇田和樹², 有田将司³, 田口幸広¹,
市川公一¹, 生天目博文³, 谷口雅樹³, Guseyn Ordozhev⁴, Nazim Mamedov⁴
Osaka Pref. Univ.¹, Chiba Inst. Tech.², HSRC Hiroshima Univ.³,
Azerbaijan Nat. Acad. Sci.⁴

K. Abe¹, Y. Shim¹, K. Mimura¹, K. Wakita², M. Arita³, Y. Taguchi³, K. Ichikawa¹,
H. Namatame³, M. Taniguchi³, G. Ordozhev⁴, N. Mamedov⁴

Abstract TlInSe₂ with quasi one-dimensional chain structure and a giant Seebeck coefficient of more than $10^6 \mu\text{V/K}$ below 140 °C has been investigated by means of angle-resolved photoemission spectroscopy at 50 K and 280 K. The obtained energy bands correspond roughly to the calculated bands and show quite remarkable dispersion in the direction normal to chains. A doubtless shift toward lower binding energies and formation of mini-gap-like structure are observed in the experimental energy bands with temperature reduced to 50 K. These features are attributed to a commensurate phase due to the phase transition from an incommensurate one for TlInSe₂.

1. はじめに

三元Tl化合物TlInSe₂は、Fig. 1. (a) で示すように正方晶の擬一次元構造を持つ結晶であり、その電気特性はS型負性抵抗と呼ばれる非線形電気特性を示す¹⁾。また最近我々はTlInSe₂の熱電特性として室温から 140 °Cの温度範囲において $10^6 \mu\text{V/K}$ の巨大なゼーベック係数を報告した²⁾。この巨大なゼーベック係数は、上記温度範囲で、TlInSe₂の結晶構造がインコメンシュレート相 (IC相) に相転移し、ナノ空間変調構造となり自然超格子構造を形成するためと考えている。本研究では、TlInSe₂の角度分解光電子分光 (ARPES) 測定を行い、バンド構造の温度変化について調べた。

2. 実験方法

測定用試料として、ブリッジマン法により作製された単結晶TlInSe₂を用いた。ARPES測定は広島大学放射光科学研究センターの円偏光アンジュレータビームラインに接続した高分解能電子エネルギー分析器を用いて行った。測定用の (110) 清浄面は 8×10^{-11} Torr以下の超高真空下で結晶を劈開することにより得た。ARPESスペクトルは、11.4 eVの励起エネルギーを用いて、試料の一次元方向に対して平行 (Γ -H-T) および垂直 (Γ -N) な方位に沿って測定した (Fig. 1. (b) 参照)。エネルギー分解能は5

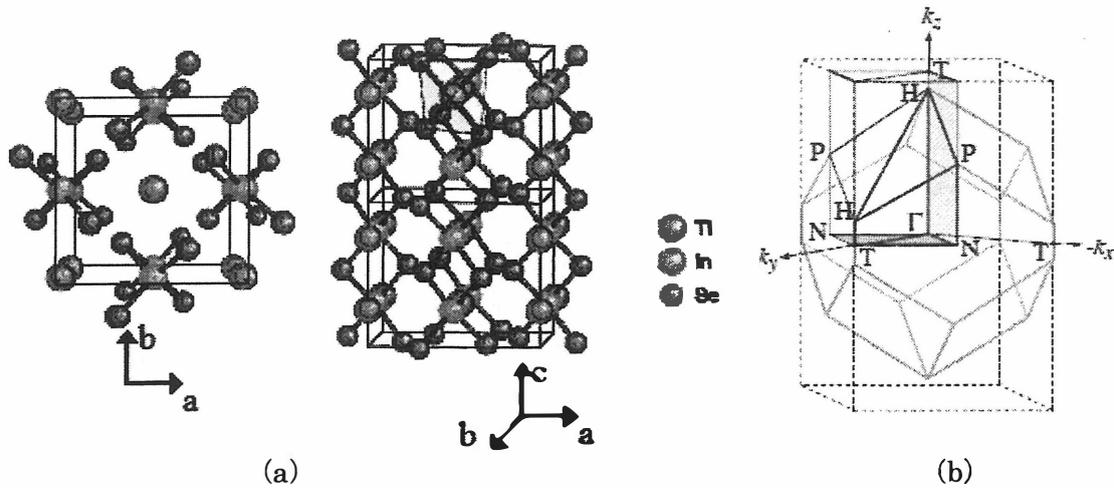


Fig. 1. Crystal structure of TlInSe₂ (a) and Brillouin zone (b).

meV、角度分解能は 0.5° 以下である。また、ARPES 測定温度は 50 K と 280 K とした。

3. 結果と考察

Fig. 2. (a) に 50 K における結晶の c 軸に平行な Γ -H-T 方向に沿って得られた ARPES スペクトルを示す。Fig. 2. (b) は ARPES スペクトルの角度情報を波数に変換し、二次導関数を用いて求めたバンド構造である。図の暗い部分がバンドに対応する部分となる。また、LAPW 法より計算されたノーマル相におけるバンド構造を Fig. 2. (c) に示す。両者を比較すると、測定によるバンド構造と計算されたバンド構造は大まかに対応していることが分かる。

同様に、 c 軸に垂直な Γ -N 方向に沿って得られた結果を Fig. 3. (a), (b), (c) にそれぞれ

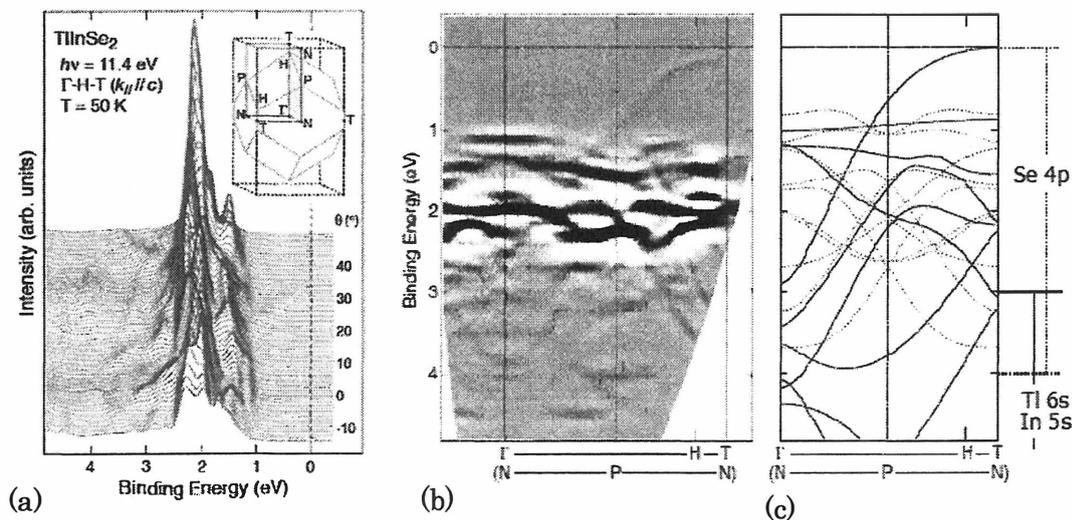


Fig. 2. (a) The ARPES spectra along Γ -H-T direction of TlInSe₂ at 50K. (b) The experimental band structure along Γ -H-T direction of TlInSe₂ obtained from ARPES spectra. (c) The LAPW band calculation of TlInSe₂ at Normal phase.

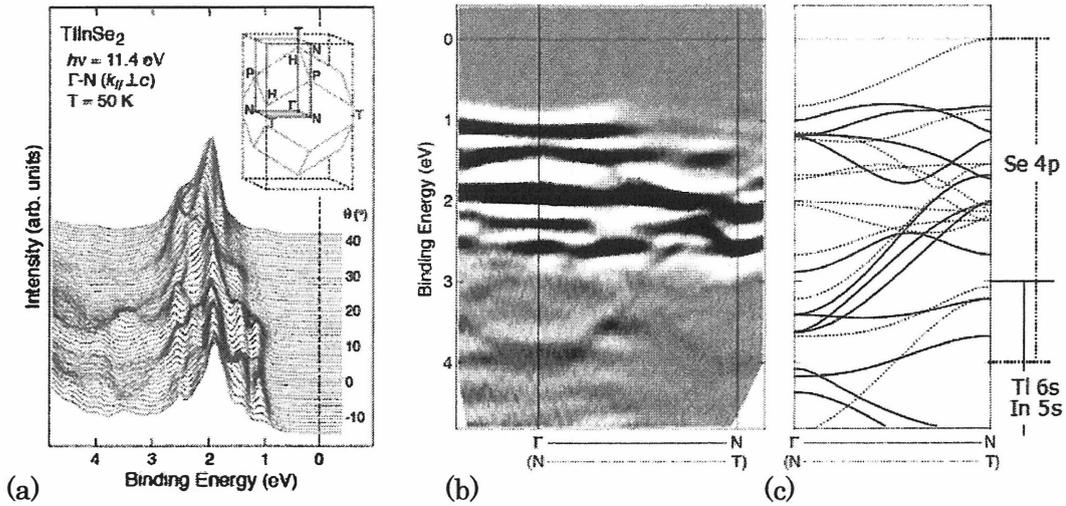


Fig. 3. (a) The ARPES spectra along Γ -N direction of TIInSe_2 at 50 K. (b) The experimental band along Γ -N direction of TIInSe_2 obtained from ARPES spectra. (c) The LAPW band calculation of TIInSe_2 at Normal phase.

れ示す。結晶のc軸と平行な方向と同様に垂直な方向においても測定によるバンド構造は計算されたバンド構造と大まかに対応していることが分かる。また、c軸と垂直な方向においても強い分散を示している。これは、 TIInSe_2 の結晶構造は一次元であるが、鎖間の強い相互作用によって電子構造は三次元的であることを示唆している。

次にバンド構造の温度依存性を示す。Fig. 4. (a) より、 Γ -H-T方向では温度の低下に伴い全体のスペクトル構造は低結合エネルギー側にシフトしたことがわかる。これは禁制帯内の新たな電子レベル出現によるフェルミレベルの降下によって説明できる。また、破線で囲った部分では、エネルギーバンドが分裂し、ミニギャップ類似構造が形成されたことを示している。

次に Γ -N方向で得られた結果を

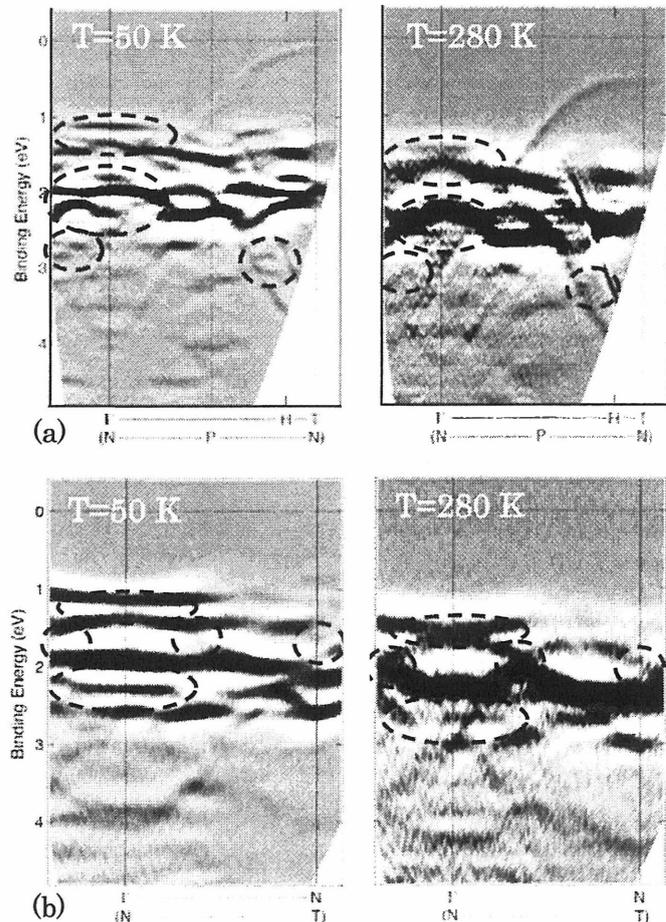


Fig. 4. The experimental band structure of TIInSe_2 along Γ -H-T (a) and Γ -N (b) direction determined from the ARPES spectra at 50 K and 280 K

Fig. 4. (b) に示す。
 Γ -H-T方向と
 同様に、温度の低下
 に伴うスペクトル
 構造の低結合エネ
 ルギー側へのシフ
 トやエネルギーバ
 ンドの分裂を観測
 した。

また、バンド構造
 の温度変化を明確
 にするため、高対称点での ARPES スペク
 トルを抽出しフーリエ関数を用い波形分離
 を行った。Fig. 5 に c 軸と平行な Γ -H-T方向
 におけるH点で得られた結果を示す。各ピー
 クに対し低結合エネルギー側から順に①か
 ら④の番号を付けた。Table 1 にそれぞれの
 温度での④のピークに対する各ピーク構造
 の相対強度を示す。280 K から 50 K への温
 度低下により相対強度がランダムに変化し
 ている様子が分かる。また、Table 2 に 280 K
 と 50 K で観測される④のピークのエネルギー差をゼロとしたときの他の同じピーク
 間の相対的なエネルギーシフトを示す。相対強度の結果と同様に、①から③のピークは
 一定でないエネルギーシフトを示した。

また、低温のミニギャップ類似構造はコメンシュレート相 (C相) のノーマル相に
 対する対称性の低下によると考えられる³⁾。これらの 280 K から 50 K でのスペクトル
 構造の異常な変化から、この温度間でIC相からC相へ相転移が生じたと考えられる。

4. 結論

本研究では、ARPES測定によりTlInSe₂のバンド構造の温度依存性を調べた。その結
 果、鎖構造の軸に対して垂直な方向において強い分散を示すことから、一次元的電子
 構造は鎖間の強い相互作用により隠されていると考えられる。また、280 K に対し 50 K
 では、全スペクトル構造が低結合エネルギー側にシフトするとともに、ミニギャップ
 類似構造の形成や、スペクトルの各ピークのランダムな変化を観測した。これらのこ
 とから、280 K から 50 K の間でIC相からC相への相転移が生じたと考えられる。

参考文献

- 1) M. Halias, A. N. Anagnostopoulos, K. Kambas, and J. Spyridelis, Phys. Rev., B **43** (1991) 4135.
- 2) N. Mamedov, K. Wakita, A. Ashida, T. Matsui, and K. Morii, Thin Solid Films, **499** (2006) 275.
- 3) J. Voit, *et al.* Science **290** (2000) 501.

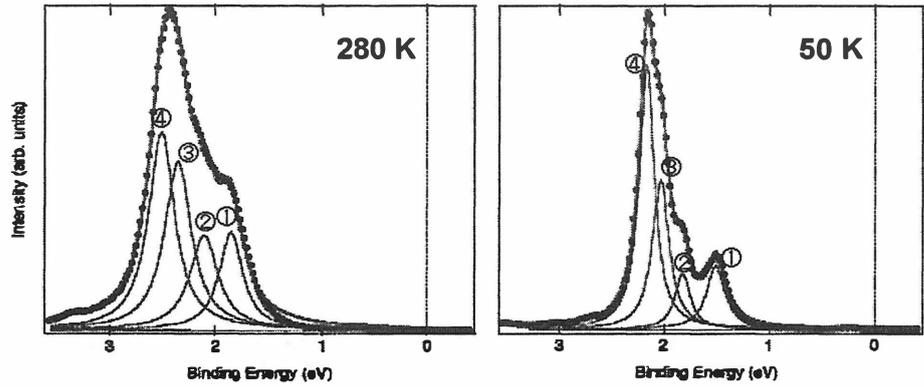


Fig. 5. The ARPES spectra at H point in Γ -H-T line at 280 K and 50 K.

Table 1. Relative intensity to peak ④.

| | ①/④ | ②/④ | ③/④ |
|------|--------|--------|--------|
| 280K | 0.4453 | 0.5134 | 0.8767 |
| 50K | 0.2935 | 0.2151 | 0.6220 |

Table 2. Relative energy shift
 at 280 K to 50 K.

| ① | ② | ③ | ④ |
|-------|--------|--------|------|
| +3.44 | -56.21 | -21.22 | 0.00 |

(meV)

発光励起、光音響、吸収スペクトルの相互比較による スパッタ EuGa₂S₄ 薄膜の評価

Characterization of sputtered EuGa₂S₄ thin films by comparison of
photoluminescence excitation, photoacoustic and absorption spectra

土肥稔¹⁾, 上原正裕²⁾, 矢木正和²⁾, 飯田誠之¹⁾

¹⁾静岡理科大学, ²⁾詫間電波高専

M. Dohi¹⁾, M. Uehara²⁾, M. Yagi²⁾ and S. Iida¹⁾

¹⁾ Shizuoka Institute of Science and Technology,

²⁾ Takuma National College of Technology

Abstract Films were deposited on fused quartz plate substrates by rf sputtering with an EuGa₂S₄ target. The films annealed at 850 or 900 °C showed photoluminescence (PL) of Eu²⁺. In order to elucidate the relations among photoluminescence excitation (PLE), photoacoustic (PAS) and absorption (ABS) spectra, reflection and scattering at the surface of the films were taken into account. By this treatment, fairly consistent result was found among these spectra. The calculated values of PLE/(PLE+PAS) are shown to be dependent on the wavelength. This means that the optical transition spectra of the films are inhomogeneous.

1. はじめに

化学量論組成比化合物である EuGa₂S₄ は、Eu 発光中心濃度が高く、発光量子効率や発光再結合確率も高いことから、レーザーへの応用が期待されている^{1,2)}。また、薄膜化による面発光レーザーの作製の可能性も考えられる。今回、我々はスパッタリング法により EuGa₂S₄ 薄膜を作製し、光学遷移スペクトルの均一性を調べ、光励起レーザーの最適励起波長を探ることを目的に、発光の励起スペクトル(PLE)、光音響スペクトル(PAS)、吸収スペクトル(ABS)を測定し、比較した。

2. 実験方法

膜の作製については、以前報告している³⁾。原料である粉末 EuS (純度 99.9 %) と粉末 Ga₂S₃ (純度 99.99 %) をモル比 1 : 1 で良く混ぜ合わせ、石英製シリンダーに入れて真空中に引いた後、0.5 atm の He 雰囲気中 955 °C で 6 時間アニールし、ターゲットを作製した。スパッタ膜の作製には rf マグネトロンスパッタ装置 (ANELVA FP-21) を使用し、Ar 雰囲気中、400 W、30 分で、透明熔融石英基板 (10×10×0.5 mm) 上に、厚さ 1.1 μm の膜を堆積させた。こうして作製した試料は、S とともに石英製シリンダーに挿入し、真空中に引いた後、0.5 atm の Ar 雰囲気中、850 °C および 900 °C で 3 分間アニールした。

作製した試料の発光スペクトル(PL)、PLE、マイクロホン法を用いた PAS、および、

透過率を測定した。この透過率測定にはファイバマルチチャンネル分光器 (Ocean Optics, USB2000) を使用し、透明熔融石英基板を用いて参照光を測定した。ABS は測定した透過率を1から引くことにより求めた。また、膜表面の散乱の影響を調べるために、900 °Cでアニールした別の試料を用いて、膜の透過率と、透明熔融石英基板を用いて膜表面にジヨードメタン (CH₂I₂, 屈折率 1.74) を入れた場合の透過率を測定 (日本分光, Ubest-55) し、比較した。

3. 結果および考察

900 °Cでアニールした試料の PL, PLE, ABS, PAS のスペクトルを Fig.1 に示す。図は、ABS を除き、ピーク値が1になるように規格化してある。PL スペクトルのピークは 534 nm であり、これは Eu²⁺ による発光であると考えられる。PLE、ABS、PAS はともに 520nm あたりで立ち上がり、470nm に肩が見られる。この肩は、Eu²⁺ によるフォノン終端型発光の逆過程の吸収であると思われる。ABS の長波長領域でみられる干渉と膜厚 1.1μm から、膜の屈折率を 1.76 と見積もった。これは、報告されている CaGa₂S₄ のバルクの値 2.3 に比べて、やや小さな値である¹⁾。ABS の長波長側が PAS に比べて高い値になっているのは、反射や散乱の影響が含まれているからである。測定した PLE、PAS、ABS スペクトルを比較するためには、この反射や散乱の影響を取り除く必要がある。そこで、以下のようなフィッティングを行った。

多重反射と膜表面での散乱を考慮した透過と吸収のモデルを Fig.2 に示す。波長λの光が入射したときの散乱

$$S_1 = S_0 + \frac{K}{\lambda^4} \quad (1)$$

を仮定する。ここで、第一項は波長依存性の無い項であり、第二項はレイリー散乱に関する項である。この散乱と多重反射を考慮した膜の透過率 T_1 は、

$$T_1 = \frac{(1 - R_1 - S_1)(1 - R_2) \exp(-\alpha L)}{1 - R_1 R_2 (1 - S_1) \exp(-2\alpha L)} \quad (2)$$

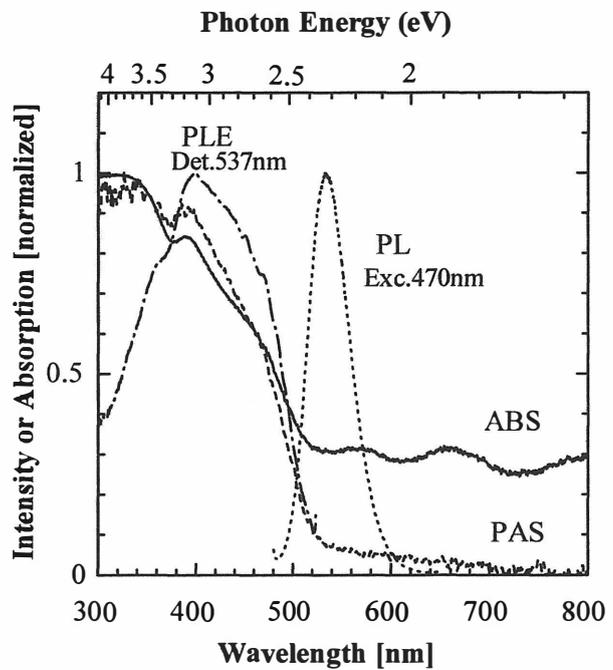


Fig.1 PL, PLE, PAS and ABS spectra (900 °C).

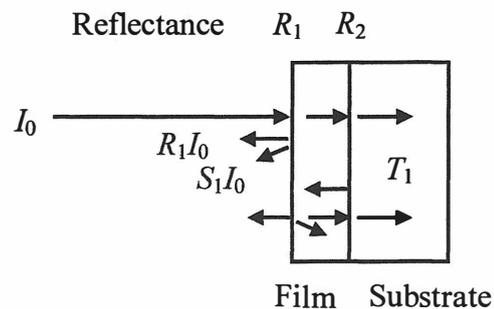


Fig.2 Reflection R_1 and scattering S_1 at film surface, and reflection R_2 at interface.

で表すことができる。ここで、 α は吸収係数、 L は膜厚である。反射と散乱を考慮した吸収率の式も同様に求めた。これらに測定で得られた透過、PLE、PASのスペクトルを対応させることにより、それぞれ α を求め、それらを基に反射、散乱の影響を除いた膜のみのABS、PLE、PASのスペクトルを導いた。そして、 S_0 、 K 、PLEに掛ける倍率をパラメーターとし、発光の無い長波長領域でPASとABSが一致し、441.6nmでの量子効率の実測値 $QE=7.6\%$ (900 °C)、 $QE=7.1\%$ (850 °C)を用いて、 $PLE/(PLE+PAS)=QE$ 、 $PLE/ABS=QE$ となるようにした。さらに、スペクトル全体で $PAS+PLE=ABS$ となるようにフィッティングを行った。フィッティングの結果、900 °Cの試料の S_0 は0.145、 K は $0.00384 \mu\text{m}^4$ となった。

膜表面での散乱が(1)式で仮定できることを、ジヨードメタンを用いた実験結果より示す。Fig.3は、ジヨードメタンを透明溶融石英板と試料で挟んだときの透過率 T_2 のモデルである。ここで、 S_2 はジヨードメタンと膜との界面での散乱である。Fig.4に T_1 と T_2 の測定結果を示す。結果から、ジヨードメタンを挟んだ場合、透過率が増加しているのがわかる。

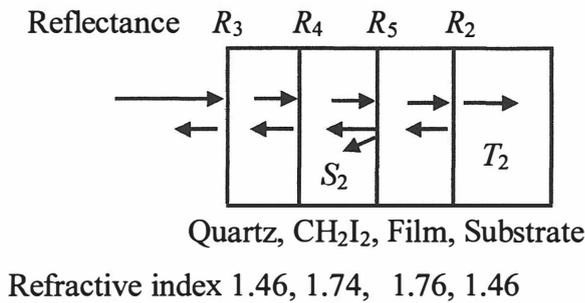


Fig.3 Transmittance of a film covered with CH_2I_2 .

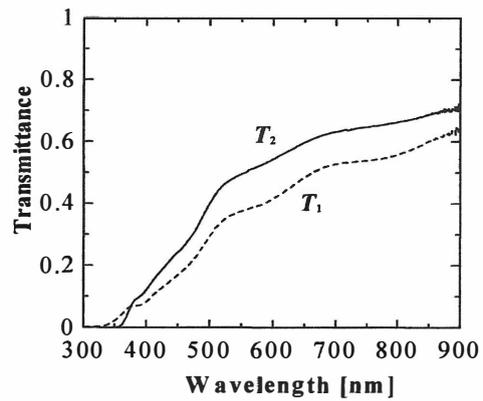


Fig.4 Transmittance T_1 without CH_2I_2 and T_2 with CH_2I_2 .

簡単のため、多重反射を考慮しない場合の T_1 と T_2 の比を求めると

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{(1-R_1-S_1)(1-R_2)\exp(-\alpha L)}{(1-R_3)(1-R_4)(1-R_5-S_2)(1-R_2)\exp(-\alpha L)} \quad (4)$$

となる。ここで、ジヨードメタンと膜の屈折率が近いことから $S_2=0$ を仮定し、屈折率から求めた反射率を代入し S_1 を求めると、

$$S_1 = 0.925 - 0.958 \frac{T_1}{T_2} \quad (5)$$

となる。Fig.5は、フィッティングで求めた S_1 と、(5)式と Fig.4 で示した T_1 、 T_2 の測定値から求めた S_1 とを比較したものである。図から、測定結果とフィッティングによる計算結果が非常によく一致していることが分かる。ただし、400 nm 以下での不一致はジヨードメタンによる吸収のためである。この結果から、散乱は膜表面によるものが支配的であると考えられる。

フィッティングの結果をFig.6 に示す。850 °C、900°Cともに、良くフィッティングされている。特に、850 °Cの長波長側では、干渉の影響が少なく ABS と PAS がほぼ一致している。図には PLE/ABS および PLE/(PLE+PAS)の値も示してある。これらの値は、ともに波長依存性がみられる。これは、今回作製した厚さ約 1 μ m の膜の光学遷移スペクトルが不均一であることを意味する。また、この膜の場合、PLE/(PLE+PAS)の値が 480 nm で最大になることから、光励起レーザーの最適励起波長は、480nm 程度であると考えられる。ただし、これは効率のみを考慮した結果であり、膜が薄い場合には吸収が大きな短波長側を使用し、また、膜が厚い場合には膜全体で均一に励起させるためにやや長波長側を使用する必要があると考えられる。今後は、膜厚の違う試料を用いた測定を行うことにより、より最適なレーザー応用への条件を調べる必要がある。

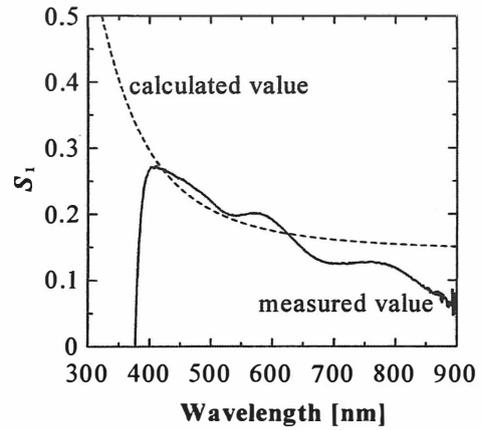


Fig.5 Comparison of S_1 between the calculated value obtained from the fitting and the measured value from eq. (5).

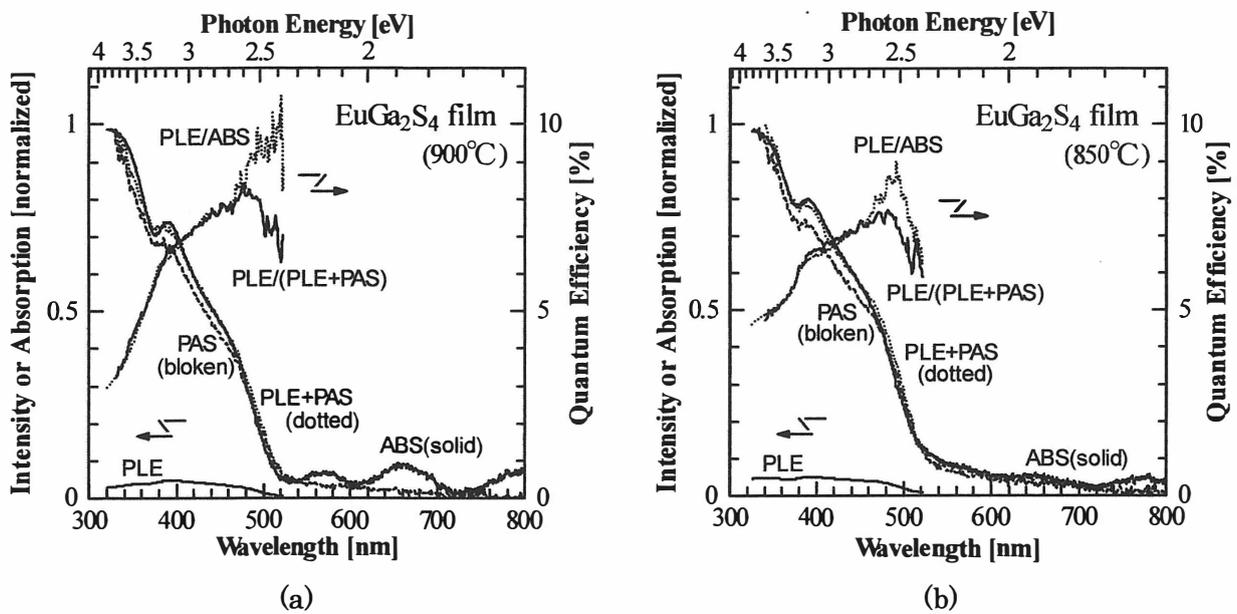


Fig.6 Result of fitting. (a) 900 °C, (b) 850 °C. For details, see the text.

謝辞

量子効率を測定していただいた長岡技術科学大学加藤有行准教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) S. Iida et al.: J. Phys. Chem. Solids **64**(2003) 1815.
- 2) M. Dohi et al.: physica status solidi (c) **3** (2006) 2734.
- 3) 土肥稔他：第 53 回応用物理学関連連合講演会予稿集 No.3, 25p-ZR-4(2006) 1555.

ホットプレス法で作成したAgGaSe₂バルク結晶の光学的評価

Optical properties of AgGaSe₂ bulk crystals grown by Hot-Press method

宮崎大学工学部¹⁾、石川高専電気電子工学科²⁾

木下綾¹⁾、白幡泰浩¹⁾、吉野賢二¹⁾、瀬戸悟²⁾

A. Kinoshita¹⁾, Y. Shirahata¹⁾, K. Yoshino¹⁾, S. Seto²⁾

¹⁾Department of Electrical and Electronic Engineering, Miyazaki University

²⁾Department of Electrical Engineering, Ishikawa National College of Technology

Abstract AgGaSe₂ chalcopyrite semiconductors were grown by changing Ag/Ga ratio. Samples were 3 kinds such as stoichiometry, Ga-rich and Ag-rich samples were measured by photoluminescence measurement. A free exciton emission was clearly observed in all samples. A band gap can be estimated to be 1.833 eV, using binding energy of a exciton of 20 meV.

1. はじめに

I-III-VI₂族カルコパイライト型半導体の中でもAgGaSe₂は禁制帯幅 1.8 eVを持ち、タンデム構造の短波長側の吸収セルとして利用することにより、変換効率の向上が期待できる。近年ではAgInGaSe₂を吸収層とした太陽電池の開発も行われ始めている⁽¹⁾。また、高抵抗であり、赤外域で高い透過率を持ち、吸収効率は禁制帯幅付近で 10⁵cm⁻¹ほどと大きい。

AgGaSe₂のバルク成長としてはブリッジマン法による報告がされており、薄膜ではMBE法やフラッシュ蒸着法などによる報告がされている。太陽電池としてはp-AgGaSe₂/n-CdS太陽電池で変換効率 4.5%を達成している⁽²⁾。しかし、Ag、Ga、Seの組成比を変化させた論文はほとんどない。

これまでの研究で成長温度を変化させたサンプルを作成し、ホットプレス装置を用いて 25MPa、700 °CでAgGaSe₂の単相が得られている^(3,4)。ホットプレス法は低温、短時間で成長ができ、真空を必要としないなどの利点がある。これまでに、CuInS₂、AgInS₂をホットプレス法で作成し、良質なバルク結晶が得られている。

2. 実験方法

本研究では、ホットプレス法を用いてAgGaSe₂結晶成長を行った。粉末二元系材料のAg₂Se、Ga₂Se₃を用いてAg/Gaの混合比が 0.66~1.5 の 5 つの組成比の異なるサンプルを作成し、その特性にどのような変化があるかを調べた。サンプルはX線回折により結晶構造を、低温 (11K) でのフォトルミネッセンス測定より光学的な評価をそれぞれ行った。

3. 実験結果・考察

3.1 X線回折測定

Fig. 1 に組成を変化させて作成した試料のX線回折スペクトルを示す。Ag/Ga = 0.66 ~ 1.5 の 5 つの試料のスペクトルと参考として AgGaSe₂のJCPDS も示す。

作成したサンプルのX線回折スペクトルからは原料であるGa₂Se₃やAg₂Seの相や異相は観察されなかった。スペクトルは組成が変化しても大きな違いはなく、全ての組成において AgGaSe₂の単相を示している。スペクトルをそれぞれよく見ると、化学量論組成と比べて Ag-rich のサンプル 2 つでは(204)、(312)、(220)面の相が(112)面の相に比べて弱いことが分かる。Ga-rich のサンプル 2 つでは(204)、(312)、(220)面の相はAg-richサンプルと比べて強く観察されているが、化学量論組成と比べると組成のGaの比率が大きくなるにしたがってわずかにこれらの相の(112)面に対する相対強度が弱くなっている。

X線回折の結果から格子定数の値を求めた。組成を変化させても格子定数に大きな変化は見られず、Ag/Gaの比率の変化は結晶構造に大きな影響を与えていないことが分かった。また、結晶粒の大きさをX線回折の結果より計算したところAg/Ga比率が増加するにしたがって、つまりAg₂Se濃度が増加するにしたがって結晶粒も大きくなる傾向を示した。

3.2 フォトルミネッセンス測定

今回は作成したサンプルにどのような欠陥が含まれるのかを特定するために化学量論組成、Ga-rich、Ag-rich の 3 種類についてフォトルミネッセンス測定を行った。測定は測定温度 11K、励起光強度を 100~0.5 %まで変化させて行った。それぞれのスペクトルはガウス関数を用いてフィッティングし解析を行った。

Figs. 2 にそれぞれ化学量論組成、Ga-rich、Ag-richサンプルのフォトルミネッセンス (PL) スペクトルの励起光強度依存を示す。まず今回の測定では、3 種類全てのサンプルにおいてバンドギャップ付近に励起子に起因する発光が 2 つ観測された。1 つの発光は 1.813 eVで、これは文献⁽⁵⁾と一致しており自由励起子発光、もう 1 つのピークは 1.803 eVで、ドナーに関係する束縛励起子であると考えられる。自由励起子が観察されたことより、自由励起子の結合エネルギー 20 meV⁽⁶⁾を用いて、これらのサンプルのバンドギャップを 1.833 eVと見積もった。また、束縛励起子はSeが結晶生成中に抜けやすいことよりSe空孔が結晶中に多く存在していることが考えられるので、Se空孔が関係する束縛励起子に起因する発光であると思われる。

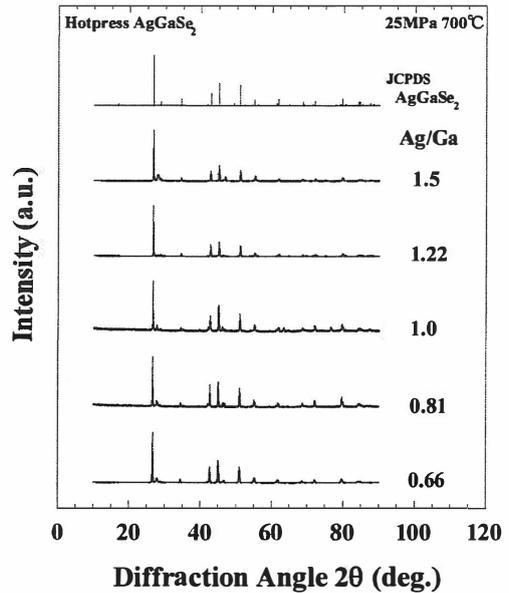


Fig. 1 XRD patterns of difference Ag/Ga ratios.

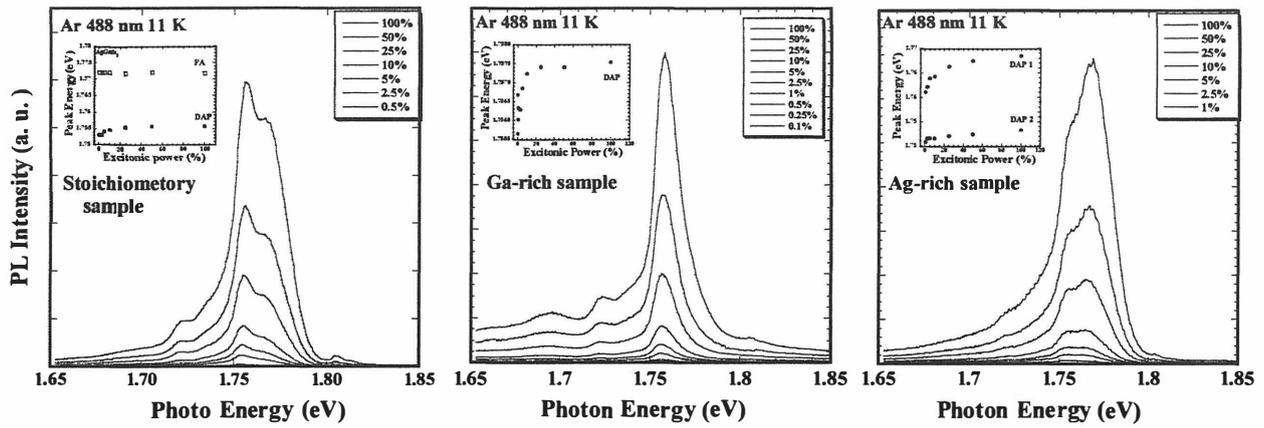


Fig. 2 Dependence of excitation intensity of PL spectra (stoichiometry, Ga-rich, Ag-rich)

Fig. 2 左の化学量論組成サンプルのPLスペクトルのピークエネルギーの変化を調べた。1.759 eV付近のピークは励起光強度の減少とともに低エネルギー側にシフトしていることよりこの発光はドナー・アクセプターペア (DAP) に起因する発光であるとした。EDXによる組成分析の結果がSe-poor、Ga-poor、Ag-richとなっていることからGa空孔とSe空孔に起因する発光であることが考えられる。同時に高エネルギー側のピークエネルギーには変化が見られなかった。よって、EDXの結果より、Ga空孔に起因するバンド・アクセプター間の発光であると考えられる。これらの発光は文献⁽⁷⁾でも同じような結果が得られている。アクセプターの活性化エネルギーは 61 meV、ドナーの活性化エネルギーは

$$E_g = E_{DAP} + (E_D + E_A)$$

よりDAP発光の励起光強度の変化によるピークのシフトが収束したエネルギーを用いて 19 meVとなる。報告されているドナーの活性化エネルギーと比べると小さい値となっているが、理論計算より近い値が報告されている⁽⁸⁾。

Fig. 2 中央にGa-richサンプルの励起光強度変化のPLスペクトルを示す。ピーク分析を行うと、1.75 eV付近のピークは励起光強度の減少に伴って低エネルギー側へシフトしていることよりこのピークはDAPに起因する発光であると考えられる。ドナーとしてSe空孔が多く存在していることが考えられ、化学量論組成サンプルのPLよりSe空孔の活性化エネルギー19 meVが得られているため、アクセプターの活性化エネルギーは 57 meVと見積もった。EDXの組成分析によってGa-rich、Ag-poorであったので、Ag空孔が関係している発光であると考えられる。文献より、活性化エネルギーが 53 meVのアクセプターの報告⁽⁷⁾があり、非常に近い値を示した。

Fig. 2 左に Ag-rich サンプルの励起光強度の PL スペクトルを示す。ピーク分析を行い、それぞれ 1.759 eV、1.752 eV のピークがともに励起光強度が減少するのに伴ってわずかに低エネルギー側にシフトしていた。このサンプルは化学量論組成のサンプルと組成が近いので Ga 空孔が存在していることが考えられる。アクセプターは Ga 空孔であるとして活性化エネルギーは化学量論組成サンプルと共通で 61 meV が

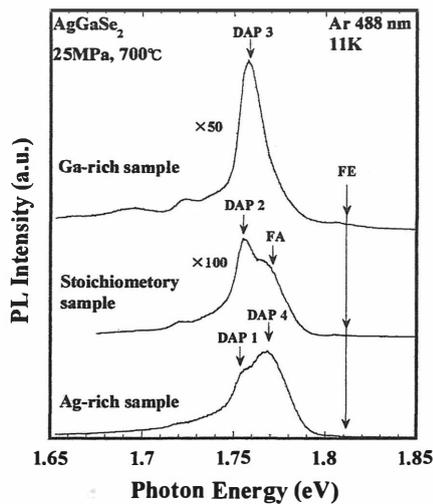


Fig.3 PL spectra for stoichiometry, Ga-rich and Ag-rich samples.

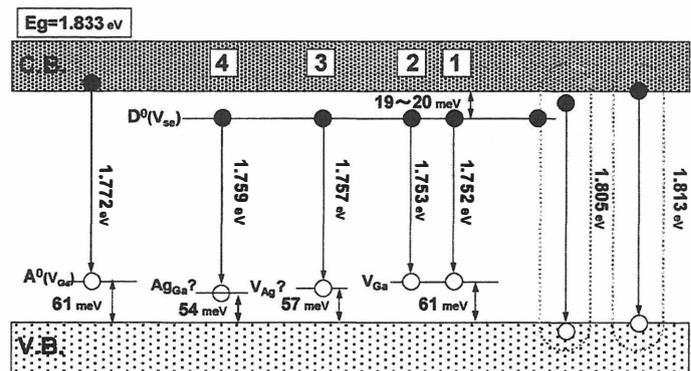


Fig. 4 Radiative recombination processes for AgGaSe₂ crystals.

得られ、ドナーの活性化エネルギーは 20 meV を見積もった。これは化学量論組成サンプルの Se 空孔の値とほぼ一致し、Se 空孔が多く存在していることが予想される。高エネルギー側の DAP 発光のピークもドナーは Se 空孔と考えられ、このアクセプターの活性化エネルギーを 54 meV と見積もった。アクセプターとしては組成分析より Ga サイトの Ag が考えられる。

最後に化学量論組成、Ga-rich、Ag-rich サンプルそれぞれの PL スペクトルを Fig. 5 に、PL スペクトルより考察した発光再結合過程をまとめた図を Fig. 6 に示す。バンドギャップが 3 種類全てのサンプルにおいて 1.833 eV であった。XRD スペクトルからは組成依存による変化は見られなかったが、PL スペクトルではそれぞれの組成によって発光再結合過程に違いがみられた。

4. 結論

Ag/Ga の比率を変化させた 5 種類のサンプルを作成し評価を行った。Ag/Ga の比率を変化させても結晶の構造の変化は見られず、バンドギャップも変化しなかった。結晶粒の大きさは Ag の比率が増加するにしたがって大きくなる傾向にあった。また、作成した全てのサンプルは n 型の伝導型を示した。PL 測定により化学量論組成、Ga-rich、Ag-rich それぞれのサンプルにおいて自由励起子に起因する発光が観察された。これよりバンドギャップ 1.833 eV を見積もった。

引用文献

- (1) M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. Abushama, F. Hasoon, Prog. Photovolt. Res. Appl. 13 (2005) 209.
- (2) S. M. Patel and V. G. Lapale, Mater. Lett. 4 (1986) 3.
- (3) 木下、野元、吉野、碓、松尾、柿本、瀬戸、第 67 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 31a-P11-24.
- (4) A. Kinoshita, H. Matsuo, K. Yoshino, T. Ikari and K. Kakimoto, phys. Stat. Sol. 3 (2006) 2903.
- (5) U. N. Roy, Y. Cui, A. Burger, Z. W. Bell and D. A. Carpenter, J Appl. Phys. 98 (2005) 093523.
- (6) L. Artus, Yves Bertrand and C Ance, J. Phys. C; State Phys. 19 (1986) 5937.
- (7) K. M. Nigge, F.P. Baumgartner and E. Bucher, Sol. Energy. and Sol. Sell, 43 (1996) 335.
- (8) R. Marquez and C. Ricon, Materials Letters 40 (1999) 66.

焼結法により作製された LaCuOS 硫酸化物における In, Y 置換効果

Substitution effect of indium or yttrium on the LaCuOS oxysulfide prepared by the sintering method

東海大学 開発工学部

松下裕亮、高島裕史、勝井明憲

Hiroaki Matsushita, Hiroshi Takashima, Akinori Katsui

School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University

Abstract We have attempted the process method for synthesizing the layered oxysulfide LaCuOS not using La_2S_3 , and reported by the calcinations from the combination of two materials, La_2S_3 and 2CuO . These results of the samples prepared at the lower temperature of 600°C for 6 hours under a vacuum showed to have the single phase of LaCuOS with a band gap of about 3.1eV. In addition, we have developed for synthesizing the In- or Y-doped LaCuOS by sintering method using La_2S_3 , CuO and (In_2S_3 or Y_2S_3) powders. The $\text{La}_{1-x}\text{In}_x\text{CuOS}$ and $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuOS}$ samples had that the single phase of In- and Y-doped LaCuOS solid solutions below about $x = 0.2$. These photoluminescence spectra of In-doped ($x < 0.3$) and Y-doped ($x < 0.15$) LaCuOS had much higher emission intensities than that of non-doped LaCuOS.

1. Introduction

層状酸硫酸化物の LaCuOS は、1981 年、M.Palazzi によって LaCuS_2 を酸化することにより初めて作製され、¹⁾ 紫外発光素子や透明 pn 接合デバイス用の材料として光電子工学の分野で注目されている物質である。また、LaCuOS は c 軸方向に積層した構造をとっており、イオン結合性で絶縁層となる LaO 層と共有結合性で導電層となる CuS 層からなっている複雑な構造を持っている。

細野らは、 La_2O_3 、 La_2S_3 、 Cu_2S を出発原料として、化学量論比に従い混合し、ディスク状にプレス成型した。そのディスクをアルミナボート上に置き、石英管内で真空中、 800°C 、6 時間の焼成を行った。その後、焼結ディスクをターゲットにして高周波スパッタ法により作製した薄膜を、LaCuOS 粉末と共に石英管内で真空中、 800°C 、2 時間のアニールを行い、LaCuOS の単相薄膜を得た。^{2,3)}

我々は、2 ターゲットスパッタ装置により高品質な LaCuOS 薄膜を作製するため、出発原料を 2 つにした固相反応法による LaCuOS の新規な作製方法を探索してきた。⁴⁾ 出発原料が 2 つになることにより、組成の制御もしやすく、非常に効率的かつ経済的で、さらに、積層後にアニールを行えるため、より低温での成膜が期待できる。また、LaCuOS の La 格子位置を In や Y で置換することにより物理的特性の改善も目指す。

2. Experimental and Results

2.1 Preparation of sintering LaCuOS by solid-phase reaction method

まず、細野らが行った研究と同様に LaCuOS を作製することができるかを調べた。⁴⁾ 出発原料として、 La_2O_3 (99.9%)、 La_2S_3 (99.9%)、 Cu_2S (99.9%)を用いる。それぞれの粉末を化学量論比に従い、モル比で La_2O_3 : La_2S_3 : Cu_2S = 1: 1: 2 となるよう秤量し混合する。混合粉末

をアルミナ坩堝に入れ、ADVANTEC 製真空電気炉 KA-1210 内で真空度 0.7Pa のもと 800°C、6 時間の真空焼成を行。焼成条件については、温度のみを 500°C~800°C と変化させ、その他の条件は一定である。得られた試料は、XRD 測定により、J CPDS⁹⁾を参考に相の同定を行う。

(1) La_2O_3 、 La_2S_3 、 Cu_2S を出発原料として用いた場合、焼成後に得られた生成物は、 LaCuOS と出発原料の La_2O_3 であった。そこで、 La_2O_3 が過剰に混合されていると考えて、 La_2O_3 を 5% 減らした混合比で焼成したが、同様の結果になった。これは、 Cu_2S の経時変化により S 不足になったことによる影響が大きいと考えられる。

(2) La_2O_3 、 La_2S_3 、 CuS を用いた場合の生成物の XRD パターンを Fig.1 に示す。これらより、焼成温度 600°C 以上で LaCuOS の単相を得ることがわかる。そのこれらの原料を用いることで、従来よりも焼成温度を 200°C 下げることが可能となった。

(3) La_2O_3 と CuS の 2 つを出発原料に用いて作製を行った。その生成物の XRD パターンを Fig.2 に示す。焼成後に得られたのは、 LaCuOS と出発原料の La_2O_3 であった。これは、 La_2O_3 、 La_2S_3 、 Cu_2S を出発原料とした場合と同様で、 La_2O_3 を減らしても得られる生成物に変化が見られなかった。そこで、 CuS 量を 2~3 倍に増加させて焼成したが、いずれにおいても、 La_2O_3 相が消えることはなく、さらに、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 相や CuS 相が現れた。これらより、 La_2O_3 相が見られることは CuS 不足によるものとは無関係であることが確認できた。

(4) 硫黄が蒸発しやすいことからの S 不足が考えられたため、出発原料に硫黄を加えて焼成したが、Fig.2 のように硫黄を入れない場合と同様な結果になった。これらより、生成物に La_2O_3 相が見られることと S 不足との因果関係は認められなかった。

(5) 新たに、硫化物として La_2S_3 を酸化物として CuO を用いて作製を行った。その生成物の XRD パターンを Fig.2 に示す。これらの結果から、600°C 以上の焼成温度において LaCuOS の単相を得ることができた。これらの試料における光拡散反射測定より、出発原料とは違うスペクトルが得られ、異相がない化合物が生成されたことがわかり、また、バンドギャップは 3.1eV 程度であった。

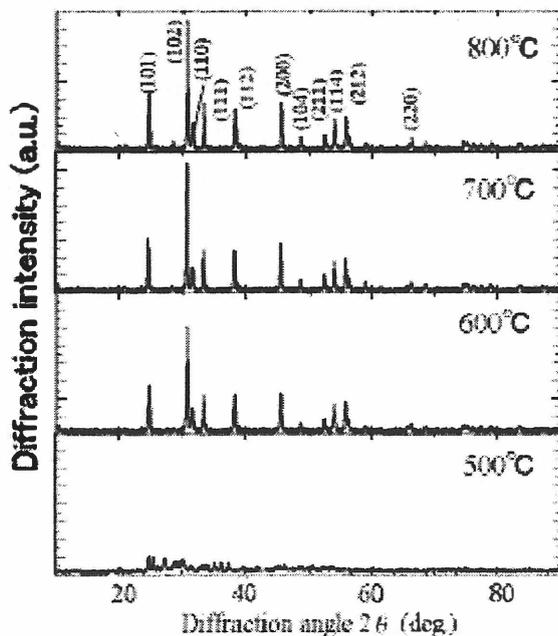


Fig. 1. XRD patterns of the samples prepared from $\text{La}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{S}_3+4\text{CuS}$ mixtures at 500 ~ 800°C (Miller indices: LaCuOS).

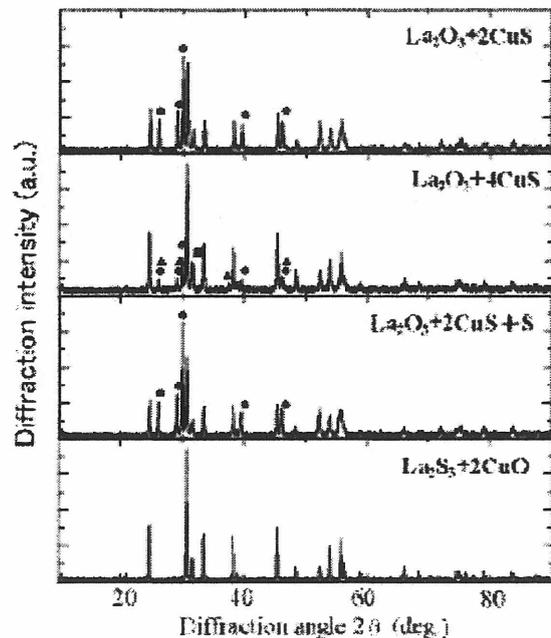


Fig. 2. XRD patterns of the samples prepared from $\text{La}_2\text{O}_3+2\text{CuS}$, $\text{La}_2\text{O}_3+4\text{CuS}$ and $\text{La}_2\text{O}_3+2\text{CuS}+\text{S}$ mixtures at 800°C, and $\text{La}_2\text{S}_3+2\text{CuO}$ mixture at 600°C (●: La_2O_3 , ▲: $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, ■: CuS).

2.2 Preparation of In or Y substituted LaCuOS by solid-phase reaction method

La_{1-x}In_xCuOS および La_{1-x}Y_xCuOS の作製において、出発原料として La₂S₃、CuO、In₂S₃ または Y₂S₃ を用いた。In または Y の混合比を 0.025~0.3 に変化させ、LaCuOS の作製時と同様な条件で焼成した。

La_{1-x}In_xCuOS において、Fig.3 のように x=0.075 以下の混合比で固溶体が得られた。電気抵抗率は、LaCuOS では 0.2kΩcm 程度であったが、In 置換した LaCuOS では、0.5~0.95kΩcm 程度となり抵抗率は2倍以上に増加した。光拡散反射測定より算出したバンドギャップは、固溶体の範囲では 3.1eV 程度であった。He-Cd レーザーにより励起した PL 測定により得られた室温の発光スペクトルを Fig.4 に示す。固溶体の範囲においては、固溶量が増加するにつれて発光強度が増加する傾向が見られ、いずれも LaCuOS よりも強い発光を示し、x=0.1 で最大となった。

La_{1-x}Y_xCuOS において、x=0.15 以下の混合比で Fig.5 のように固溶体が得られた。電気抵抗率は、Y 置換した LaCuOS では、1.2~1.9kΩcm 程度となり、大きく増加した。光拡散反射測定より算出したバンドギャップは、固溶体の範囲では 3.1eV 程度のバンドギャップであった。PL 測定により、固溶体の範囲においては、発光強度が置換を行っていない LaCuOS に比べ強くなる傾向が見られたが、固溶量の依存性は見られなかった。

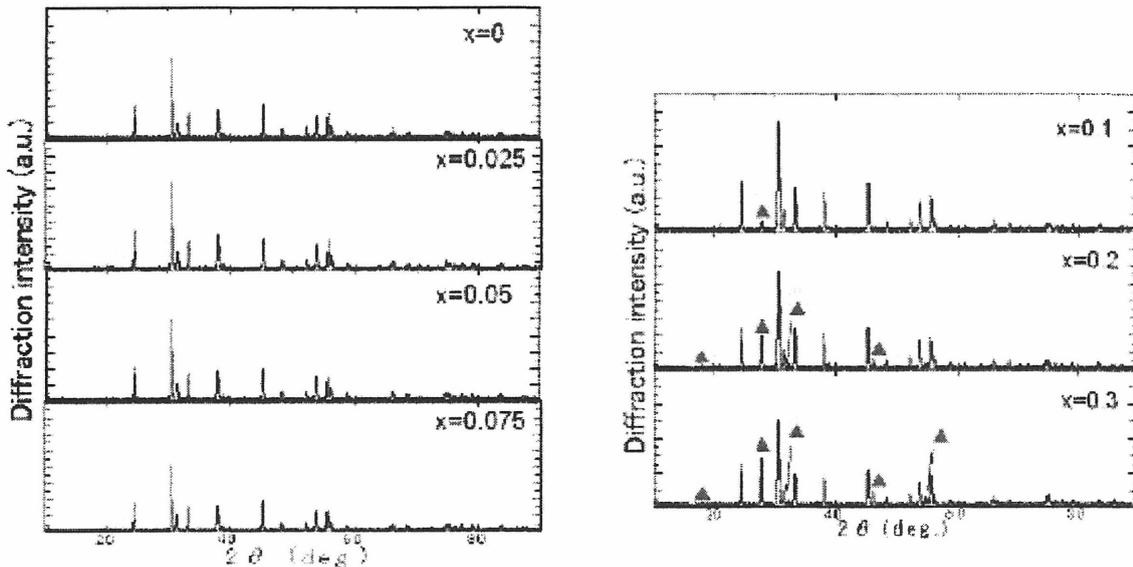


Fig. 3. XRD patterns of the La_{1-x}In_xCuOS samples prepared from La₂S₃, CuO and In₂O₃ mixture at 800°C (▲: CuInS₂).

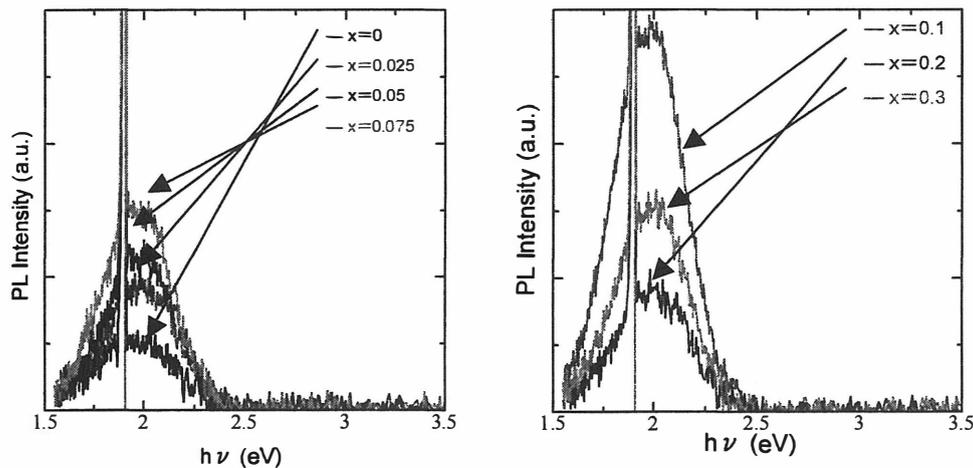


Fig. 4. PL spectra of La_{1-x}In_xCuOS at a room temperature.

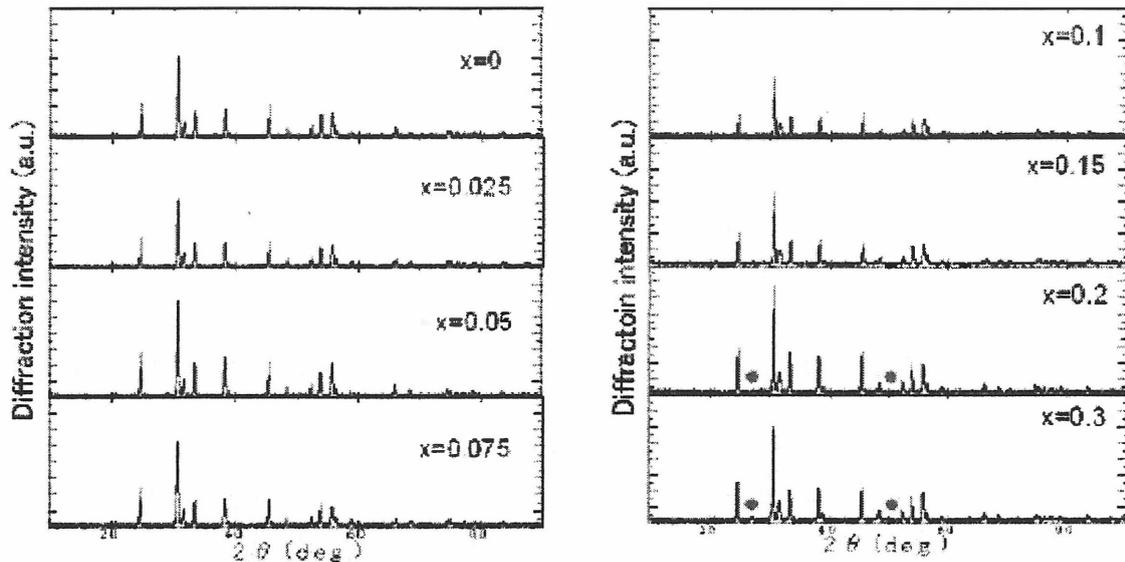


Fig. 5. XRD patterns of the $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuOS}$ samples prepared from La_2S_3 , CuO and Y_2O_3 mixture at 800°C (●: $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$).

3. Summary

固相反応法による LaCuOS の新規な作製方法、 LaCuOS の La 格子位置を In , Y で置換することによる物理的特性の改善について研究した。

LaCuOS の新規な作製方法について、出発原料を La_2O_3 , La_2S_3 , CuS に変えることで焼成温度を 600°C に下げることができた。また、 La_2S_3 , CuO を用いることで、出発原料を 2 つに減らせ、さらに焼成温度も 600°C にすることができた。

In , Y 置換した LaCuOS の作製において、 In で置換した場合、固溶範囲は $x \leq 0.075$ 、 Y で置換した場合には、固溶範囲は $x \leq 0.15$ であることがわかった。電気抵抗率は、固溶体を得ることができたすべての試料において、ノドープの LaCuOS に比べて大きくなった。これは、 LaCuOS 結晶内で 2 価の La が 3 価の In や Y と置換され、ドナとして働いたためと考えられる。また、 In で置換を行った試料、 Y で置換を行った試料のいずれにおいても、固溶体を得られる範囲においては PL 発光強度が大きくなった。

今後は、 La_2S_3 , CuO ターゲットを用いたスパッタリングにより LaCuOS 薄膜の作製を試みていきたいと考えている。さらに、 LaCuOS の導電機構を理解し、ドーピングにより導電率の改善を図っていきたいと考えている。

References

- 1) M.Plazzi, C.R.Acad.Sci.Paris **292** (1981) 789.
- 2) K.Ueda, S.Inoue, S.Hirose, H.Kawazoe, H.Hosono, Appl.Phys.Lett. **77** (2002) 2701.
- 3) H.Hiramatsu, M.Orita, M.Hirano, K.Ueda, H.Hosono, J.Appl.Phys. **91** (2002) 9177
- 4) H. Matsushita, H. Takashima and A. Katsui, Phys. Stat. Sol. (c) **3(8)** (2006) 2888.
- 5) *Powder Diffraction File* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore).

分子線エピタキシャル法による Cr 添加 ZnO 薄膜の成長と評価

Growth and Characterization of Cr-doped ZnO by MBE method

岡山理大理¹, 宮崎大工²

○佐藤祐一¹, 新谷元幸¹, 天賀義紀¹, 米田 稔¹, 吉野賢二², 大石正和¹, 斉藤 博¹
Okayama Univ. of Science¹, Miyazaki Univ.²

○Y.Sato¹, M.Shintani¹, Y.Tenga¹, M.Yoneta¹, K.Yoshino², M.Ohishi¹, H.Saito¹

Abstract Cr-doped ZnO thin films were grown on Al₂O₃(11-20) by molecular beam epitaxy method. Cr-doped ZnO thin films were characterized by reflection high-energy electron diffraction, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and photoluminescence. The tendency that the RHEED pattern becomes ring pattern when the higher the Cr-cell temperature, the lower the growth temperature. The D₀X luminescence of PL spectrum has weakened rapidly by Cr-dope.

1.はじめに

近年、半導体エレクトロニクスにおいて電子の伝導電子及び電子のスピン双方を利用したデバイス機能の実現を目指し、スピントロニクスという新分野が注目され精力的に研究されている。半導体スピントロニクスでは、半導体の構成元素の一部を磁性原子で置換した希薄磁性半導体を実現することがキーポイントになる。これまでに、III-V 族化合物半導体をベースに多数の研究が行なわれているが、II-VI族化合物半導体である ZnTe に数%の Cr を添加することにより室温で強磁性体になる事が報告された¹⁾。一方、II-VI族化合物半導体である酸化亜鉛(ZnO)は室温で 3.3eV のバンドギャップを有し、透明な直接遷移型半導体であることから、磁性金属添加によって希薄磁半導体を実現できれば、透明かつ磁性を有する機能性半導体として様々な応用が期待できる。これまでに、我々は分子線エピタキシー(MBE)法を用いて a 面 Al₂O₃ 基板上に ZnO 薄膜の結晶成長に係る研究を行ってきた。この度、ZnO 希薄磁性半導体薄膜の実現を目指して、MBE 法による Cr 添加 ZnO 薄膜成長および薄膜の結晶学的かつ光学的評価を行ったのでその研究結果を報告する。

2.実験方法

ラジカルソース MBE 成長法を用いて Cr 添加 ZnO 薄膜成長を行った。Zn および Cr は固体原料 Zn(7N)、Cr(4N)を Knudsen-cell を用い供給し、酸素ラジカルソースは O₂(5N)を用い、mass flow controller により O₂ ガス流量 2sccm(低温バッファ層成長時 1sccm)と調整し、入力電力 250W で行った。Zn の K-cell 温度は 340°Cとし、Cr の K-cell 温度は 1000°C、1100°C、1200°Cの条件で成長を行った。基板結晶として Al₂O₃(11-20)単結晶基板を用い、成長温度 700°C~400°Cとした。Fig.1 に Cr 添加 ZnO 薄

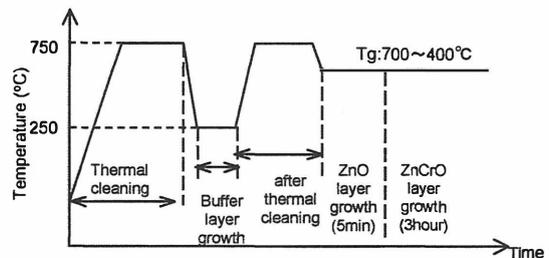


Fig.1 Thermal cleaning & Growth process.

膜成長の基板結晶のサーマルクリーニングおよび成長プロセスを示している。結晶成長中の表面状態は反射高速電子線回折(RHEED)法を用いてその場観察を行った。成長後の薄膜表面モロロジーは走査型電子顕微鏡(SEM)をもちいて観察し、X線回折(XRD)により結晶構造解析を行った。また、光学的特性を調べるため低温 PL 測定を行った。

3.実験結果・考察

Fig.2は成長温度(T_g):500°C、Cr-cell 温度(T_{Cr}):1200°Cという条件下での成長中のRHEEDパターンを示している。まず、サーマルクリーニングを行った Al_2O_3 基板に250°Cで ZnO 低温バッファ層を成長させる。その後、バッファ層の再結晶化を行うと<1-100>および<2-1-10>方位から明瞭なRHEEDストリークパターンが観察された。これらのストリークパターンの出現によって、表面が平坦な ZnO 薄膜が再構築されていることが伺える。次に、成膜温度(500°C)にて無添加 ZnO 薄膜成長を5分間実施した。続いて、Cr-cell のシャッターを開き、成膜表面へ Cr 供給を開始した。Cr 添加 ZnO 薄膜の成長開始後 1 時間まではスポット状のRHEEDパターンが観察でき、3 次元的な成長を行っていることがわかる。しかし、3 時間後にはスポット状の回折に双晶スポット、多結晶リングが観察され、Cr 添加時間に応じて、多結晶化が進行することが伺える。

次に、様々な成長条件下で Cr 添加 ZnO 薄膜を成膜し、成長開始 3 時間経過後のRHEEDパターンをFig.3に示す。Cr-cell 温度が1000°Cではやや不明瞭なスポット状のパターンが見られたが、

1100°Cでは明瞭なスポットパターンへ変化する傾向にあった。1200°Cではリング状のパターンとなり、Cr-cell 温度の上昇によって、成膜表面が多結晶化していることが伺える。また、成長温度依存性で見ると、成長温度が低くなるに従いスポ

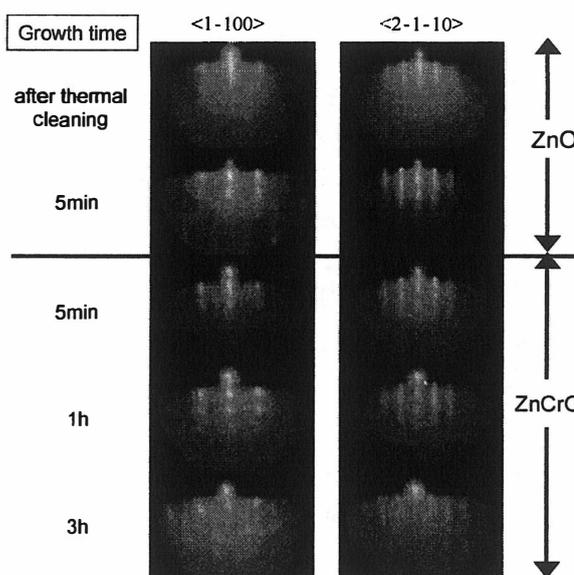


Fig.2 RHEED patterns of ZnCrO film.

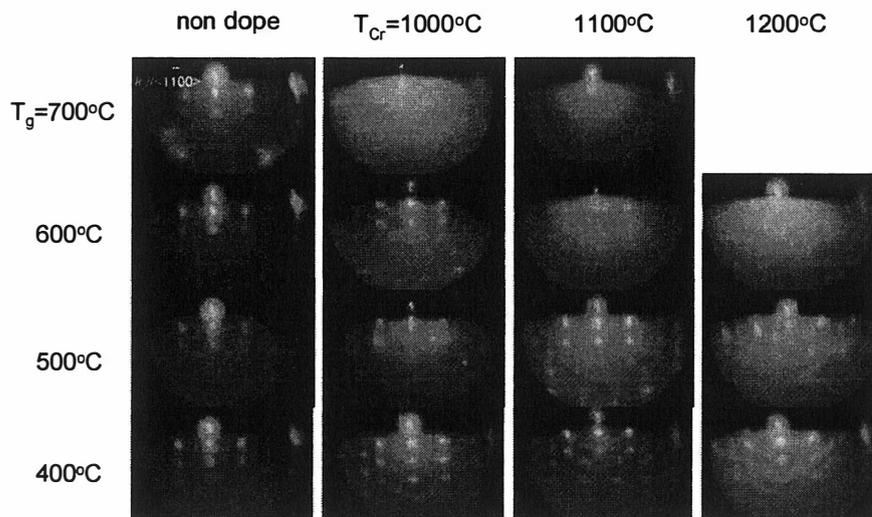


Fig.3 T_g , T_{Cr} dependence of RHEED patterns.

ット状から双晶スポット、多結晶リングなどへ回折パターンが変わった。これらの結果より、成長温度の低下によるCr原子の付着係数の向上、およびCr-cell温度の上昇による成膜表面上でのCr原子密度の上昇が生じ、いずれの場合も、成膜時のCr原子密度の増加が表面平坦性および結晶性を劣化させることが伺える。

各成長条件で作製した試料のSEM像をFig.4に示す。成長温度が低くなるほど表面が粗くなることが見て取れ、成長中のRHEEDパターンの成膜温度依存性と一致している。一方、Cr-cell温度依存の変化はcell温度が高くなるに従い、表面が平坦になっていくように見え、これはRHEEDパターンのCr-cell温度依存性とは異なる。一因として、成膜表面へのCr-cellからの熱照射の影響が考えられる。即ち、Zn-cell温度が340°Cであるのに対し、低蒸気圧を有するCr原子をK-cellから供給するために、Cr-cell温度は1000~1200°Cと非常に高温に保持されている。つまり、成膜表面は絶えずCr-cellにより炙られている状態になっており、これにより構成元素の付着自体を阻害している可能性がある。

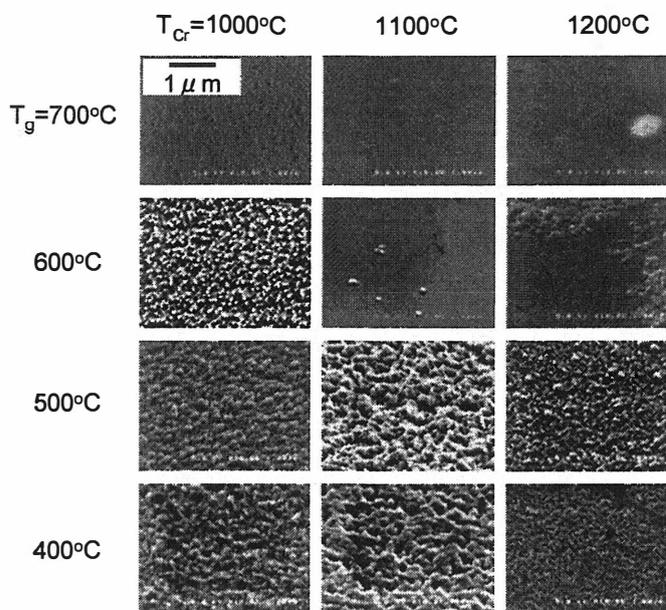


Fig.4 SEM images of surface morphology of Cr-doped ZnO films.

成膜温度500°Cにて成長したCr添加ZnO試料のX線回折をFig.5に示す。いずれもZnOの(0002)及び(0004)からのスペクトルが観察され、高いc軸配向性を有する薄膜であることが

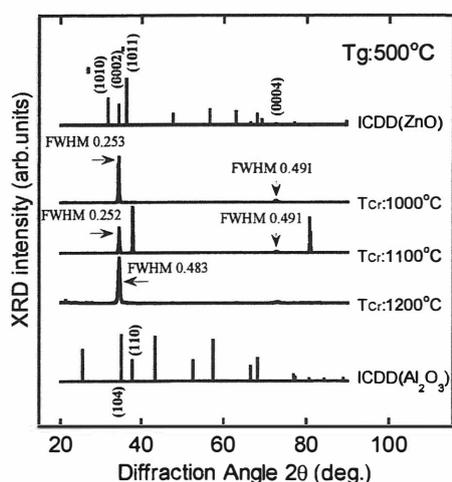


Fig.5 XRD diffraction of Cr-doped ZnO.

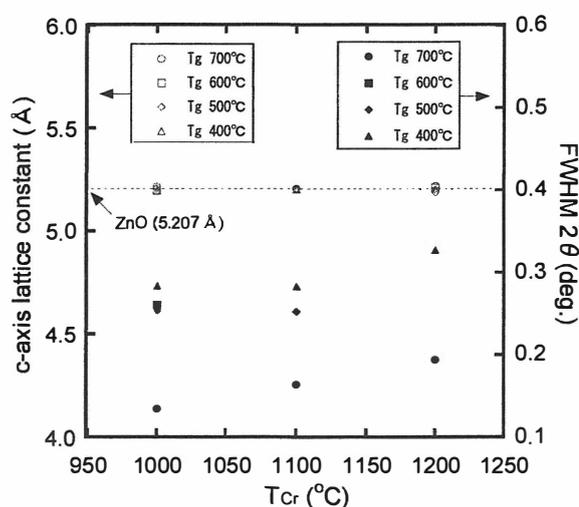


Fig.6 c-axis lattice constant and FWHM of Cr-doped ZnO films as a function of Cr cell temperature.

分かる。一方、Cr-cell 温度の上昇および成長温度の低下によってFWHMは大きくなる傾向にあり、結晶性が悪化することが分かった。Diffraction Angle から求めたc軸格子定数は成長温度、Cr-cell 温度により変わらず、ほぼ一定の値を示した(Fig.6)。

分子線エピタキシャル法にて成膜した Cr 添加 ZnO 薄膜の色は成膜時の Cr-cell 温度が高くなるに従って赤茶色へと変化した。これらの試料の光学特性を調べるために、Cr 添加 ZnO 薄膜の低温 PL 測定を行なった (Fig.7)。

まず、比較のために測定した non-dope ZnO 薄膜から3.362eV および3.312eV 発光を観察した。これまでの研究から 3.362eV 発光はドナー束縛励起子発光(D₀X)であることが報告されている。一方、Cr 添加 ZnO 薄膜では Cr を添加することにより D₀X 発光強度が急激に減少した。ただし、3.312eV/D₀X 強度比は増加した。一般に、不純物の添加量の増加による非発光中心の増加によって、束縛励起子発光強度が減少することから、今回の成膜条件では添加した Cr 原子によって非発光中心の生成が行われていると考えられる。

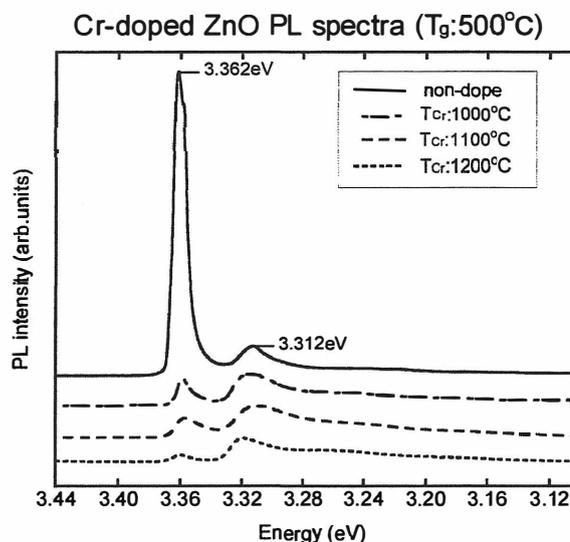


Fig.7 PL spectra of Cr-dope ZnO films.

4.まとめ

分子線エピタキシャル法により Cr 添加 ZnO 薄膜を作製し、成膜時の表面状態を反射高速電子線回折法にてその場観察した。成膜後、走査型電子顕微鏡観察、X 線回折法およびフォトルミネッセンス法にて ZnO 薄膜成長における Cr 添加の影響を検討した。成長温度の低下に伴い、Cr 添加 ZnO 薄膜は多結晶化し、表面の平坦性が悪化することが分った。また、X 線回折スペクトルの FWHM が成長温度の低温化と Cr-cell 温度の上昇により大きくなり、結晶性が悪くなることもわかった。Cr-cell 温度に応じて試料は赤茶色に着色された。この試料をフォトルミネッセンス測定すると、D₀X 発光強度が急激に減少しており、Cr 原子が光学的特性に大きく影響すると考えられる。

参考文献

- 1) H.Saito, V.Zayets, S.Yamagata, and K.Ando, PHYSICAL REVIEW B **66** (2002) 08120(R).
- 2) P.Fons, K.Iwata, S.Niki, A.Yamada, K.Matsubara, M.Watanabe, J.Cryst.Growth **209** (2000) 532-536.
- 3) K.Sakurai, M.Kanehiro, K.Nakahara, T.Tanabe, S.Fujita, S.Fujita, J.Cryst.Growth **209** (2000) 522-525.

RF スパッタ法による p 型透明導電性酸化物 CuAlO_2 薄膜成長

Preparation of p -type transparent conducting oxide CuAlO_2 thin films
by RF sputtering method

¹⁾東京理科大学 理工学部 電気電子情報工学科

²⁾東北大学多元物質科学研究所

佐伯圭太¹⁾、中西久幸¹⁾、杉山睦¹⁾、秩父重英²⁾

K.Saiki¹⁾, H.Nakanishi¹⁾, M.Sugiyama¹⁾,

S.F.Chichibu²⁾

¹⁾Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science

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

Abstract Transparent $\text{ZnO:Ga/ZnO/Cu-Al-O/sapphire}$ pn junction diodes were fabricated by RF and helicon-wave-excited plasma sputtering. Although the photovoltaic effect was so weak that it was difficult to calculate the conversion efficiency, the current-voltage characteristics revealed rectification properties for the films deposited at 500°C . The result indicates that Cu-Al-O film grown by RF sputtering is one of the possible candidates for a p -type TCO film.

1. はじめに

透明導電性酸化物(TCO)薄膜は、液晶ディスプレイ、太陽電池、タッチパネルの透明電極等に広く用いられている。現在 TCO は、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)や ZnO など、 n 型の導電性を示すものが主流であるが、近年、 CuAlO_2 [1]、 CuGaO_2 [2]、 CuInO_2 [3]等デラフォサイト型結晶構造の p 型導電性 TCO が注目を集めている。 p 型、 n 型の TCO による pn 接合が可能となれば、透明太陽電池[4,5]、透明トランジスタ[6]等の透明デバイスへの応用が期待できる。現在主流の太陽電池は可視-赤外光を利用したものが多いが、 CuAlO_2 を光吸収層に利用すれば、可視光を透過し、人体に有害である紫外光のみを吸収して発電することが可能である。さらにタンデム構造太陽電池のトップセルに用いることによって紫外光、可視光、赤外光を独立に制御することが可能となる。TCO 同士の pn 接合ダイオードの作製は盛んに試みられており、 ZnO と p 型の TCO である SrCu_2O_2 との pn ヘテロ接合ダイオードは、可視域にて 70%の透過率が報告されている[6]。また近年、パルスレーザー堆積(PLD)法を用いて Cu-Al-O と ZnO の pn ヘテロ接合ダイオードの作製が試みられ、近赤外域で約 80%の透過率が報告されている[4]。

現在 CuAlO_2 は、CVD 法[7]、PLD 法[1,4]、湿式酸化法[8]等、様々な方法により成長が試みられているが、大面積薄膜を安価に堆積でき、組成転写性や膜厚制御性に優れる「スパッタ法」による成長が望まれている。これまでにスパッタ法を用いて成長が試みられてきた[9,10]が、依然としてその報告例は少ない。我々はこれまで、RF スパッタ法を用いて積層金属プリカーサを作製し、大気中 1050°C でアニール処理を行うことにより、 CuAlO_2 の結晶化を確認した[11]が、太陽電池などのデバイス作製には、更なる低温成長が求められる。

本研究では、RF スパッタ法を用い、基板温度 500°C にて CuAlO_2 薄膜の成長を試みた。また、成長した薄膜上に、ヘリコン波励起プラズマスパッタ(HWPS)法を用い、 ZnO:Ga/i-ZnO を堆積し、TCO の pn 接合ダイオードの作製を試みた。

2. 実験方法

Cu-Al-O 薄膜は RF スパッタ法を用いて成長した。ターゲットには、 Cu と Al の金属粉末をモル比 $\text{Cu/Al}=1$ にて混合し、大気雰囲気中において 1050°C 、40h 熱処理を行

い作製した CuAlO_2 ターゲットを用いた。スパッタガス流量比を $\text{Ar}:\text{O}_2=1:1$ 、基板温度 500°C にて、C面サファイア基板の上に Cu-Al-O 薄膜を成長した。

更に、成長した Cu-Al-O 薄膜上に、HWPS法を用いて、 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ (膜厚 200nm)/ $i\text{-ZnO}$ (膜厚 150nm)をそれぞれ堆積し、 pn ヘテロ接合ダイオードの試作を試みた。 $\text{ZnO}:\text{Ga}/i\text{-ZnO}/\text{Cu-Al-O}$ の pn 接合ダイオードの構造を Fig.1 に示す。HWPS法は、リモートプラズマ源を用いるため、下地へのプラズマ損傷を低減させることができるなどの利点を持ち[12]、セル構造の特性向上が期待できる。

成長した Cu-Al-O 薄膜はホール測定 (van der Pauw 法)、また作製した $\text{ZnO}:\text{Ga}/i\text{-ZnO}/\text{Cu-Al-O}$ の pn 接合ダイオードは、電流電圧測定、透過測定にて評価を行った。

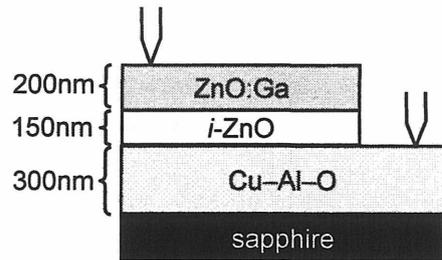


Fig.1 A structure of $\text{ZnO}:\text{Ga}/i\text{-ZnO}/\text{Cu-Al-O}/\text{sapphire}$ pn junction diode.

3. 結果および考察

成長した Cu-Al-O 薄膜は膜厚 300nm で赤褐色であった。室温における典型的な電気特性は、 p 型の導電性を示し、抵抗率 $20[\Omega\text{cm}]$ 程度、キャリア密度 $10^{17}[\text{cm}^{-3}]$ 台、移動度 $3[\text{cm}^2/\text{Vs}]$ 程度を示した。 CuAlO_2 の移動度は、 $0.1\text{--}10.0[\text{cm}^2/\text{Vs}]$ 程度の値が報告されている[1,4-10]。 CuAlO_2 は、 $\text{Cu}3d$ と $\text{O}2p$ の混成軌道を有することで p 型の導電性、可視光透過性を示すが、 $\text{O}2p$ 軌道は局在性が強いいため[13]、正孔の移動度が低いと考えられる。ただし、比較的低キャリア密度であるにもかかわらず、低移動度であることから、薄膜中に存在する多数の欠陥や粒界による散乱が生じていると考えられる。

成長した Cu-Al-O 薄膜は膜厚 300nm で赤褐色であった。Fig.2 に $\text{ZnO}:\text{Ga}/i\text{-ZnO}/\text{Cu-Al-O}$ の pn 接合ダイオードの暗条件下における電流電圧特性を示す。なお、測定で用いた Au 電極は Cu-Al-O 、 ZnO 表面に直接接触させ、各々のコンタクトのオーミック特性を確認した。細野らが紫外光電子分光法(UPS)の結果を基に算出した酸化物半導体のバンドダイアグラム[14]から CuAlO_2 、 Cu_2O 、 ZnO のみを抽出し、推測した CuAlO_2 と ZnO 、および Cu_2O と ZnO のバンドアライメントダイアグラムを

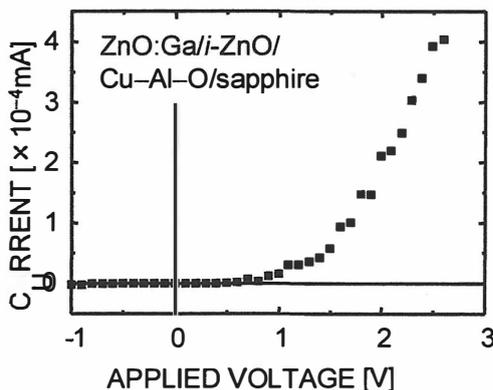


Fig.2 Current-voltage characteristics of the $\text{ZnO}:\text{Ga}/i\text{-ZnO}/\text{Cu-Al-O}/\text{sapphire}$ pn junction diode.

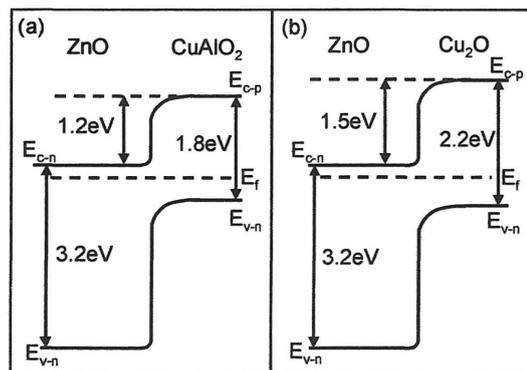


Fig.3 Schematic approximate energy-band diagrams of a (a) $\text{ZnO}/\text{CuAlO}_2$ and (b) $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunction (after Ref. [14]).

Fig.3(a)、Fig.3(b)に示す。なお、接合界面の影響(不純物の相互拡散等)は考慮していない。Fig.3 から ZnO/CuAlO₂ の *pn* ヘテロ接合が形成しているならば、立ち上がり電圧は 1.2V、ZnO/Cu₂O は 1.5V 程度と推測される。Fig.2 より立ち上がり電圧は約 1.4V であるため、Cu-Al-O 薄膜中に Cu₂O が形成していると考えられる。また、立ち上がりが急峻でないことから、薄膜中または界面に多数の欠陥が存在すると考えられる。ただし、Cu₂O も *p* 型の導電性を示すことから、本結果より、ZnO:Ga/*i*-ZnO/Cu-Al-O の *pn* 接合が形成できたといえる。

Fig.4 に ZnO:Ga/*i*-ZnO/Cu-Al-O の *pn* 接

合ダイオードの室温における光学透過スペクトルを示す。近赤外域において透過率 70%であった。しかし、500nm 程度で立ち上がりが見られることから、Cu-Al-O 薄膜中に、バンドギャップ 2.2eV の Cu₂O が形成していると考えられる。

以上の結果から、ホール測定、電流電圧測定、透過測定より薄膜中に欠陥が存在すると推測されるものの、ZnO:Ga/*i*-ZnO/Cu-Al-O の *pn* 接合が形成していることを確認した。

4. 結論

CuAlO₂ ターゲットを用い、基板温度 500°C にて成長を行い、ZnO:Ga/*i*-ZnO/Cu-Al-O の *pn* 接合ダイオードを作製し、暗条件下で整流性を確認した。このことから、RF スパッタ法を用い *p* 型の Cu-Al-O 薄膜を成長し、TCO の *pn* 接合ダイオードの作製が可能であることを示した。

謝辞

本研究の一部は科研費(基盤 B19360137)の助成を受けた。

参考文献

- 1) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, Nature (London) **389**, 939 (1997).
- 2) K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, and H. Hosono, J. Appl. Phys. **89**, 1790 (2001).
- 3) H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett. **78**, 1583 (2001).
- 4) K. Tonooka, H. Bando, and Y. Aiura, Thin Solid Films **445**, 327 (2003).
- 5) R. E. Stauber, J. D. Perkins, P. A. Parilla, and D. S. Ginley, Elec. Sol. Lett. **2**, 654 (1999).
- 6) A. Kudo, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, and H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. **75**, 2851 (1999)
- 7) J. Cai, and H. Gong, J. Appl. Phys. **98**, 033707 (2005).
- 8) D. S. Kim, T. J. park, D. H. Kim, and S. Y. Choi, Phys. Stat. Sol. (a) **203**, R51 (2006).
- 9) N. Tsuboi, Y. Itoh, J. Ogata, S. Kobayashi, H. Shimizu, K. Kato, and F. Kaneko, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 351 (2007).

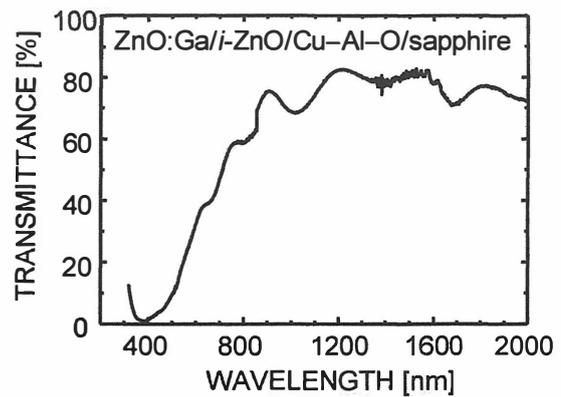


Fig.4 A representative optical transmittance spectrum of ZnO:Ga/*i*-ZnO/Cu-Al-O/sapphire *pn* junction diode.

- 10) A. N. Banerjee, R. Maity, P. K. Ghosh, and K. K. Chattopadhyay, *Thin Solid Films* **474**, 261 (2004).
- 11) 佐伯, 今尾, 高畑, 中西, 杉山, 秩父, 応用物理学会多元系機能性材料研究会 平成 18 年度成果報告集 120 (2006).
- 12) 例えば S. F. Chichibu, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **72**, 235 (1998); *J. Appl. Phys.* **91**, 874 (2002); *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2973 (2003).
- 13) K. Ueda, S. Inoue, S. Hirose, H. Kawazoe, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2701 (2000).
- 14) 細野秀雄, 神谷利夫, *セラミックス* **38**, 825 (2003).

ホットプレス法で作成したAgInSe₂バルク結晶の電気的特性

Electrical characterization of AgInSe₂ bulk crystals grown by Hot-Press Method

宮崎大学 工学部 電気電子工学科

白幡 泰浩・木下 綾・石口 航・吉野 賢二

千葉工業大学 工学部 電気電子情報工学科

脇田 和樹

Yasuhiro Shirahata, Aya Kinoshita, Kou Ishiguchi, Kenji Yoshino

Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Miyazaki

Kazuki Wakita

Department of Electrical, Electronics and Computer Engineering,

Chiba Institute of Technology

Abstract Undoped polycrystalline AgInSe₂ bulk crystals were successfully grown at low temperature (700 °C) using Hot-Press Method. The size of all samples was 2 cm in diameter. Grain size was approximately 80 nm at 700 °C. The presence of lattice defects such as Se atom in the Ag site and/or Se atom in the In site might lead to an enhancement in n-type electrical conductivity. The crystals had a resistivity of 0.16 Ωcm, a carrier concentration of $7.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and a mobility of $73 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ obtained by Hall measurements at RT.

1. はじめに

I-III-VI₂族カルコパイライト型化合物半導体は、直接遷移型のバンド構造を持ち、禁制帯幅付近で大きな光吸収係数を持つ。禁制帯幅はCuAlS₂の 3.5 eVからCuInTe₂の 0.8 eVと広い波長域をカバーしている¹⁾。また、カルコパイライト型化合物半導体は太陽電池としての期待が高く、中でもCuInGaSe₂多結晶薄膜をベースとした太陽電池では、19.5%の変換効率が得られている²⁾。AgInSe₂はカルコパイライト型化合物半導体の1つで、禁制帯幅 1.2 eVをもつ。これはCuInSe₂よりも短波長側の光吸収が可能である。また、光吸収係数は 10^5 cm^{-1} と高く、太陽電池の吸収層としても期待されている。最近では、AgInSe₂とAgGaSe₂の混晶であるAgInGaSe₂太陽電池の変換効率が 7.3%という報告がある³⁾。しかしながら、AgInSe₂の物性値についてはほとんど知られておらず、バルク結晶に関する報告例は少ない。そこで本研究では、AgInGaSe₂太陽電池作製のための基礎物性を得るために、ホットプレス法によりAgInSe₂バルク結晶の結晶成長を行い電気的特性についての評価を行った。ホットプレス法は低温かつ短時間で結晶成長ができ、真空を必要としないなどの利点がある。これまでにホットプレス法を用いて、AgGaSe₂、AgInS₂、CuInS₂バルク結晶を作成し、良質なバルク結晶が得られている^{4,5,6)}。

2. 実験方法

粉末二元系材料 Ag_2Se 、 In_2Se_3 を化学量論的組成比になるように混合し、ホットプレス法を用いて、成長温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ から $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、圧力 25 MPa 、成長時間 1 時間 で AgInSe_2 バルク結晶を作成した。作成した AgInSe_2 バルク結晶を研磨した後、X線回折 (XRD)、比重測定、電子プローブマイクロ分析 (EPMA)、ホール測定により評価を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に作成した試料写真を示す。表面状態において、成長温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ では表面が粗く、光沢が見られなかった。成長温度を高くするにしたがって、表面状態は変化した。成長温度 $700\text{ }^\circ\text{C}$ では表面が滑らかになり、光沢が見られた。

Fig. 2 に成長温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ から $700\text{ }^\circ\text{C}$ のXRDスペクトルを示す。参考としてICDDカードの AgInSe_2 ⁷⁾、 Ag_2Se ⁸⁾、 In_2Se_3 ⁹⁾、 AgIn_5Se_8 ¹⁰⁾を示す。作成した試料は全て多結晶であった。成長温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ では AgInSe_2 の小さいピークが観察されたが、二元系材料の Ag_2Se と In_2Se_3 のピークが観察されたほか、 AgIn_5Se_8 の異相のピークも観察された。これは二元系材料の一部が反応せずに残ったものであると考えられる。成長温度上昇にしたがって異相は減少した。同時に、 AgInSe_2 のピーク強度は成長温度上昇にしたがって増加し、成長温度 $650, 700\text{ }^\circ\text{C}$ でほぼICDDのピークと一致した。XRDスペクトルの回折位置から格子定数と粒径サイズを求めた。格子定数は成長温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ から $550\text{ }^\circ\text{C}$ ではICDDの値より増加した。XRDスペクトルで観察されたように、異相による影響が考えられる。しかし、成長温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ から $700\text{ }^\circ\text{C}$ ではICDDの a 軸、 c 軸の値に近づいた。これは成長温度上昇にしたがって異相が減少したことで、値が近づいたものと考えられる。粒径サイズは成長温度上昇にしたがって増大傾向を示した。成長温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ で最小の 65 nm 、 $650\text{ }^\circ\text{C}$ で最大の 88 nm の結果が得られた。

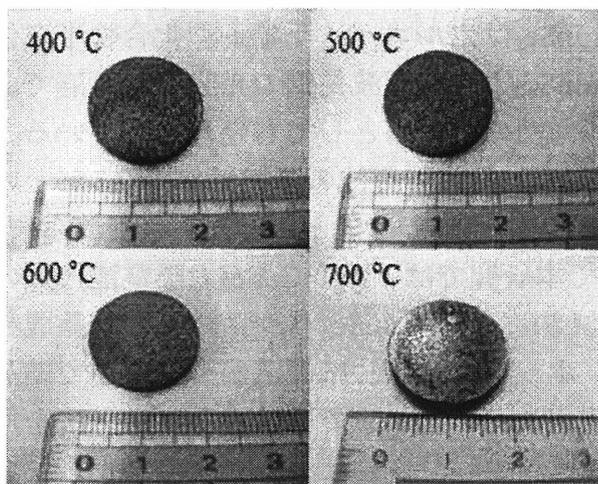


Fig. 1 Sample photographs ($400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$)

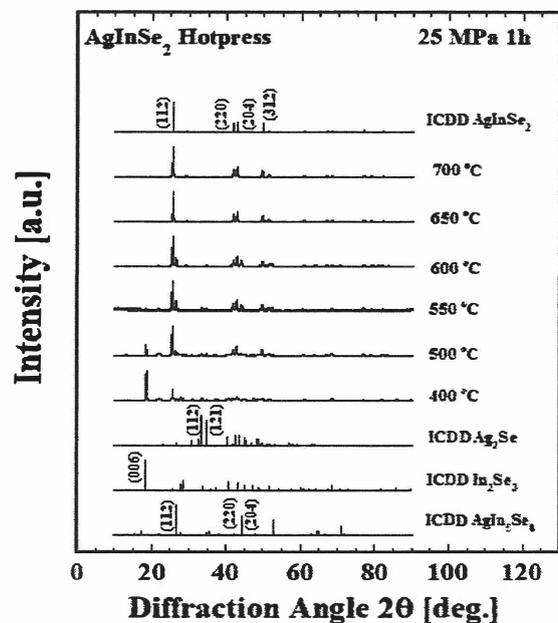


Fig. 2 XRD spectra

Fig. 3 に比重測定の結果を示す。文献によるとAgInSe₂の密度は 5.792 g/cm³⁷⁾である。成長温度 400 °Cから 650 °Cでは文献値よりも小さい値であった。XRDの結果より、異相が原因と考えられる。650 °Cのスペクトルでは異相が確認できなかったが、測定結果より異相の存在が考えられる。成長温度 700 °Cで 5.80 g/cm³という結果が得られた。これは文献値とほぼ同じ値であった。

Fig. 4 にEPMAの結果を示す。成長温度上昇にしたがって、化学量論的組成比に近づき、成長温度 700 °Cで最も化学量論的組成比に近づいた。このとき、Ag-poor, In-poor, Se-richであった。考えられる欠陥としては、Ag空孔 (V_{Ag})、In空孔 (V_{In})、格子間のSe (Se_i)、AgサイトのSe (Se_{Ag})、InサイトのSe (Se_{In}) が考えられるが、ホール測定の結果よりn型の伝導型を示したことからSe_{Ag}やSe_{In}が考えられる。

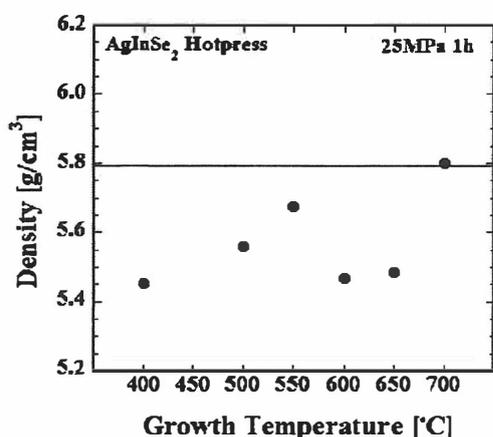


Fig. 3 Density of AgInSe₂

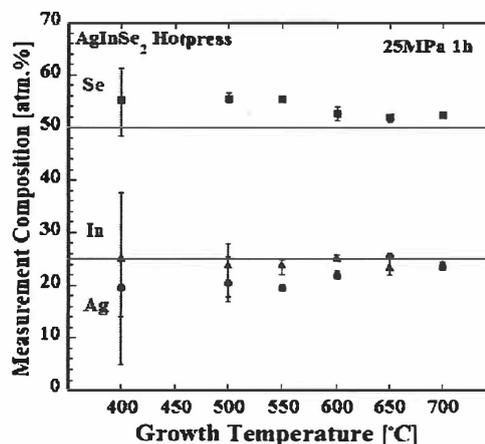


Fig. 4 EPMA results

Figs. 5, 6 にホール測定における抵抗率の結果と、キャリア濃度と移動度の結果を示す。試料表面にはオーミック電極としてInを蒸着法で作成した。全ての試料でオーミック特性が得られた。成長温度上昇にしたがって、抵抗率は増加傾向、キャリア濃度は減少、移動度は増加傾向を示した。これはXRDの結果より異相の減少によるものと考えられる。単相が得られた成長温度 700 °Cでの抵抗率は 0.16 Ωcm、キャリア濃度は $7.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度は $73 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という結果が得られた。これは一方向凝固法で作成されたAgInSe₂バルク結晶と近い値であった¹¹⁾。また、ホール測定、サーモプロープ測定の結果、n型の伝導型を示したことから、本実験で作成した試料は全てn型であることがわかった。バルク結晶・薄膜問わず、AgInSe₂に関する文献において、n型の伝導型を示すことが報告されているが^{3, 12)}、本実験で作成した試料でも文献と同じ結果が得られた。

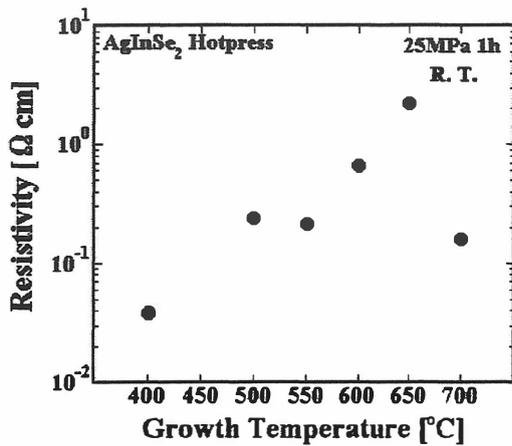


Fig. 5 Resistivity of AgInSe₂

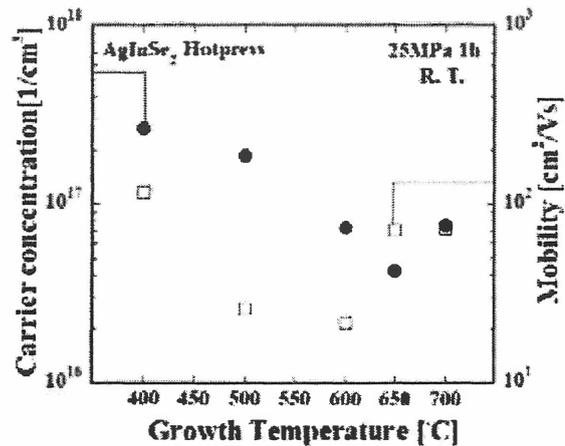


Fig. 6 Carrier concentration and electron mobility of AgInSe₂

4. 結論

ホットプレス法によりAgInSe₂バルク結晶を成長温度 400 °Cから 700 °C、圧力 25 MPa、成長時間 1 時間で作成した。XRDの結果、成長温度 700 °CでAgInSe₂の単相が得られた。比重測定の結果、成長温度 700 °Cで 5.80 g/cm³であった。EPMAの結果、成長温度 700 °Cで化学量論的組成比に最も近づき、Ag-poor, In-poor, Se-richであった。この試料はn型の伝導型を示したことから、n型起因の欠陥として、Se_{Ag}やSe_{In}が考えられる。ホール測定の結果、成長温度増加にしたがって、抵抗率は増加傾向、キャリア濃度は減少傾向、移動度は増加傾向を示した。成長温度 700 °Cで抵抗率は 0.16 Ωcm、キャリア濃度は 7.6 × 10¹⁶ cm⁻³、移動度は 73 cm²V⁻¹s⁻¹であった。

参考文献

- 1) 山本 信行:新しい機能性半導体材料をめざして p. 19(アイピーシー出版部, 1989)
- 2) M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas and R. Noufi, Prog. Photovolt: Res. Appl. **13** (2005) 209.
- 3) K. Yamada, N. Hoshino, T. Nakada, Sci. Technol. Advanced. Mater. **7** (2006) 42.
- 4) A. Kinoshita, H. Matsuo, K. Yoshino, T. Ikari and K. Kakimoto, Phys. Stat. Sol. (c) **3** (2006) 2093.
- 5) K. Yoshino, H. Komaki, T. Kakeno, Y. Akaki and T. Ikari, J. Phys. Chem. Solid. **64** (2003) 1839.
- 6) H. Komaki, K. Yoshino, S. Seto, M. Yoneta, Y. Akaki and T. Ikari, J. Cryst. Growth **236** (2002) 253.
- 7) ICDD No. 00-035-1099.
- 8) ICDD No. 00-024-1041.
- 9) ICDD No. 00-034-0455.
- 10) ICDD No. 00-033-1397.
- 11) K. Yoshino, N. Mitani, M. Sugiyama, S. F. Chichibu, H. Komaki and T. Ikari, Physica B **302-303** (2001) 349.
- 12) S. Ozaki and S Adachi, J. Appl. Phys. **100** (2006) 113526.

CuInS₂結晶の束縛励起子に関連した欠陥

Defects properties associated with bound excitons of CuInS₂ crystals

大阪府大院 工¹、千葉工業大 工²、宮崎大 工³

岸杭 薫¹、沈 用球¹、脇田 和樹²、吉野 賢二³

K. Kishikui¹, Y. Shim¹, K. Wakita², K. Yoshino³

Osaka Prefecture Univ.¹, Chiba Institute of Technology², Miyazaki Univ.³

Abstract The time-resolved photoluminescence of bound excitons in bulky single crystalline CuInS₂ grown by the hot press method have been investigated. It is found that radiative decay of the bound exciton at 1.510 eV is well-represented by a single exponent at low temperature. In this work, the emission exhibits very fast decay so that it is dominated by the non-radiative recombination or relaxation of excitons. From the results of excitation-intensity dependence of the emission intensity, a ionized charge is to be assigned to the defect center associated with the bound exciton at 1.510 eV. We have also examined the origin of defect centers associated with the observed bound excitons.

1. はじめに

CuInS₂は太陽電池に適した 1.5 eVのバンドギャップをもち、光の吸収効率がよく、無毒性であることから高効率薄膜太陽電池材料として期待されている。しかし、CuInS₂太陽電池としての変換効率は 12.3%であり¹⁾、更なる変換効率向上のための一つとしてCuInS₂の欠陥特性を十分理解する必要がある。

これまで、ヒーター移動法(THM)法およびブリッジマン(BG)法で作製したCuInS₂バルク結晶において観測した 4 つの束縛励起子の時間分解フォトルミネッセンス(PL)特性などを解析し、各束縛励起子の輻射寿命および欠陥の電荷状態について報告した^{2,3)}

今回、ホットプレス(HP)法で作製したCuInS₂バルク結晶において、THMおよびBG法で作製した結晶では見られなかった 1.510 eVにピークをもつ発光を観測した。ここでは、新たに観測した発光について時間分解PL特性や発光強度の励起強度依存性などを調べて考察を行った。また、これまでに観測された束縛励起子の欠陥の起源について検討した。

2. 実験方法

PL測定を試料として、HP法で作製したCuInS₂バルク単結晶を用いた。試料は 10 Kまで冷却可能なHe循環型クライオスタットに取り付けた。励起光源としてTi:Sapphireレーザー(繰り返し周波数 82 MHz、パルス幅 100 fs)を用いた。励起光のエネルギーは 1.62 eV、励起強度は 0.05 から 4 W/cm²である。時間分解PLスペクトルはストリー

カメラ(時間分解能 約 15 ps)を用いて観測した。

3. 結果・考察

3-1. E_{x6} の特性

図 1 にHP-CuInS₂のPLスペクトルを示す。発光スペクトルはガウス関数により、今回観測した 1.510 eVにピークを持つ発光(E_{x6})と、以前の報告⁴⁾から 2つの束縛励起子発光(E_{x4} : 1.516 eV、 E_{x5} : 1.514 eV)およびDV発光(1.523 eV)に波形分離した。今回は最も強度の高い E_{x6} に注目した。

図 2 は E_{x6} の発光減衰特性である。発光減衰曲線は指数関数的であり、この減衰から求めた発光寿命は 125.5 psである。 E_{x6} および以前に求めた各束縛励起子の発光寿命の値^{2,3)}と結合エネルギーとの関係を図 3 に示す。ここで、結合エネルギーは自由励起子と束縛励起子のエネルギー差とした。

Rashbaの報告により束縛励起子の輻射寿命

は束縛エネルギーの 1.5 乗に比例することが示されている^{5,6)}、図から E_{x1} 、 E_{x2} 、 E_{x3} の発光寿命は理論直線によく一致しておりこれらの発光寿命を輻射寿命としたが、今回観測した E_{x6} の発光寿命(125.5 ps)は E_{x4} の発光寿命と同様に、この理論直線の値よりも非常に小さくなることがわかった。このことから E_{x6} の発光減衰は非輻射再結合および非輻射緩和によって支配されていると推測した。

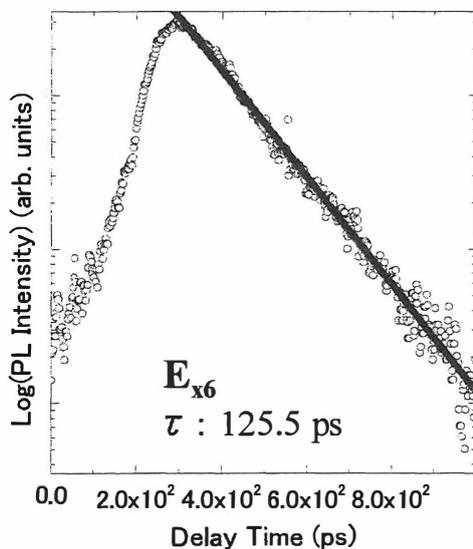


Fig. 2. PL decay curve for E_{x6} emission under excitation power-density of 1.9 W/cm².

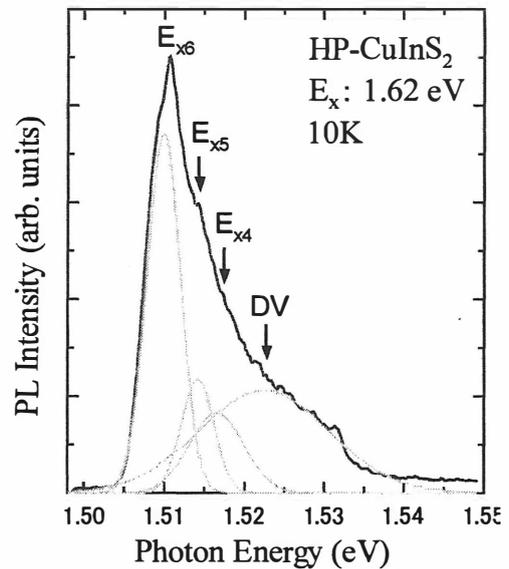


Fig. 1. PL spectrum of CuInS₂ crystals near the band edge at 10 K for an excitation energy of 1.61 eV.

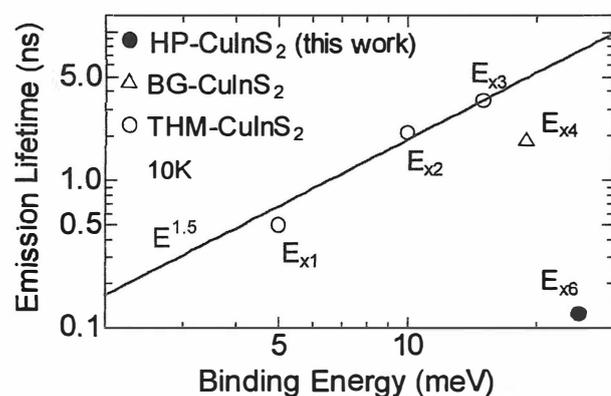


Fig. 3. Estimated radiative lifetime of the bound excitons is plotted as a function of binding energy obtained as the energy difference between the free exciton and each bound exciton.

図4に弱励起領域($0.05 - 1 \text{ mW/cm}^2$)における、 E_{x6} のPL強度の励起強度依存性を比較のために以前求めた E_{x1} , E_{x2} , E_{x4} のデータ³⁾とともに示した。 E_{x1} , E_{x2} , E_{x3} , E_{x4} ではそれぞれPL強度が励起強度の1.5乗に比例しているため、これらの束縛励起子は中性欠陥に束縛されていると推測した^{2,3)}。一方、今回観測した E_{x6} は、PL強度が励起強度の一乗に比例しているため励起子はイオン化した欠陥に束縛されていると考えられる。

3-2. 束縛励起子に関連した欠陥

これまでに観測した CuInS_2 の束縛励起子に関連した欠陥の起源について検討する。電子-フォノン結合を考慮してクーロン相互作用から求めた各欠陥と励起子との束縛エネルギー⁷⁾を表1に示す。

以前のアニール処理による研究⁸⁾から、 E_{x2} はアクセプタ準位 $170 - 180 \text{ meV}$ を形成する S_i ⁹⁾に束縛され、また E_{x3} は CuInSe_2 ではアクセプタ準位 170 meV を形成する V_{In} ¹⁰⁾またはアクセプタ準位 290 meV を形成する Cu_{In} ¹⁰⁾に束縛されていると推論している。この推論ではそれぞれの準位は中性欠陥と仮定していたが、その後の励起強度依存性の実験から得られた結果と矛盾は無い。また、 CuInS_2 では電子に対する正孔の有効質量の比は 0.12 ⁷⁾であることからイオン化アクセプタに束縛された励起子の存在は完全に否定はできないが¹¹⁾、事実上その確率は非常に低いと考えられる。よって、 E_{x6} を束縛する欠陥は束縛エネルギーが 43 meV であるイオン化ドナー(表1)とした。この束縛エネルギーは、LewerenzとDietzが報告¹²⁾した V_S が形成するドナー準位の値(表2)と近い。このことから、 E_{x6} は V_S のイオン化したドナーに束縛されていると考えた。また計算から求めた各欠陥と励起子との束縛エネルギー(表1)と欠陥の準位(表2)との比較から、 E_{x1} は V_{Cu} の中性アクセプターに、 E_{x4} は In_i の中性ドナーに

Fig. 1. Possible values of donor and acceptor levels as calculated for the emission lines $E_{x1} - E_{x4}$, E_{x6} .

| 束縛励起子 | ドナー準位 (meV) | アクセプタ準位 (meV) |
|----------|-------------|---------------|
| E_{x1} | 19 (中性) | 83 (中性) |
| E_{x2} | 37 (中性) | 167 (中性) |
| E_{x3} | 56 (中性) | 250 (中性) |
| E_{x4} | 70 (中性) | 317 (中性) |
| E_{x6} | 43 (イオン化) | 30 (イオン化) |

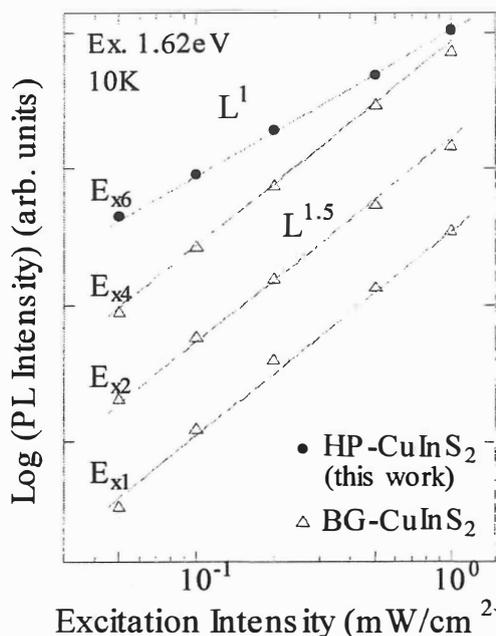


Fig. 4. The emission intensities of the bound excitons E_{x1} , E_{x2} , E_{x4} and E_{x6} vs. excitation intensity.

Table. 2. Defect level data of CuInS_2 crystal from Lewerenz and Dietz.⁹⁾

| ドナー | | アクセプタ | |
|-------------------------|---------|-----------------|---------|
| 起源 | 準位 | 起源 | 準位 |
| V_S | 35 meV | V_{Cu} | 80 meV |
| In_{Cu} | 110 meV | S_i | 170 meV |
| In_i | 70 meV | | |

束縛されていると推論した。以上、各束縛励起子に関連する欠陥について推定した結果を表3に示す。しかし欠陥の同定を確かなものにするために、今後、アニール実験などにより、欠陥の起源のさらなる研究が必要である。

4. まとめ

本研究では、ホットプレス法で作製したCuInS₂バルク結晶の時間分解PL測定を行った。今回、THM、及びBG法で作製されたCuInS₂バルク結晶では観測されなかった1.510 eVで新たなピーク(E_{x6})を観測したので、E_{x6}について検討した。その結果、E_{x6}の発光寿命は125.5 psと非常に速く、非輻射の再結合や緩和が発光減衰を支配していると考えた。また、PL強度の励起強度依存性から、E_{x6}はイオン化した欠陥に束縛された束縛励起子である事が判明した。さらに、これまでのデータから、CuInS₂の束縛励起子に関連する欠陥について検討し、その起源を推論した。

Table. 3. Speculated defects associated with the observed bounds excitons.

| 束縛励起子 | 欠陥 |
|-----------------|------------------|
| E _{x1} | V _{Cu} |
| E _{x2} | S _i |
| E _{x3} | Cu _{In} |
| E _{x4} | In _i |
| E _{x6} | V _S |

参考文献

- 1) R. Kaigawa *et al.*, Thin Solid Films **415** (2002) 266.
- 2) K. Wakita *et al.*, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 3083.
- 3) N. Ogushi *et al.*, phys. Stat. sol. (c) **3** (2006) 2899.
- 4) K. Yoshino *et al.*, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 742.
- 5) E. I. Rashba and G. E. Gurgenishvil, Sov. Phys. Solid State **4**, (1962) 759.
- 6) E. I. Rashba, Sov. Phys. Semicond. **8** (1975) 807.
- 7) J. J. M. Binsma *et al.*, J. Lumin. **27** (1982) 55.
- 8) K. Wakita, M. Matsuo, G. Hu, M. Iwai, N. Yamamoto, Thin Solid Films **431** (2003) 184.
- 9) H. J. Lewerenz, N. Dietz, J. Appl. Phys. **73** 4975 (1993).
- 10) S. B. Zhang, *et al.*, Pys. Rev. B **57** (1998) 9642.
- 11) H. B. Bebb and E. Williams, in Semiconductor and Semimetals, (Academic, 1964) No.8 Chap.4, p.303.

ZnSnP₂バルク結晶成長と光学的評価

Optical properties of ZnSnP₂ bulk crystal grown by normal freezing and temperature difference method

小日向良介¹⁾、中谷圭吾¹⁾、峯村武宏¹⁾、宮内啓輔¹⁾、杉山睦¹⁾、中西久幸¹⁾、白方祥²⁾

¹⁾東京理科大学 理工学部 電気電子情報工学科

²⁾愛媛大学 工学部 電気電子工学科

R. Obinata¹⁾, K. Nakatani¹⁾, T. Minemura¹⁾, K. Miyauchi¹⁾

M. Sugiyama¹⁾, H. Nakanishi¹⁾, S. Shirakata²⁾

¹⁾Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science

²⁾Faculty of Engineering, Ehime University

Abstract The photoluminescence spectra of the bulk ZnSnP₂ crystals grown by the normal freezing and temperature difference methods are observed. The ionization energies of the Sn_{Zn} and V_{Zn} levels are estimated to be approximately 110 – 120 meV and 40 – 50 meV, respectively. These results are the first step toward realizing the novel function or optical devices such as solar cells using ZnSnP₂.

1. はじめに

ZnSnP₂はカルコパイライト構造で約 1.6eV の禁制帯幅をもつ[1]直接遷移型半導体である。光吸収係数が高く、第三世代の太陽電池材料として期待することが出来る。現在太陽電池材料として主に Si が使用されているが、Si の禁制帯幅は約 1.0eV であり太陽電池に最適な禁制帯幅 1.4eV と大きく異なっている。また Si は間接遷移型半導体であるため光吸収係数が小さく、薄膜太陽電池材料として適さない。さらに現在 Si に代わる第二世代太陽電池材料として注目されているCu(InGa)Se₂は、希少金属 In, Ga や有害元素 Se を含んでいるため、原料コストや環境への影響の面で問題がある。これに対し ZnSnP₂は構成する元素 Zn, Sn, P のクラーク数の順位がそれぞれ 30, 31, 13 位であり、原料が豊富に存在する。さらに、人体や周囲の環境への影響の大きい物質を使用しないことから、安価に製造できる可能性があり環境への影響の少ない半導体である。

この物質は 1950 年代から研究されており、理論計算の結果[2]やバルク結晶を用いた評価の結果[3]が報告されている。また近年では薄膜の成長の報告[4]もある。しかしこの物質の研究報告例は非常に少ない。ZnSnP₂を薄膜太陽電池へ応用するための第一歩として、基礎的な物性を調査するためにバルク結晶成長を試みた。

2. 実験方法

ノーマルフリージング(NF)法、温度差溶液成長(TD)法 [5]を用いて ZnSnP₂の成長を行った。成長には温度を上部・下部独立にコントロールできる縦型炉を用いた。Fig. 1 に装置概略図を示す。

NF 法では、Zn, Sn, P を化学量論比となるように封入し、温度差をつけずに最高温度を 620~950°C と設定し昇温した後に 3°C/h で徐冷した。

TD 法では、Sn を溶媒として用い Zn₃P₂と共に石英アンフルに真空封入した。上下に温度差を設けることにより Zn₃P₂の Sn 溶媒に対する溶解度

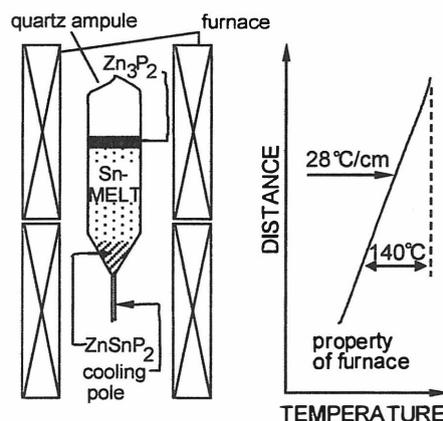


Fig. 1 Schematic representation of the growth system of ZnSnP₂ crystal by TD method.

を上部と下部で変化させることで、溶液中で拡散が起こり上部より下部へ Zn_3P_2 が輸送され、過剰分がアンブル底部で Sn と化合し $ZnSnP_2$ として析出する。底部を $500^\circ C$ 、上部を $600 \sim 700^\circ C$ と設定し 103 時間維持した後、室温まで急冷した。

成長した試料は、構造評価に X 線回折(XRD)測定、光学評価にフォトルミネッセンス(PL)測定を用いた。

3. 結果および考察

NF 法、TD 法を用いて成長した試料の代表的な XRD パターンを Fig. 2 に示す。NF 法を用いた試料では ZnP_2 の異相があるものの、(101)、(103) 回折などよりカルコパイライト構造の $ZnSnP_2$ 結晶が成長していることが確認できた。TD 法を用いた試料では異相のない結晶が成長していることが確認できた。

NF 法を用いた試料では異相も確認できたが一般的に良質な結晶が成長できるので、PL 測定を行った。Fig. 3(a)に PL の温度依存性を示す。主ピークにそれぞれ P1~P6 までラベルを付けた。過去に報告された ZnP_2 の PL スペクトル[6]より、P1~P4 は ZnP_2 に起因する発光の可能性があるが、P5、P6 は $ZnSnP_2$ に起因する発光と推測できる。昇温により、浅い準位からバンドへのキャリアの熱的励起が生じ発光強度が下がると仮定し、それぞれのピークの活性化エネルギーを見積もると、約 $40meV$ となった。

このピークの発光の種類を推測するため励起光強度依存性を測定した。Fig. 3(b)に 15K における PL の励起光強度依存性を示す。 $ZnSnP_2$ に起因すると考えられる発光 P5、P6 についてピークのシフトを確認できないことから、伝導帯-アクセプタ準位間あるいはドナ準位-価電子帯間の発光であると推測した。

前回の報告より PL の浅い不純物準位は $50meV$ [7]であり、カルコパイライト構造での 1,2 族の元素の空孔ができやすいという特徴や、過去に報告された同族の化合物半導体 $ZnGeP_2$ [8]との比較より、欠陥の種類が V_{Zn} であると推測した。

TD 法を用いて成長した試料の温度依存性を Fig. 4(a)に示す。NF 法の場合と同様に主ピークの活性化エネルギーを見積もると、約 $70meV$ となった。

このピークの発光の種類を推測するため励起光強度依存性を測定した。Fig. 4(b)に 15K における PL の励起光強度依存性を示す。主ピークの

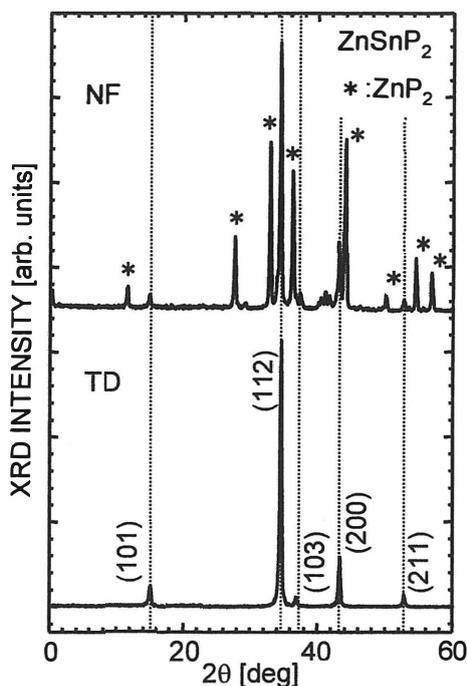


Fig. 2 Powder X-ray diffraction pattern of $ZnSnP_2$ grown by NF and TD method.

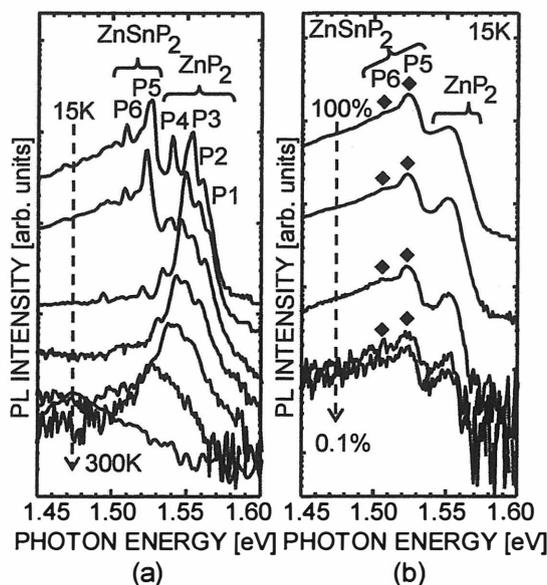


Fig. 3 PL spectra of a $ZnSnP_2$ by NF method as a function of (a) temperature, and (b) excitation power.

遷移エネルギーにシフトが確認されたことで、このピークはドナ-アクセプタペア発光に起因するものと推測した。また励起光強度とピークの強度の関係に次式[9]を用い、ZnSnP₂ のバンドギャップ (E_g) を 1.58eV と仮定してフィッティングした

$$J = D \frac{(h\nu_m - h\nu_\infty)^3}{h\nu_B + h\nu_\infty - 2h\nu_m} \exp\left\{\frac{-2(h\nu_B - h\nu_\infty)}{h\nu_m - h\nu_\infty}\right\}$$

J =励起光強度 D =定数 $h\nu_m$ =DAP 発光のエネルギー $h\nu_\infty$ =ドナ-アクセプタ間距離 $\gamma \rightarrow \infty$ での遷移エネルギー $h\nu_B$ =ドナ-アクセプタ間距離 $\gamma = R_B$ (浅い準位のボーア半径)での遷移エネルギー

フィッティング結果より 2 つの不純物準位を見積もると、80meV、120meV となり、それぞれの準位について、前回の報告[7]や ZnGeP₂[8]との比較よりその起源を推測した。深い準位は、前回の報告では 110meV の準位を Sn_{Zn} と推測しており、今回の見積もった準位(120meV)も近い値をとることから Sn_{Zn} と推測した。浅い準位は、前回の報告では 50meV の準位を V_{Zn} と推測しており、今回見積もった準位(80meV)は異なる値をとることから V_{Zn} 以外の起源であると推測した。

4. 結論

NF 法、TD 法を用いカルコパイライト構造 ZnSnP₂ の成長を行った。

NF 法を用いた試料では PL の温度依存より活性化エネルギーを約 40meV と見積もり、前回の報告、ZnGeP₂ との比較より欠陥の種類が V_{Zn} であると推測した。

TD 法を用いた試料では PL の温度依存性より活性化エネルギーを約 70meV と見積もった。また励起光強度依存性より、深い不純物準位を 120meV と見積もり、その起源を Sn_{Zn} と推測した。また浅い不純物準位を 80meV と見積もり、その起源は V_{Zn} 以外によるものと推測した。

参考文献

- [1] J. L. Shay, *et al.*, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications* (Pergamon, Oxford, 1975).
- [2] C. H. L. Goodman, *Nature* **179** 828 (1957)
- [3]. M. A. Ryan, *et al.*, *Journal of Materials Research* **2** 528 (1987).
- [4] G. A. Seryogin, *et al.*, *Applied Physics Letters* **74** 2128 (1999)
- [5] S. Shirakata, *et al.*, *Journal of Crystal Growth* **99** 781 (1990).
- [6] R. S. Berg, *et al.*, *Solid State Communications* **46** 101 (1983).
- [7] 宮内ら, 応用物理学会 多元系機能材料研究会 平成 18 年度 成果報告集, 37 (2006).
- [8] X. Jiang, *et al.*, *Physical Review B* **71** 205212 (2005).
- [9] E. Zacks *et al.*, *Physical Review B* **6** 3072 (1972).

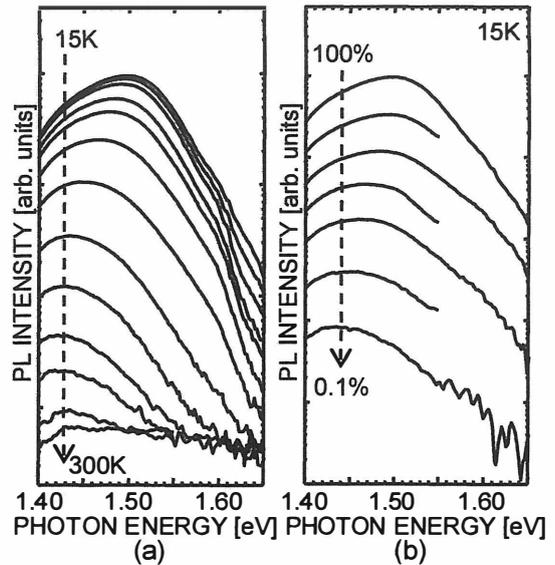


Fig. 4 PL spectra of a ZnSnP₂ by TD method as a function of (a) temperature, and (b) excitation power.

TlInS₂の屈折率温度依存性

Temperature dependence of refractive indices of TlInS₂

田代 亮¹、沈 用球¹、脇田和樹²、Nazim Mamedov³

大阪府大院工¹、千葉工大工²、アゼルバイジャン科学アカデミー³

R. Tashiro¹, Y. Shim¹, K. Wakita², N. Mamedov³

Osaka Prefecture University¹, Chiba Institute of Technology²

Azerbaijan National Academy of Sciences³

Abstract The incommensurate (IC) material, TlInS₂, with layered structure was studied by spectroscopic phase modulated ellipsometry on (001) surfaces at various temperatures (100K ~ 300K). By using an incoherent reflection model, the energy position of the absorption edge and the refractive indices in $E//C^*$ (n_e) and $E \perp C^*$ (n_o) configurations (C^* : the direction bisecting the angle between two optic axis, E : the electrical vector) of the incident light were obtained for a region of photon energies at and below the energy gap. The energy of absorption edge and the spectra of refractive indices for n_e and n_o components were found to exhibit an irregular behavior with temperature in the neighborhood of the IC phase. It is proposed that this behavior reflects the changes in electronic states and optical transitions between these states due to the IC phase transition.

1. はじめに

層状 3 元 TI 化合物 TlMeX₂ (MeX=InS, GaSe, GaS) は、室温では半導体であるが、温度の低下に伴いインコメンシュレート相 (IC 相) を経て強誘電体へと構造相転移を起こす IC 相転移物質である。この IC 相では、一部の原子の変位によって 1 方向の並進周期性が失われることでナノ空間変調構造を形成する。この変調構造は一種の超格子構造となり、バンド端付近に新たな電子準位を形成することが示されている¹⁾。また、温度や電場などの外場により変調構造の周期が変化することから、形成された電子準位も変化するので、IC 相を利用した新たな電子構造制御が可能になると考えられる。特に、3 元 TI 化合物では、IC 相に起因するメモリー効果^{2, 3)}や巨大ゼーベック係数⁴⁾も報告されており、この物質の IC 相に関する研究は基礎、応用の両面で興味深い研究対象である。

我々は、層状 3 元 TI 化合物の IC 相における電子構造や相転移によるその変化を明らかにするため、バンド間光学遷移と密接な関係がある光学定数に着目し研究を行っている。ここでは、TlInS₂ のバンド端エネルギーの温度依存性とバンド端以下の領域における屈折率スペクトルの温度依存性について調べた。そして、TI 化合物の相転移が物質の基礎定数である屈折率におよぼす影響や、バンド端付近の光学遷移エネルギーの温度依存性について考察した。

2. 測定および解析

測定は位相変調型分光エリプソメータを用い、 I_s , I_c 成分 ($I_s = \sin^2 \Psi \sin \Delta$, $I_c = \sin^2 \Psi \cos \Delta$: Ψ , Δ はエリプソパラメータ)の測定を行なった。また、既存のエリプソメータにクライオスタットを導入することで低温での測定を可能にし、100Kから300Kの範囲で測定を行なった。主屈折率成分の算出には、インコヒーレント反射モデル⁵⁻⁷⁾を用いた。TlInS₂はFig.1に示すように(001)面に垂直な方向に層が積層される層状構造を有しており(001)面に強いへき開性を持つ。このへき開面は試料表面の平坦性、清浄性からエリプソメトリ測定に適しているが、(001)面以外のエリプソメトリ用の測定面を得ることが難しくなっている。このインコヒーレントモデルは、測定面として光軸に垂直な(001)面のみを用いた場合でも、主屈折率の常光成分 n_o ($E // C^*$)と異常光成分 n_e ($E \perp C^*$)を求めることができるという特徴がある。測定試料は板状のTlInS₂単結晶(厚さ221 μm)を用いた。また、屈折率の分散モデルとしては、バンド端以下の領域を扱うため、Sellmeier分散式を用いた。

3. 結果と考察

Fig.2に低温分光エリプソメトリにより得られた I_c スペクトルの温度依存性を示す。 I_c スペクトルにみられるフリンジは、結晶の光学異方性に起因しており、常光(n_o)と異常光(n_e)が結晶内部で多重反射する場合に生じる干渉によるものである。結晶の吸収が大きくなれば、フリンジが消失することから、このエネルギー位置から近似的なバンド端エネルギーを見積もることが出来る。Fig.2の各温度の I_c スペクトルでフリンジ波形が消失するエネルギー位置を(↓)で示した。その見積もったバンド端エネルギーの温度依存性をFig.3に(○)で示す。

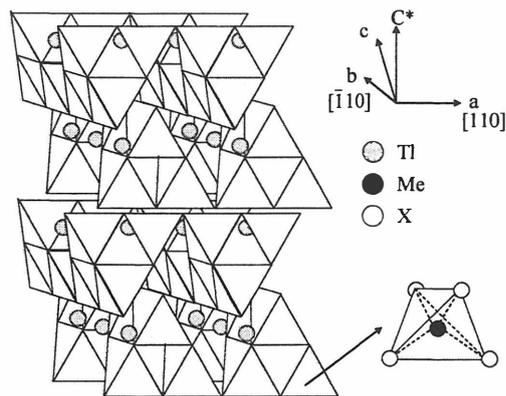


Fig.1 The layered crystal structure of TlInS₂.

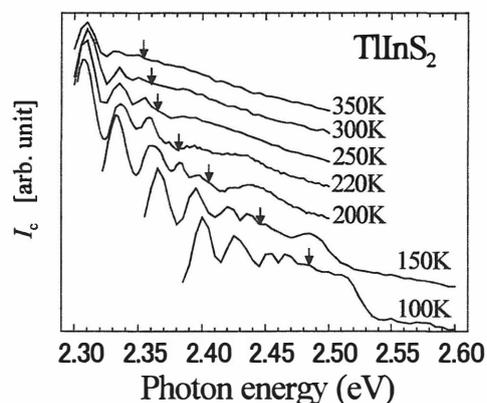


Fig.2 Temperature dependence of I_c spectra obtained from incoherent method.

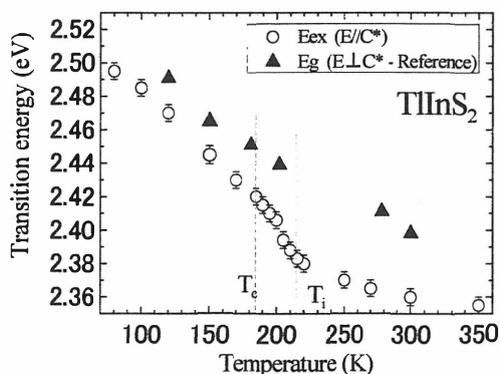


Fig.3 Temperature dependence of band edge energy of TlInS₂.

Fig.3 より、本測定により得られたバンド端エネルギーの温度依存性は、N-IC相転移温度である T_i (215K) で急激に変化しているのがわかる。また、IC-C相転移点 T_c (185K) においても温度依存性の変化が確認できる。この特異な温度依存性は、これまで報告されていた $TlInS_2$ のバンドギャップエネルギーの温度依存性⁸⁾ (▲) とは異なる。この差は、光学異方性に起因すると考えることができる。まず、(▲) のバンドギャップエネルギーは、(001) へき開面に対する垂直入射透過測定により得られたため、 $E \perp C^*$ の光に対するバンド端エネルギーとなる。一方、(001) へき開面に対するインコヒーレント反射測定法により得られた I_C スペクトルには $E \perp C^*$ と $E // C^*$ の両主成分の情報を含んでいるため、本測定により得られた結果 (Fig3 (○)) は、 $E \perp C^*$ と $E // C^*$ での両バンド端付近の遷移の複合した結果を表していると考えられる。従って、 $E \perp C^*$ のバンドギャップエネルギーの温度依存性には T_i での急激な変化は見られないため、 T_i , T_c における温度依存性の変化は、 $E // C^*$ のバンド端エネルギーの影響が大きいと考えることができる。 $E // C^*$ に対しては、バンド端で室温でも観測可能な励起子遷移が報告されており⁹⁾、相転移によりこの励起子遷移エネルギーが変化していると予想できる。

Fig.4, 5 には、バンド端以下の領域での $TlInS_2$ の屈折率 n_e ($E // C^*$)、 n_o ($E \perp C^*$) スペクトルの温度依存性を示す。このエネルギー範囲では、温度の低下に伴い両成分共に屈折率は増加していることがわかる。Fig.6 には入射光エネルギー 1.8eV における主屈折率 n_e 、 n_o の温度依存性を示し、Fig.7 に複屈折 $n_e - n_o$ の温度依存性も示した。Fig.6, 7 から、 T_i 、 T_c の相転移温度付近で、屈折率、複屈折の温度依存性に変化が見られた。これは、相転移によりバンド端付近の光学遷移の遷移エネルギー、振動子強度、ブロードニング

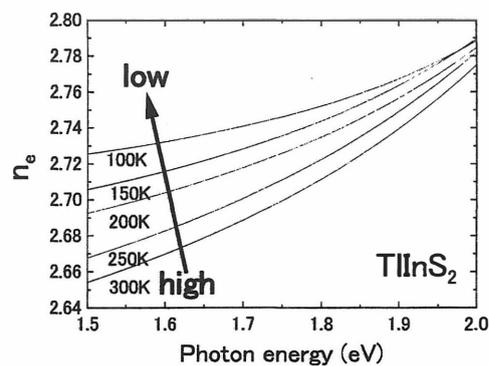


Fig.4 Temperature dependence of n_e .

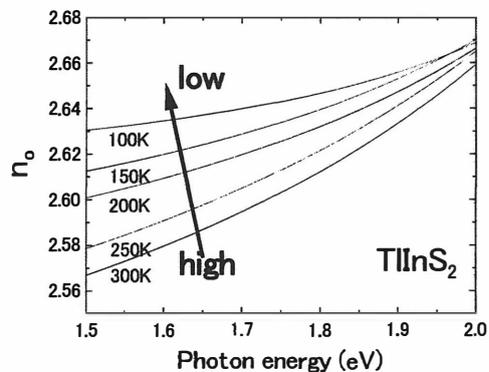


Fig.5 Temperature dependence of n_o .

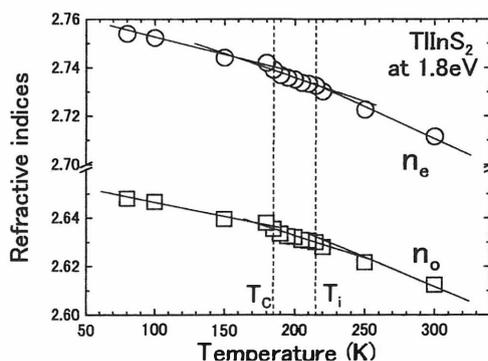


Fig.6 Temperature dependence of refractive indices at 1.8eV.

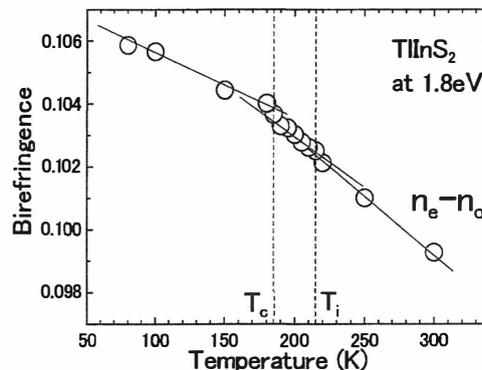


Fig.7 Temperature dependence of birefringence at 1.8eV.

等が変化したためと考えられる。また、この複屈折の温度依存性は、 n_o と n_e で温度依存性が異なり、相転移による影響も異なることを示している。

Table.1 には、Fig.6, 7 の各相における屈折率、複屈折の温度変化に対する温度勾配を示している。各相間の変化を見ると n_o と比較して n_e の温度勾配が大きく変化していることがわかる。これは、 n_o に比べて n_e の温度変化が相転移による影響を強く受けていると考えられ、 $E//C^*$ と $E\perp C^*$ に許容な光学遷移の温度依存性が異方性を示し、 $E//C^*$ に許容な遷移がより相転移による影響を大きく受けることを示唆しており、バンド端エネルギーの温度依存性やこれまでの報告⁹⁾と一致していた。

Table.1 Temperature coefficients of refractive indices and birefringence of TlInS₂ at 1.8eV.

| Temperature coefficients | C | IC | N |
|---------------------------------|--------|--------|--------|
| $dn_e/dT(K^{-1}) 10^{-4}$ | -1.198 | -1.684 | -2.323 |
| $dn_o/dT(K^{-1}) 10^{-4}$ | -1.013 | -1.368 | -1.965 |
| $d(n_e-n_o)/dT(K^{-1}) 10^{-5}$ | -1.850 | -3.160 | -3.563 |

4. まとめ

分光エリプソメトリ測定において、インコヒーレント反射モデルを適用することで、TlInS₂のバンド端エネルギーの温度依存性と透過領域における $E//C^*$ 成分(n_e)、 $E\perp C^*$ 成分(n_o)の主屈折率分散の温度依存性を求めた。N相、IC相、C相の各相間のバンド端エネルギーや n_o , n_e の変化は、バンド端付近の光学遷移のエネルギー、ブロードニング、振動子強度の温度依存性が相転移により変化したためである。また、これらの結果から、 $E//C^*$ 、 $E\perp C^*$ に許容な光学遷移の温度依存性が異方性を持ち、 $E//C^*$ に許容な遷移に関係するバンドが、より相転移に対して大きな影響を受けることが分かった。今後、バンド端やそれ以上のエネルギーでの誘電率スペクトルを測定することで、バンド端付近の光学遷移の温度依存性や相転移による影響について、詳細な検討を行なう。

参考文献

- 1) J. Grigas, E. Talik, phys. stat. sol. (b) **237** (2003) 494.
- 2) H. Uchiki, D. Kanazawa, N. Mamedov, S. Iida, J. Luminescence **87-89** (2000) 664.
- 3) L. G. Musaeva, A. M. Mamedov et al., Sov. Phys. Solid State **18** (1976) 822.
- 4) N. Mamedov, K. Wakita, A. Ashida, T. Matsui, K. Morii, Thin Solid Films **499** (2006) 275.
- 5) M. Kildemo, F. Hansteen, and O. Hunderi, J. Appl. Phys., **91**, No. 9 (2002) 5677.
- 6) Y. Shim, W. Okada, N. Mamedov, Thin Solid Films **509** (2006) 137.
- 7) W. Okada, Y. Shim, N. Mamedov, phys. stat. sol. (c) **3** (2006) 2919.
- 8) G. I. Abutalybov, S. G. Abdullaeva, and N. M. Zeinalov, Sov. Phys. Semicond, **16** (1982) 1348.
- 9) N. Mamedov et al., Proc. 25th Int. Conf. Semiconductor Physics, Osaka, 2000 (Springer-Verlag, Heidelberg, 2001) p.123.

CuIn₃Se₅を含むβ相における格子定数測定

Measurement of Lattice Constant for β Phase Solid Solution including CuIn₃Se₅

石巻専修大学 理工学部 情報電子工学科

望月勝美・大沼千春

Katsumi Mochizuki, Chiharu Oonuma

Department of Information Technology and Electronics, Faculty of Science
and Engineering, Ishinomaki Senshu University, Ishinomaki 986-8580

Abstract

The lattice constant in β phase including CuIn₃Se₅ are not reported so far and this study aims to examine the probable lattice constant of the solid solution. The result also presents the information on the ordered vacancy configuration of the CuIn₃Se₅. It is known that the lattice constants of a and c axis decrease with increasing the mole fraction of In₂Se₃ and the trend is explained by considering the increase of Cu vacancy with increasing In₂Se₃.

1. はじめに

太陽電池材料として実用化されているCuInSe₂系は、Cu₂Se-In₂Se₃ 2元系状態図のモル比50%に安定に存在するが、In₂Se₃のモル比68%から78%近傍にβ相として存在する相がある¹⁾。この相中にはOVC (Ordered Vacancy Compound) として知られているCuIn₃Se₅が存在する。この化合物は正方晶系のスタナイト構造(単位胞中にSe原子8個、In原子6個、Cu原子2個)を基本とし、単位胞中に25%のCuとInの空孔をもつ欠陥型カルコパイライト構造をもっており、直接遷移型半導体で、且つ有望な太陽電池材料でもある²⁾。本研究はこの相内の数種の組成をもつ固溶体を作製し、格子定数を精密測定して、a及びc軸の格子定数と組成と対応を確認する。また、単位胞中でSe原子位置は占有されているとして、CuあるいはIn原子の増減によって、結果が説明できるか検討した。

2. 実験方法

多結晶を合成するにあたって高純度化学社製の元素粉末Cu, In (いずれも4nines) 及び粒状Se (6nines) を出発原料とした。目標組成は擬2元系状態図を参考として、Cu₂Seに対するIn₂Se₃のモル分率(%)で評価し、68%、70%、72%、75%及び77%の固溶体を合成することとした。上記2元化合物の総量が各目標組成において約10g程度になるように、秤量し、乳鉢で良く混合した後、内径12mmΦの石英管中挿入して、真空封入する。この封入管を縦型電気炉で850℃、7日間熱処理して、固溶体を得た。合成多結晶の一部を取り出し、メノウの乳鉢で30分かけて微粉末にして、X線回折測定をCuKα線(40kV、20mA)を用い、走査速度2°/minで行った。

3. 結果と考察

図1に合成粉末の各種量組成におけるX線回折測定結果を示す。これらの回折パターンはカルコパイライト構造をもつCuInSe₂とほぼ同様のものである。この図を基に、次のような手順で、外挿法によって正確にa及びc軸の格子定数を求めた。

X線回折におけるBraggの式を(1)式にまた、正方晶系における格子面間隔dと面指数(h k l)の関係を(2)式に示す。nは正の整数である。n=1として、(1)、(2)式からdを消去すると、(3)式が得られる。また、(3)式を変形して、a軸及びc軸の格子定数a及びcを(c/a)の関数として、まとめると、それぞれ(4)及び(5)式が得られる。(4)、

(5)式は(c/a)を仮に1(a=c)とすると立方晶系の式となる。立方晶系の精密格子定数は観察された(h k l)面において(4)または(5)式から求められるそれぞれの格子定数aを回折角sinθの二乗、sin²θ = 1 (cos²θ = 0)に外挿することによって、求められることが良く知られている⁽³⁾。このことは、正方晶系においても、仮にもっともらしい(c/a)が与えられれば、立方晶系と同様に(4)と(5)式を用いて、外挿法によって正方晶系の格子定数a及びcが正確に見積もれることを示唆している。

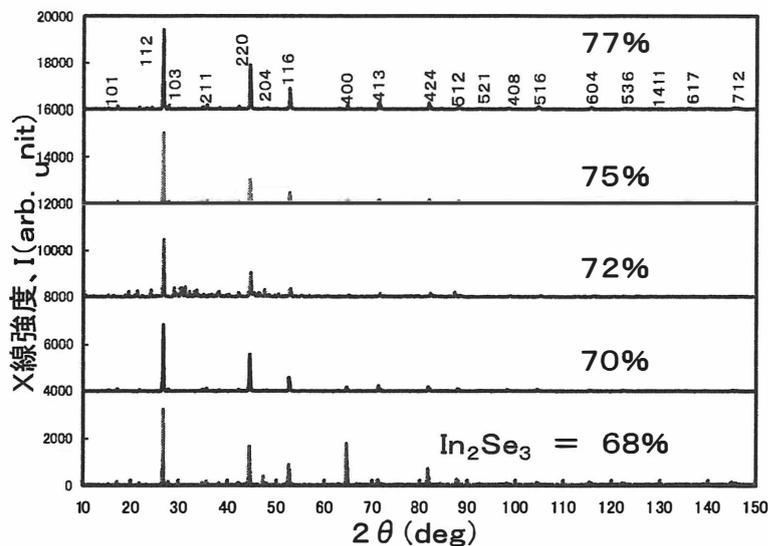
$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

$$1/d^2 = (h^2 + k^2) / a^2 + l^2 / c^2 \quad (2)$$

$$4 \sin^2 \theta / \lambda^2 = (h^2 + k^2) / a^2 + l^2 / c^2 \quad (3)$$

$$a = \lambda / 2 \sin \theta (h^2 + k^2 + l^2 / (c/a)^2)^{1/2} \quad (4)$$

$$c = \lambda / 2 \sin \theta ((c/a)^2 (h^2 + k^2) + l^2)^{1/2} \quad (5)$$



ここで、λはCu-Kα線の波長(1.54051Å)を示す。

図1
In₂Se₃ - Cu₂Se系において合成した固溶体粉末のX線回折図。図中にIn₂Se₃のモル%を示す

最適な(c/a)の値は高角度側のピークで、5つの試料に共通に出現していて、明瞭に回折角が判別でき、且つ、5つの試料において回折角の平均値からの偏差(Δθ)が最も小さい2つの

面((048)と(604)を選んだ。この2つ面から各試料における(c/a)の値が見積もられる。これを表1に示す。

| No | In ₂ Se ₃ (mol%) | a(nm) | c(nm) | c/a |
|----|--|-------|-------|-------|
| 1 | 68 | 0.576 | 1.155 | 2.005 |
| 2 | 70 | 0.576 | 1.151 | 1.997 |
| 3 | 72 | 0.576 | 1.156 | 2.006 |
| 4 | 75 | 0.575 | 1.152 | 2.002 |
| 5 | 77 | 0.575 | 1.151 | 2.001 |

表1 (048)及び(604)面から見積もった(c/a)値

このようにして見積もった(c/a)の値を一つの目安として、外挿法によって、最も確からしい格子定数a及びcを(4)及び(5)式に従って求めた。外挿法によって求めたa軸の格子定数の例を図2に示す。

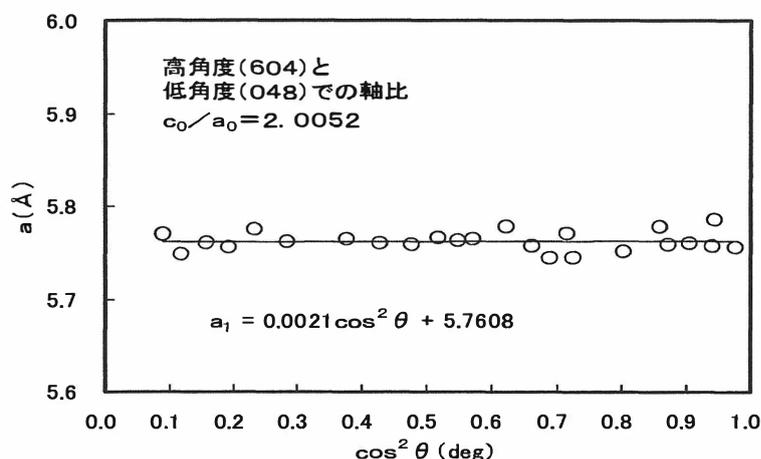


図2. モル比68%の試料((c/a)=2.0052)における外挿法による格子定数aの見積もり

この手順に従って、5つの試料全てにおいて、確からしい格子定数a及びcを求め、これをIn₂Se₃のモル%の関数として図3に示した。図中の黒丸(●)が実験値で白丸(○)は報告値(JSPDSの値)である。この結果から、実験値と報告値はほぼ対応していること、また、a、c軸とも固溶液中のIn₂Se₃濃度が増加すると共に単調に減少する傾向のあることが分かった。a軸の変化率は0.26%でc軸の変化率は0.43%でc軸の変化率が僅かながら大きいことが知られる。図4はスタナイト構造の単位胞においてSeが全て8個所定の位置に占有されると仮定して、各組成に対応する単位胞中でのCuとIn原子の増減率を示す。5つの組成全てにおいて、In原子は20%の空孔をもち、その濃度はIn₂Se₃のモル%によらずほぼ一定で、Cu原子がIn₂Se₃のモル%の増加に比例して減少する傾向が見られる。また、この減少の様子は格子定数の単調な減少と対応している。よって、観察した格子定数a、c軸の

In₂Se₃%の増加に伴う単調な減少はCu空孔の減少によって生じたと考えることによって説明できる。

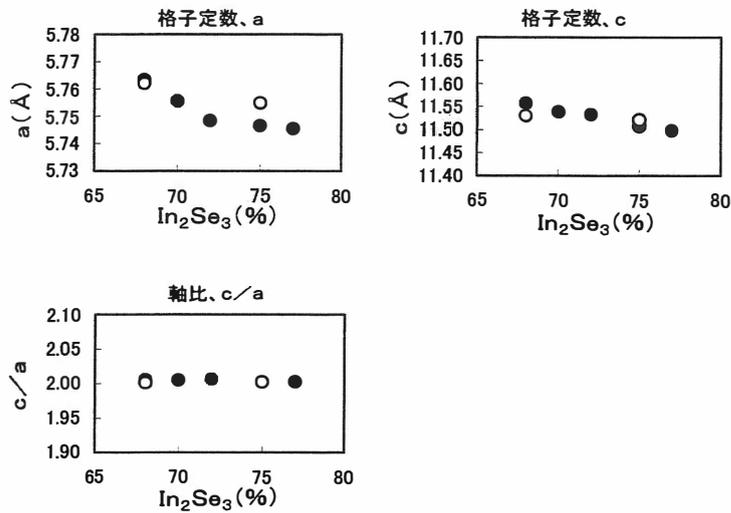


図3 実験で求めた確からしい格子定数a,c及び(c/a)の値とIn₂Se₃モル%との関係

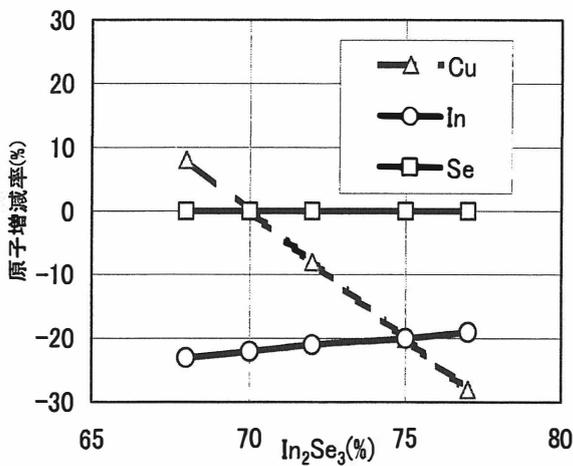


図4 単位胞中のSe原子8個が全て占有されると仮定して各組成に対応するCu及びIn原子の格子位置の占有率

4. 結論

Cu₂Se—In₂Se₃系のIn₂Se₃過剰側にあらわれるβ相内の格子定数の変化を厳密に測定することを試みた。その結果、a軸及びc軸共にIn₂Se₃のモル%増加と共に単調に減少する傾向が得られた。これはIn原子位置が20%の空孔をIn₂Se₃のモル%に関係なく保持し、Cu原子の原子位置の占有率の減少を考慮すれば、説明できることが知られた。

参考文献

- 1)U.-C.Boehnke and G.Kuhn,J.Mater.Sci.22,1635(1987).
- 2)T.Negami,N.Kohhara,M.Nishitani and T.Wada,Jpn.J.Appl.Phys.33,L1251(1994).
- 3)カリティ、X線回折要論(松村源太郎訳) p 320,アグネ社((1991).

Cu 過剰、不足状態の Cu(In,Ga)S₂ 薄膜の微細構造の比較

The comparison of the microstructure between
Cu-rich and Cu-poor Cu(In,Ga)S₂ solar cell absorber films

龍谷大学 理工学部 電子情報学科

海川龍治 森本篤史 上杉剛志

R. Kaigawa, A. Morimoto, T. Uesugi

Department of Electronics and Informatics, Ryukoku University

Seta, Otsu 520-2194, Japan

Abstract The microstructure of three-stage Cu-poor Cu(In,Ga)S₂ solar cell absorber have been compared with that of two-stage Cu-rich Cu(In,Ga)S₂ solar cell absorber using a high-resolution Transmission Electron Microscopy. It was found that the grains using three stage evaporation have more defects, twin crystals, and another crystal structure, and most of the grain boundaries are irregular, such as a sawtooth shape. The grains using two-stage evaporation have less defects, and the grain boundaries are straight. The difference of growth mechanism between three-stage and two-stage evaporation have been discussed with comparing with the case of Cu(In,Ga)Se₂.

1. はじめに

CuInS₂太陽電池は通常Cu過剰状態で作製される。Cu過剰状態で生成するCu-S副産物が硫黄をCuInS₂結晶に供給するので硫黄欠陥の密度を減らし、良質なp型CuInS₂結晶が生成するからである。我々は以前の研究で2段階成長法を用いたCu過剰状態のCu(In,Ga)S₂薄膜から太陽電池を作製し、Se-freeカルコパイライト系太陽電池の最高変換効率12.3%を記録した¹⁾。Se化合物系CuInSe₂ではCu不足状態で成長させても良質なp型薄膜が得られるため、KCNエッチングがいらないCu不足状態の3段階成長法が用いられてきた。しかし硫化物系CuInS₂の場合、狭いCu/In範囲でしかCuInS₂単相が生成せず、またCu不足状態で成長させた場合、硫黄欠陥が極端に多くなるのでホール密度が小さくなり、高品質p型CuInS₂結晶が得られないため、今までCu不足状態にする3段階成長法が用いられてこなかった。しかし我々は以前の研究で3段階成長法を用いたCu不足状態のCu(In,Ga)S₂薄膜を酸素熱処理した後、太陽電池を作製した結果、変換効率9.3%を記録した²⁾。本研究では今まで研究されてこなかった3段階成長法を用いて作製したCu不足状態のCu(In,Ga)S₂薄膜の微細構造を高分解能透過型電子顕微鏡を用いて調べ、Cu過剰状態のものと比較した。また2段階、3段階成長の過程をCuInSe₂系のものと対比させながら議論した。

2. 実験方法

Cu(In,Ga)S₂ 薄膜は、多元蒸着装置を用いて第1段階で基板温度 250°Cで In、Ga、S を蒸着し、第2段階で基板温度 510°Cで Cu、S を蒸着する 2 段階成長法によって作製した。第2段階は In+Ga より Cu が 20%過剰になったところで終了した。第3段階は基板温度を高温に保ったまま In、Ga、S を蒸着し、わずかに In+Ga 過剰になるまで蒸着をした。Transmission Electron Microscopy (TEM)は 300kV HITACHI H-9000UHR を用いて微細構造を観察した。TEM 観察用試料は機械研磨の後、イオンミリングによって作製した。2 段階成長薄膜は KCN エッチング後、3 段階成長薄膜はエッチング無しで太陽電池 (SLG/Mo/CIGS/CdS/i-ZnO/Al-ZnO/Ni-Al) を作製した。本研究で用いた 2 段階成長の Cu 過剰 Cu(In,Ga)S₂ 薄膜の太陽電池変換効率は 8.3%(total area)、3 段階成長の Cu 不足 Cu(In,Ga)S₂ 薄膜の太陽電池変換効率は 7.8%(total area)であった。

3. 実験結果と考察

Fig.1(a)は2段階成長させた as-grown 薄膜、Fig.1(b)は(a)を KCN エッチングし、表面の Cu-S を取り除いた薄膜、(c)は3段階成長させた as-grown 薄膜の SEM 像と成長モデルを示す。Fig.1(a)より2段階成長させた as-grown 薄膜の表面には半液体状態の Cu-S が覆っており、表面がほぼ平らであることがわかる。Fig.1(b)より表面の Cu-S を取り除くと表面が滑らかでなくなることがわかる。CuInSe₂ の場合はエッチング後の表面はより滑らかであることが知られているが、これは Cu₂Se (melting point 523°C) と Cu₂S (melting point 813°C) と融点に違いがあるためと考えられ、成膜温度において CuInS₂ + Cu₂S 状態で Cu₂S は完全に液化していないため CuInS₂ 表面を完全に滑らかにしないと考えられる。Fig.1(c)より3段階成長後の表面はより凹凸が大きくなっていることがわかる。

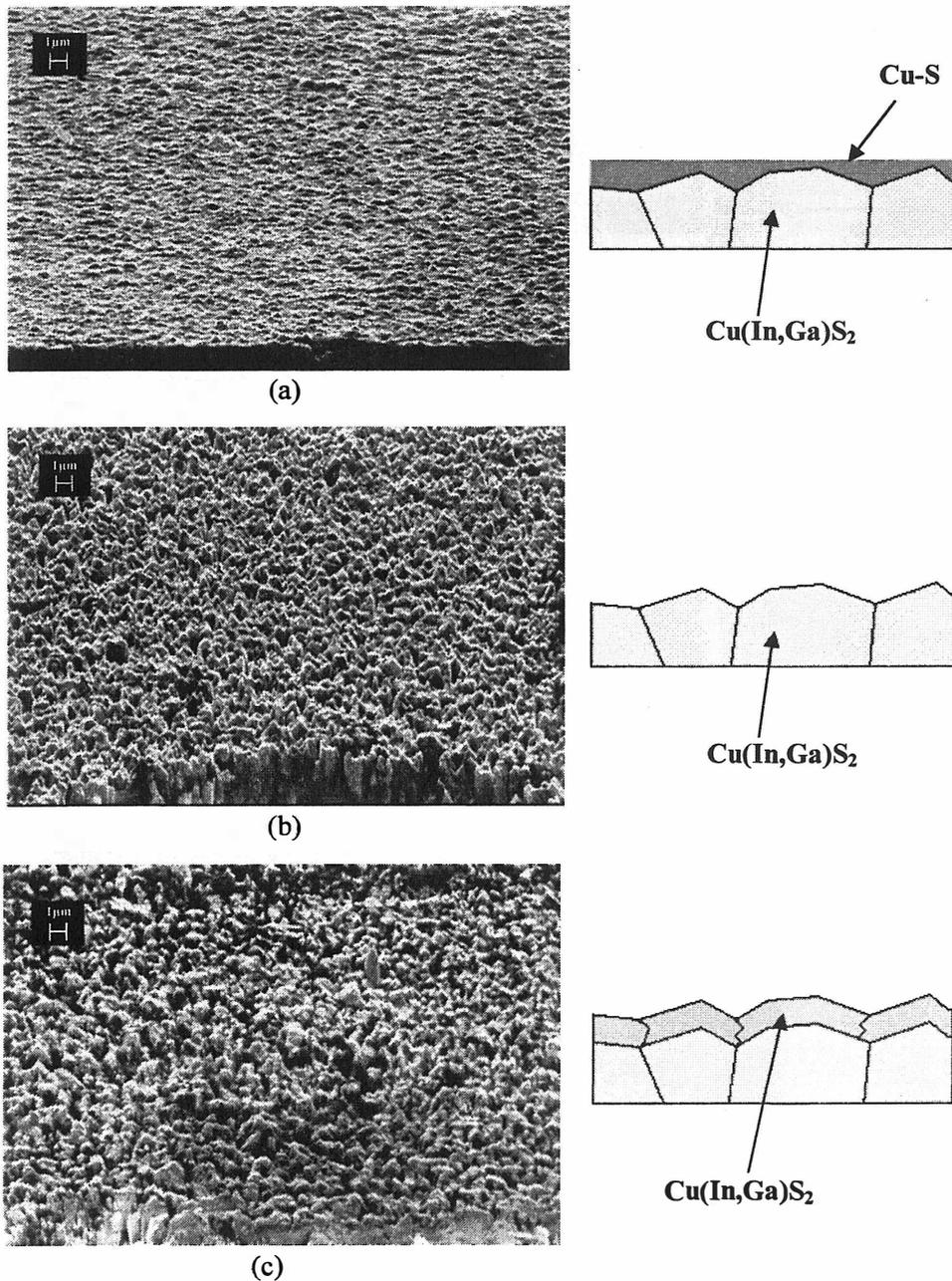


Fig.1 Surface SEM micrographs of an as-grown 2-stage film(a), an etched 2-stage film(b), and an as-grown 3-stage film(c).

Fig.2 に2段階成長法を用いて作製した Cu 過剰 Cu(In,Ga)S₂ 薄膜(エッチング後)の TEM 像を示す。電子線回折像から Cu(In,Ga)S₂ 結晶は良質であることを確認し、また異なる組成の結晶、アモルファス状態の粒界も存在せず、結晶粒同士が直接結合していることがわかった。粒界は直線的または滑らかな曲線を描き、結晶サイズは 300-1000nm であった。

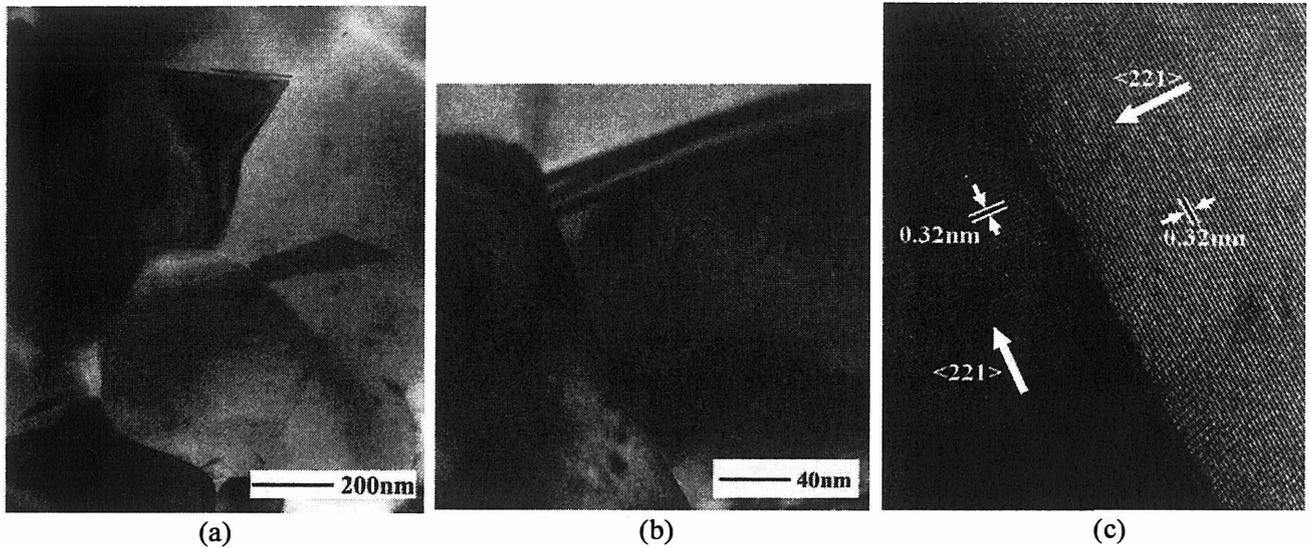


Fig.2 HR-TEM images in the neighborhood of the surface of an etched 2-stage film.

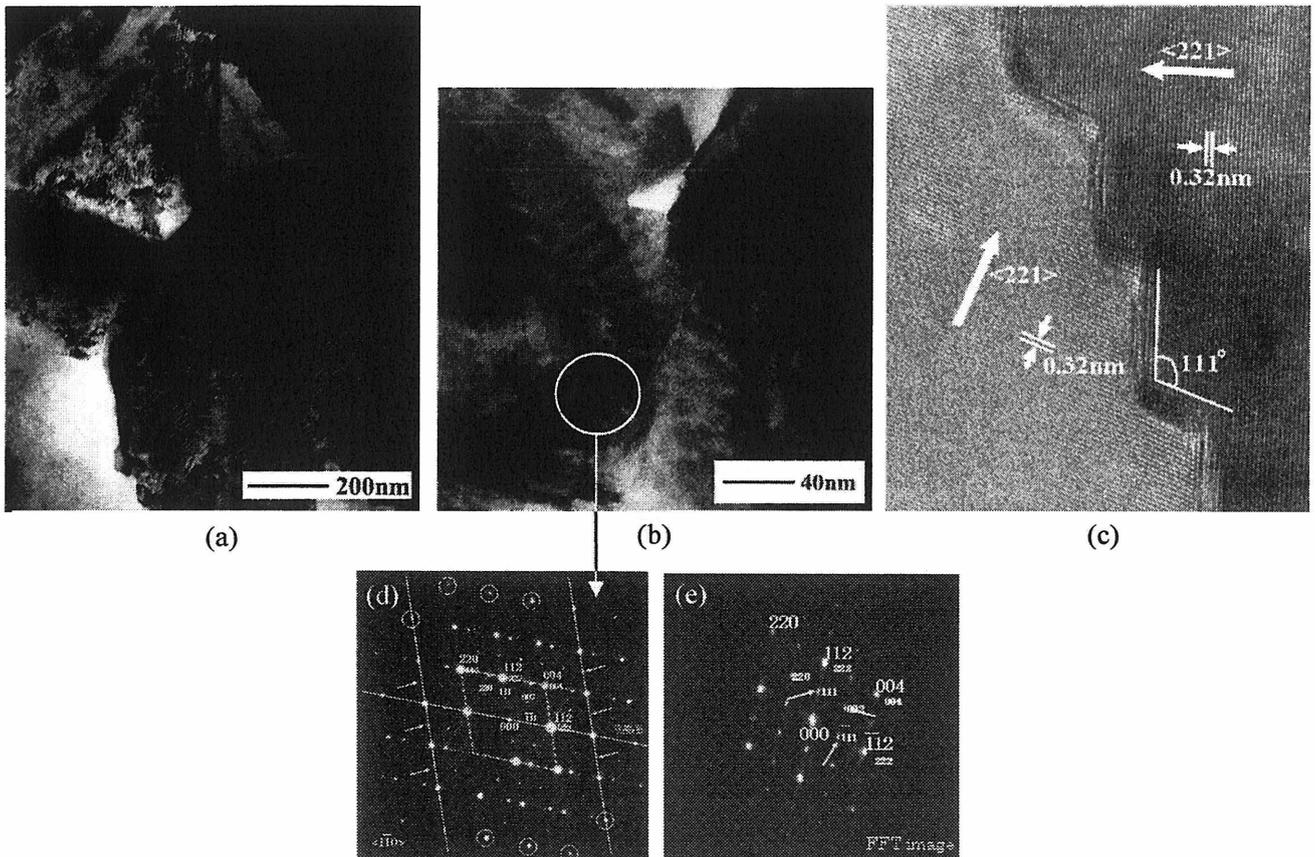


Fig.3 HR-TEM images in the neighborhood of the surface of an as-grown 3-stage film (a),(b),(c), the electron diffraction pattern (d), and the FFT image (e).

Fig.3 に 3 段階成長法を用いて作製した Cu 不足 Cu(In,Ga)S₂ 薄膜の TEM 像を示す。2 段階成長薄膜と同様に粒界にアモルファス相も存在せず、結晶粒同士が直接結合していることがわかった。しかし粒界は直線的ではなく、鋸刃状の歪な形状をしているものもあった。

2 段階成長では、まず(In,Ga)₂S₃ プリカーサーに Cu と S が蒸着され、プリカーサー内に拡散していく。固相反応により結晶成長し、粒子同士が結合し、Cu,S が粒子間を拡散することで粒界がより滑らかになり、より界面エネルギーが小さくなるようにゆっくり成長すると考えられる。Fig.2(c)はこのモデルを示唆している。

固相反応である第 2 段階成長とは異なり、第 3 段階成長は液相反応と考えられる。3 段階成長では、半液体の Cu-S 層上に In,Ga,S が蒸着され、Cu(In,Ga)S₂ 種結晶がまず生成し、(112)面に垂直な<221>方向に成長していくと考えられる。Fig.3(c)はこのモデルを示唆している。2 つの 111° の角度を持った種結晶が<221>方向に独立に成長し、Fig.3(c)で見られる場所では出会って鋸刃状の粒界を形成したと考えられる。この鋸刃状は大きな界面エネルギーを残して急速に結晶成長した結果、形成されたと考えられる。

Fig.3(b)に示した 3 段階成長で作製した Cu 不足の Cu(In,Ga)S₂ 薄膜 TEM 像の電子線回折像と FFT 像をそれぞれ Fig.3(d)、(e)に示す。回折像、FFT 像にストリークが見られることから(112)面に積層欠陥が多く含まれることがわかる。さらに鏡面对称の双晶も見られた。またスピネル構造の CuIn₅S₈ と考えられる結晶からの回折像も現れた。CuInS₂ の場合、0.92<Cu/In<1 の狭い Cu/In 範囲でしか CuInS₂ 単相が生成せず、わずかに Cu 不足状態になったときでも CuIn₅S₈ 結晶が現れると考えられる。CuInSe₂ では 0.77<Cu/In<1 の広い Cu/In 範囲で CuInSe₂ 単相が生成するので Cu 不足状態で成長させても良質な膜が得られるが、CuInS₂ の場合、Cu 不足状態では CuIn₅S₈ 結晶が直ちに成長するので高効率の太陽電池の作製が非常に難しい原因になると考えられる。

4. 結論

Cu 過剰 Cu(In,Ga)S₂ 薄膜の場合、異なる組成の結晶も存在せず、粒界は直線的または滑らかな曲線をしていることがわかった。Cu 不足 Cu(In,Ga)S₂ 薄膜結晶の粒界は直線的ではなく鋸刃状の歪な形状をしており、また成長方向の<221>方向に積層欠陥、双晶が多く見られることがわかった。さらに Cu 不足 Cu(In,Ga)S₂ 薄膜には CuIn₅S₈ 結晶と考えられる結晶も含まれていることがわかった。

謝辞

本研究は、NEDO 太陽光発電システム未来技術研究開発「スクリーン印刷/焼結法を用いた非真空 CIS 太陽発電の製造技術開発」として NEDO から委託を受けて実施したものである。

参考文献

- 1) R.Kaigawa, A.Neisser, R.Klenk, M.Ch.Lux-Steiner, Thin Solid Films, **415**(2002) 266
- 2) R.Kaigawa, T.Wada, S.Bakehe, R.Klenk, Thin Solid Films, **511-512** (2006) 430

有機金属を用いて Zn 添加した Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜太陽電池の試作

Formation of Zn-diffused CuInSe₂ film by thermal annealing using dimethylzinc

¹⁾東京理科大学 理工学部 電気電子情報工学科

²⁾東北大学 多元物質科学研究所

加藤忠佑¹⁾、阿部智泰¹⁾、河合貴史¹⁾、深山敦¹⁾、梅澤明央¹⁾、安庭宗弘¹⁾

中西久幸¹⁾、杉山睦¹⁾、秩父重英²⁾

T. Kato¹⁾, T. Abe¹⁾, T. Kawai¹⁾, A. Miyama¹⁾, A. Umezawa¹⁾, T. Yasuniwa¹⁾

H. Nakanishi¹⁾, M. Sugiyama¹⁾, and S. F. Chichibu²⁾

¹⁾Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science

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

Abstract CuInSe₂ *pn*-homojunction diodes were fabricated by the thermal diffusion of Zn into the *p*-type CuInSe₂ films using a dimethylzinc [(CH₃)₂Zn:DMZn] vapor. From the capacitance-voltage characteristics, the depletion layer width and diffusion potential of the junction were estimated to be 300 nm and 0.6 – 0.7 V, respectively.

1. はじめに

現在、CuInSe₂ (CIS)薄膜太陽電池のバッファ層として、化学溶液堆積(CBD)法によるCdSやZn系化合物、In系化合物が用いられている[1-3]。CBD-CdS バッファ層の役割は、ZnOスパッタ時のプラズマダメージの低減、NH₃のエッチング効果によるCIS表面酸化膜の除去、高抵抗層形成によるシャントパスの低減、さらにCIS薄膜へのCdの拡散による表面層の*n*形化に伴う*pn*ホモ接合の形成など多岐にわたる。しかし、CIS太陽電池製造プロセスにおける低コスト化のためには、ドライプロセスによるバッファ層成長が望ましい。また、環境負荷物質であるCdを排除する必要がある。このため、CdSに代わるドライプロセスで成長可能なバッファ層の研究が現在盛んに行われている[4,5]。特に、Zn(O,S,OH)_x、ZnS、ZnSe、ZnIn_xSe_yなどのZn系化合物バッファ層が注目され、Cu(In,Ga)Se₂薄膜との界面におけるZnの拡散や*pn*ホモ接合形成の試みが行われている[6,7]。

CIS薄膜太陽電池の本格的普及のために、より安価で大量生産に適した手法として、プロセスの単純な気相Se化法が知られている。本グループではこれまでに、有機金属のジエチルセレン[diethylselenide:DESe]を用いた気相セレン化法でCIS薄膜成長を行ってきた[8]。DESeは、一般に気相Se化法で用いられるH₂Seに比べ、安価で安全に使用できるという利点がある。さらに、Se化後、同反応管内において有機金属のジメチル亜鉛[dimethylzinc:DMZn]を用いて熱拡散を行う事で、新たな装置を使用することなくZn添加が可能となる。本研究ではCIS薄膜表面へのZn添加を目的として、DMZnを原料に用いてZnを熱拡散させた。また、Zn添加したCIS薄膜を用いて太陽電池を試作し、電気特性を調査した。

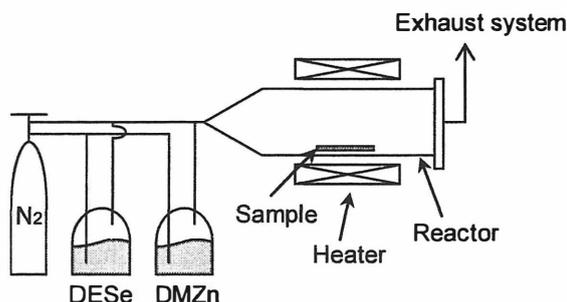


Fig.1 Schematic diagram of the selenization equipment.

2. 実験方法

Mo/SLG 基板上に真空蒸着法及び DC マグネトロンスパッタ法にて堆積した Cu-In プレカーサを、Fig.1 に示すような簡便な装置で DESe を用いて Se 化し CIS 薄膜を成長した。その後、同反応管内において CIS 薄膜を DMZn を用いて Zn 雰囲気中でアニールした。Se 化及び Zn 雰囲気アニールの温度シーケンスを Fig.2 に示す。Se 化は成長温度 515~570°C、成長時間 60~90 分、DESe 流量 35 μ mol/min、総ガス流量 2L/min の条件下で行った。Zn 雰囲気アニールはアニール温度 300°C、アニール時間 1~5 分、DMZn 流量 70 μ mol/min、総ガス流量 2L/min の条件下で行った。次に、ヘリコン波励起プラズマスパッタ(HWPS)法[9]を用いて Zn 添加した CIS 薄膜上へ *i*-ZnO 及び ZnO:Ga を堆積し、太陽電池を試作した。

Zn 雰囲気アニールした試料に対して、異相の確認に XRD 測定、表面の構成元素の分析に EPMA 測定、深さ方向の組成分析にグロー放電発光分光分析(GDOES)、発光特性の調査に PL 測定、電気特性の調査に電流電圧測定及び容量電圧測定をそれぞれ行った。また、試作した太陽電池に対して、電流電圧測定を行った。

3. 結果および考察

DESe を Se 源とした Se 化法により、厚さ 2 μ m 程度の多結晶 CIS 薄膜を成長した。成長した薄膜の表面は粒径 1~3 μ m 程度の結晶が密に詰まっており、ピールテストから Mo と CIS の密着性は十分であることを確認した。

我々はこれまでに、CIS 薄膜を Zn 雰囲気中にて 350°C 以上でアニールすることにより Zn 化合物が形成されることを報告してきた[10]。今回は、CIS 薄膜への Zn 添加を目的として、アニール温度を 300°C とした。また、報告されている CIGS 薄膜へ Zn を熱拡散させた時の Zn の拡散長[7]より、CIS 薄膜を Zn 雰囲気中において 300°C、1~5 分間アニールした時の Zn の拡散長を 300~550nm と見積もった。従って、本実験ではアニール時間を 1~5 分の間で変化させた。

Zn 雰囲気中で 300°C、5 分間アニールした試料の XRD パターンを Fig.3 に示す。CIS のカルコパイライト構造に起因する回折のみを確認した。

Zn 雰囲気中で 300°C、1 分及び 5 分間アニールした試料の Zn の深さ方向プロファイルを図 4 に示す。DMZn を用いて 300°C、1 分及び 5 分間アニールした CIS 薄膜への Zn の拡散長を見積もると、Fig.4 挿入図に示すようにそれぞれ 200nm 及び 450nm となり、拡散長はアニール時間に依存していると考えられる。また、Zn が CIS 薄膜中へ深く広がっているように見えるのは、凹凸の

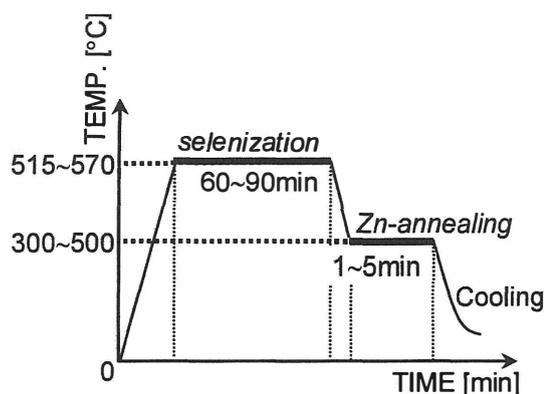


Fig.2 Temperature sequence for selenization and Zn-diffusing.

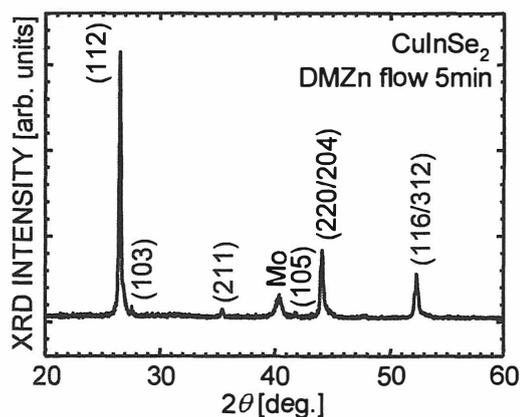


Fig.3 XRD pattern of Zn-diffused CuInSe₂ thin films.

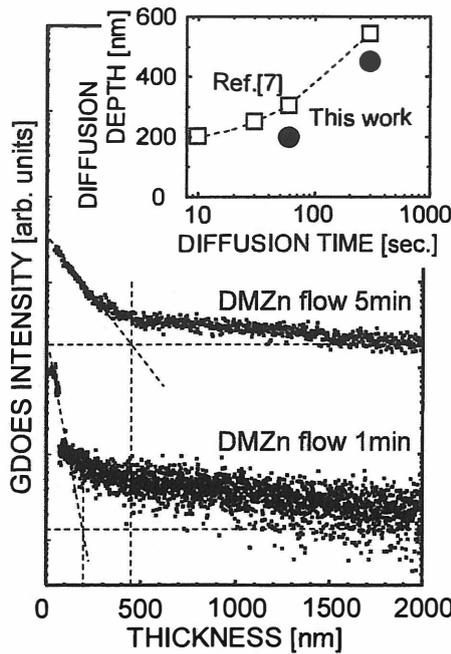


Fig.4 Depth profiles of Zn into the CIS films by GDOES as a function of annealing time.

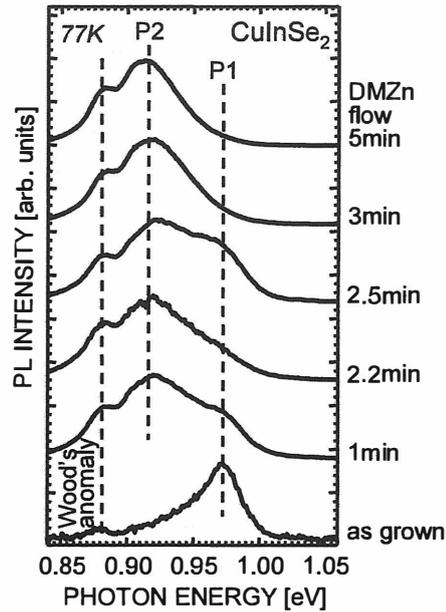


Fig.5 Low-temperature PL spectra of Zn-diffused and as grown CIS films as a function of the annealing time.

ある多結晶 CIS 薄膜表面における、GDOES 測定時の不均一なスパッタリングが原因になっていると考えられる。

Zn 雰囲気中で 300°C、1~5 分間アニールした CIS の低温における PL スペクトルを Fig.5 に示す。P1 の発光はアニール前の試料においても確認したことから、CIS 固有の欠陥準位に起因する発光であると考えられる。一方、P2 の発光はアニールした試料でのみ確認したことから、Zn に関する準位に起因する発光であると考えられる。Zn 雰囲気中で 300°C、5 分間アニールした試料の低温における PL スペクトルの励起光強度依存性を調べたところ、Zn に関する発光 P2 は励起光強度の増加に伴い高エネルギー側へシフトしたことから、DAP 発光であることを確認した[11]。Zn 添加 CIS の不純物準位に関する報告例はほとんど無いので、類似した Zn 添加 CuGaS₂ の不純物準位[12,13]を考慮し、ピークエネルギーのシフトより不純物準位を算出すると、Zn_{Cu} が約 70meV の活性化エネルギーを持つドナを形成したと推測できる。

Zn 雰囲気中で 300°C、5 分間アニールした試料に対して、ホットプローブ法による試料表面の *pn* 判定を行ったところ、*n* 型導電性を示すことを確認した。この試料の電流電圧特性から光起電力は得られなかったが、Fig.6 挿入図に示すように整流性を確認した。従って、300°C、5 分間の Zn 雰囲気アニールを行うことで、*pn* ホモ接合が形成したと考えられる。さらに、容量電圧測定より得られた、印加電圧と $1/C^3$ の関係を Fig.6 に示す。一般に熱拡散では傾斜接合となり $1/C^3$ プロットで線形になることから、CIS 薄膜へ Zn が熱拡散したことにより *pn* ホモ接合が形成されたと考えられる。また、グラフより拡散電位を約 0.6~0.7V、空乏層幅を約 300nm と見積もった。

4. 結論

CIS 薄膜を DMZn を用いて 300°C、1 分以上でアニールすることにより、CIS 薄膜表面への Zn 添加が可能であることがわかった。Zn の拡散はアニール時間に依存していると考えられる。低温における PL スペクトルから、Zn に起因すると考えられる DAP 発光を確認できた。容量電圧測定から *pn* ホモ接合の拡散電位、空乏層幅はそれぞれ 0.6~0.7V、300nm 程度と推測した。

謝辞

本実験に御協力頂きました慶應義塾大学理工学部中央試験所三谷智明氏に深く感謝します。また、本研究を行う上でメンバーとして御協力頂きました本研究室学部 4 年上野雄一氏、川口貴裕氏に深く感謝します。

参考文献

- 1) M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas and R. Noufi; Prog. Photovolt: Res. Appl. **13**. 209 (2005).
- 2) T. Nakada and M. Mizutani; Jpn. J. Appl. Phys. Part2. **41**. L165 (2002).
- 3) D. Hariskos, M. Ruckh, U. Riühle, T. Walter, H. W. Schock, J. Hedström and L. Stolt; Solar Energy Materials and Solar Cells **41-42**. 345 (1996).
- 4) M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon and Rommel Noufi; Prog. Photovolt: Res. Appl. **13**. 209 (2005).
- 5) A. Shimizu, S. Chaisitsak, T. Sugiyama, A. Yamada and M. Konagai; Thin Solid Films **361-362**. 193 (2000).
- 6) 例えば T. Sugiyama, S. Chaisitsak, A. Yamada, M. Konagai, Y. Kudriavtsev, A. Dodines, A. Villegas and R. Asomoza; Jpn. J. Appl. Phys. **39**. 4819 (2000).
- 7) S. Nishiwaki *et al.*, Sol. Energy. Mater. Sol. Cells, **77**. 359 (2003).
- 8) Our group. J. Cryst. Growth **243**. 404 (2002); J. Phys. Chem. Sol. **64**. 1855 (2003); J. Cryst. Growth **294**. 214 (2006); Phys. Stat. Sol. (c) **3**. 2539 (2006).
- 9) K. Yamaya, Y. Yamaki, H. Nakanishi, and S. Chichibu, Appl. Phys. Lett. **72**. 235 (1998).
- 10) 深山、梅澤、安庭、曾田、木下、中西、杉山、秩父 応用物理学会多元系機能性材料研究会 平成 18 年度成果報告集 73 (2006).
- 11) E. Zacks, A. Halperin, Phys. Rev. B **6**. 3072 (1972).
- 12) S. Shirakata, S. Chichibu, S. Matsumoto, S. Isomura, Jpn. J. Appl. Phys. **33**. 345 (1994).
- 13) S. Chichibu, S. Shirakata, S. Isomura, Y. Harada, M. Uchida, S. Matsumoto, H. Higuchi, J. Appl. Phys. **77**. 1225 (1995).

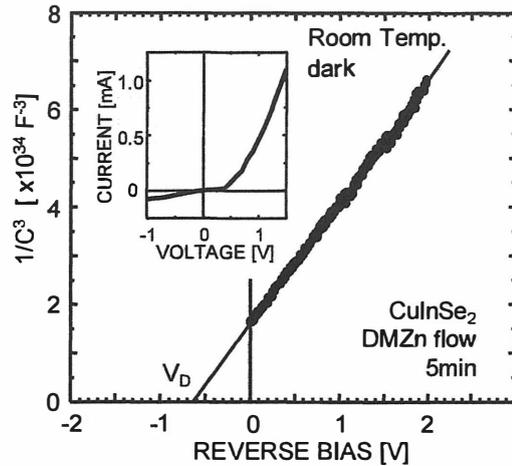


Fig.6 Representative $1/C^3-V$ and $I-V$ curves of the Zn-diffused CIS/Mo/SLG.

真空蒸着法および硫化法を用いた SnS 系太陽電池の試作

Fabrication of SnS Solar Cell by Vacuum Deposition and Sulfurization

東京理科大学 理工学部 電気電子情報工学科

野口康次、大塚憲一、宮内啓輔、峯村武宏、

杉山睦、中西久幸

Koji Noguchi, Kenichi Ohtsuka, Keisuke Miyauchi, Takehiro Minemura

Mutsumi Sugiyama, Hisayuki Nakanishi

Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science

Abstract SnS films were prepared by vacuum deposition and sulfurization. From the X-Ray Diffraction (XRD) patterns, the peaks due to SnS were observed. CdS/SnS heterojunctions were fabricated. The junctions exhibited rectification properties and photovoltaic effect by I-V characteristics measurement.

1. はじめに

SnS はIV-VI族の斜方晶構造を持つ化合物半導体である[1]。バンド構造は indirect gap 1.1eV および direct gap 1.3eV[2]と報告されているものの、indirect gap の吸収係数に比べ direct gap の吸収係数が $\alpha \cong 10^5 \text{cm}^{-1}$ [2]と大きいため、直接遷移型半導体のように振舞う半導体であると考えられている。禁制帯幅が太陽電池材料に最適な値(1.4eV)に近いこと、SnS は第3世代太陽電池材料として期待できる。また、Sn/S比によってp型、n型の制御可能という報告[3]よりpnホモ接合の形成も期待できる。現在Siに代わる第2世代太陽電池材料として最も注目されているCu(In,Ga)Se₂は希少金属In, Gaや有害元素Seを含んでいるため、原料コストや環境への影響等の問題がある。一方SnSは、原料となるSn, Sのクラーク数がそれぞれ30、15位と地殻中に豊富に存在し、人体や周囲の環境への影響の大きい物質を使用しないことから、安価で環境への影響の少ない半導体である。近年、SnSは様々な方法により成長が試みられており、CdS/SnS構造の太陽電池も試作されている[4]。しかしながら、現在報告の多い成長法は化学溶液堆積(CBD)法[4]やスプレー熱分解法[5]などウェットプロセスによるものである。そのため、成長過程において生じる廃液の処理が必要となり、コストと環境面で依然問題が残る。そこで、本研究では、工業的利点の多いドライプロセスである真空蒸着法および硫化法によりSnS薄膜の成長を行い、SnSを光吸収層とした太陽電池を試作した。

2. 実験方法

真空蒸着および硫化装置の概略図を Fig.1 に示す。ソーダライムガラス(SLG)基板上に真空蒸着法にてSnを堆積させた後、Sn薄膜を同装置内で硫黄雰囲気中に晒すことにより硫化させ、SnS薄膜の成長を行った。成長はチャンバー内圧力 10^{-3}Pa 台、Snるつぼ温度を 670°C とし、堆積時間を15、30、60分と変化させ、さらにSnの堆積終了直前からS粉末を入れたるつぼを 200°C 程度に昇温し同じチャンバー内で硫化を行った。Sn蒸着および硫化は共に基板非加熱で行った。成長した試料は、構造評価にX線回折(XRD)測定、表面

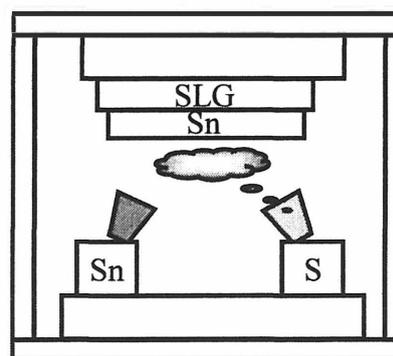


Fig.1 Schematic diagram of vacuum deposition and sulfurization equipment.

観察に走査型電子顕微鏡(SEM)観察、禁制帯幅の調査に透過測定を用いて評価を行った。また、SLG 基板上に裏面電極として Mo を RF スパッタ法により堆積し、その上に真空蒸着法および硫化法により SnS を成長させ、さらに化学溶液堆積(CBD)法で CdS を成長し、Fig.2 のように表面電極の無い太陽電池セル構造を試作した。試作したセルに対して電流電圧測定を行った。

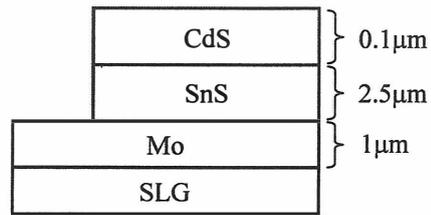


Fig.2 Schematic drawing of CdS/SnS/Mo/SLG solar cell structure.

3. 結果および考察

Sn の蒸着時間を変化させた場合の SnS 薄膜の XRD パターンを Fig.3 に示す。これより、蒸着時間を 60 分とした試料では SnS₂ や S の異相を確認したが、SnS に起因する回折も確認した。蒸着時間 15 分、30 分の試料では異相が少なく、SnS に起因する回折を確認した。また、蒸着時間 15 分、30 分、60 分の SnS の(111)回折の半値幅はそれぞれ 0.31、0.33、0.83 度であったことから、蒸着時間を短くするにつれ、より良質な SnS 薄膜が成長できていることが分かった。これより真空蒸着法と硫化法による SnS 薄膜の成長において、15 分という比較的短い成長時間でも異相が少ない SnS 薄膜の成長が可能であることが分かった。

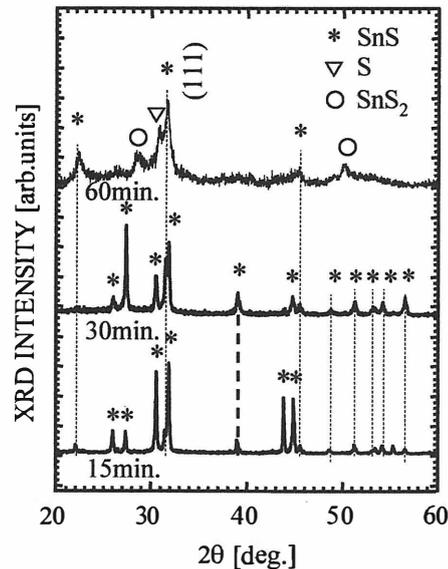


Fig.3 XRD patterns of SnS films as a function of Sn deposition time.

膜厚が異なる代表的な SnS 薄膜の表面 SEM 像を Fig.4 に示す。SEM 像(a),(b)の膜厚はそれぞれ 1.3、3 μm である。これより、膜厚が厚くなるに従って試料表面が粗くなることを確認した。

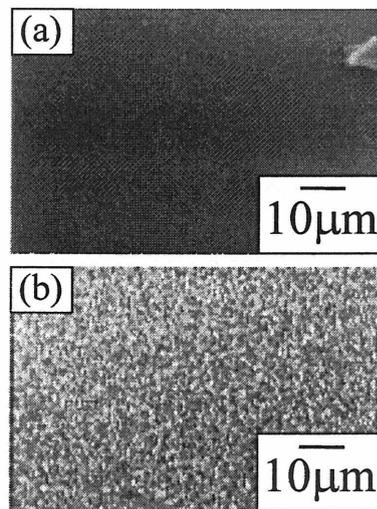


Fig.4 Representative SEM images of SnS films, thickness of the films are (a) 1.3 μm and (b) 3 μm, respectively.

透過スペクトルから吸収係数 α を求め、これを用いて光子エネルギー ($h\nu$) の関数とした $(\alpha h\nu)^2$ をプロットしたものを Fig.5 に示す。これより、吸収端付近に不純物準位などが含まれていることに起因すると思われる Urbach tail が確認されたものの、SnS の direct gap に起因すると考えられる吸収が確認された。

次に、SnS を光吸収層として太陽電池セルを試作し、光照射下において電流電圧測定を行った結果を Fig.6 に示す。これより整流性を確認し、変換効率 1% 以下と少ないながらも起電力を得た。しかしながら、CdS/SnS 間の *pn* 接合界面からの発電と考えるには開

放電圧が 0.8[V]と大きい。この原因として CdS/SnS 間の界面での欠陥、もしくは CdS/SnS 間以外の界面による影響等が考えられる。今後、さらなる調査が必要である。

4. 結論

真空蒸着法および硫化法にて SnS 薄膜の成長を行った。X 線回折測定より、15 分という比較的短い成長時間でも SnS 薄膜の成長が可能であることが分かった。SEM 像より膜厚が厚くなるに従い試料表面が粗くなることを確認した。また透過測定より、SnS の direct gap に起因すると考えられる吸収を確認した。SnS を光吸収層として用いた CdS/SnS/Mo/SLG 構造である太陽電池セルの電流電圧測定より整流性を確認し、わずかながら起電力が得られることを確認した。

以上より、SnS は工業的に有利なドライブプロセスである真空蒸着法および硫化法で成長可能なことを示した。今後、セル作製の過程を全てドライブプロセスにより行い、さらなる高効率を目指す。

参考文献

- [1]W.Hofmann, Zeitschrift für Kristallographie **92** (1935) 161.
- [2]G.Valiukonis, D.A.Guseinova, G.Keivaitb, and A.Sileika, Physica Status Solidi B **135** (1986) 299.
- [3]M.Ristov, Gj.Sinadinovski, I.Grozdanov, and M.Mitreski, Thin Solid Films **173** (1989) 53.
- [4]例えば D.Avellaneda, G.Delgado, M.T.S. Nair, and P.K. Nair, Thin Solid Films **515** (2007) 5771.
- [5]例えば N.Koteeswara Reddy, and K.T. Ramakrishna Reddy, Solid-State Electronics **49** (2005) 902.

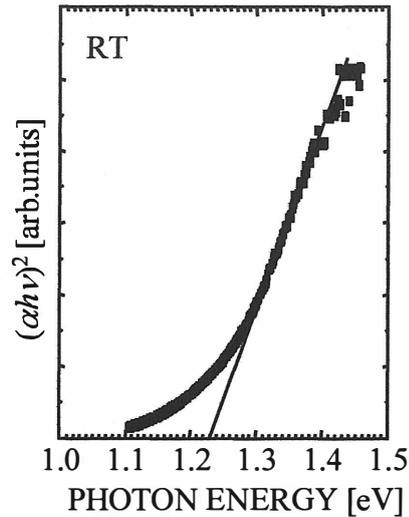


Fig.5 Representative absorption spectrum of SnS.

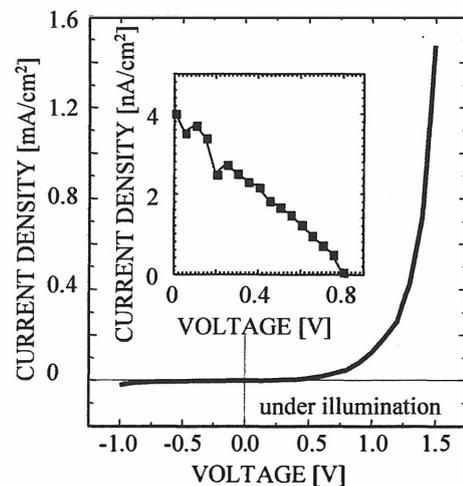


Fig.6 Current-voltage characteristics of CdS/SnS/Mo/SLG solar cell.

SrGa₂S₄:Mn の赤色発光の希土類元素による増強 Enhancement of Mn red emission in SrGa₂S₄ by co-doping REE

日本大学文理学部

生内俊光、日高千晴、滝沢武男

Toshimitsu Obonai, Chiharu Hidaka, Takeo Takizawa

Nihon University, 3-25-40 Sakurajosui, Setagaya-ku, Tokyo 156-8550, Japan

Abstract The enhancing effect of REE for Mn red emission in SrGa₂S₄ was studied. SrGa₂S₄ doped with Mn and REE was prepared by solid state reaction, and PL and PLE of these samples were measured. In PL studies, La, Ce and Pr were shown to have good effects on the red emission. Concentration dependences of the three REEs above were investigated within the range from 0.1mol% to 30mol%. 12mol%La was the most effective in SrGa₂S₄:3mol%Mn. This can enhance the Mn red emission by approximately 20 times.

1. 研究背景

アルカリ土類チオガレートは、アルカリ土類イオンを希土類イオンで置換することにより可視光領域のさまざまな発光を示すため蛍光母体として有力視されている。これを用いてディスプレイや照明用のRGB三色発光体が同一母体で作製することができれば、大型、薄型の装置への応用が期待できる。

アルカリ土類チオガレートの中でも、Sr チオガレート (SrGa₂S₄) は、バンドギャップが 4.3eV であり、類似の性質を示す Ca チオガレートのそれより大きいいため、色の表現度の高い発光体が可能と考えられる。現在、Sr チオガレートは、Ce、Eu 添加でそれぞれ B、G の発光を示すことが報告されている^{1) 2)} 実用蛍光体として採用されるためには、上述の R が必要である。この R を得るために、種々の蛍光体の発光中心として知られる Mn を添加すると、Mn²⁺イオンの(3d)⁵ 不完全殻内の電子遷移を原因とする波長領域の広い赤色の発光を示すが、この発光は弱すぎて実用に適さない。

しかし、私たちはこれまでの研究で、SrGa₂S₄ に Mn と Ce を共添加すると Mn の赤色発光が飛躍的に増加し、反対に Ce の青色発光が減少するという結果を得ている。Fig. 1 はそれを示し、Mn、Ce 共添加の試料は、1.7eV 付近で強い発光を示す。

そこで、本研究では、Ce を含む希土類元素 (Pm、Lu は除いた) を増感剤として用い、SrGa₂S₄:Mn の赤色発光の増強を試みた。実験としては、Mn および希土類元素 (REE) を

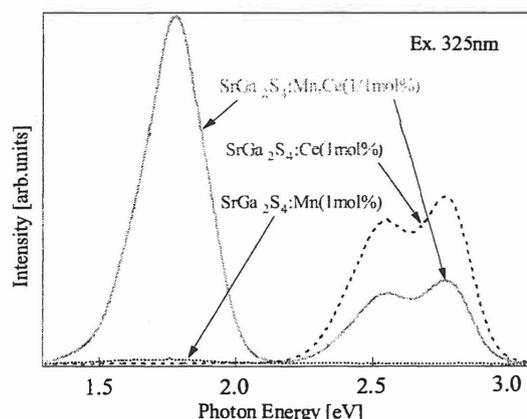


Fig.1: Photoiuninescence of 1mol%Mn, 1mol%Ce, and 1ml%Mn-1mol%Ce doped SrGa₂S₄. The Enhancing effect of Ce for Mn red light emission was observed.

添加した試料を作製し、それらのフォトルミネッセンス、励起スペクトル、希土類元素の濃度依存性の測定を行った。

2. 実験方法と結果

(1) 試料作製

REE、Mn 共添加 Sr チオガレート試料は、SrS、Ga₂S₃、Mn、REE₂S₃ (Eu は EuS) を出発原料として、固相反応により作製した。原料はアルゴン雰囲気中で総量を 0.4g として秤量を行い、カーボンコーティングした石英管 (7mm φ × 60mm) に真空封入 (1 × 10⁻⁴Pa) した。炉はシリコニット炉を用い、3 時間 30 分かけて温度を 630°C まであげ、その後 4 時間で 1105°C (Ga₂S₃ の融点) まで上げ、この温度を 1 時間保持した後、自然冷却した。なお、SrGa₂S₄ の融点は 1230°C であり、石英管を用いた溶融法の採用は困難である。

(2) PL スペクトル

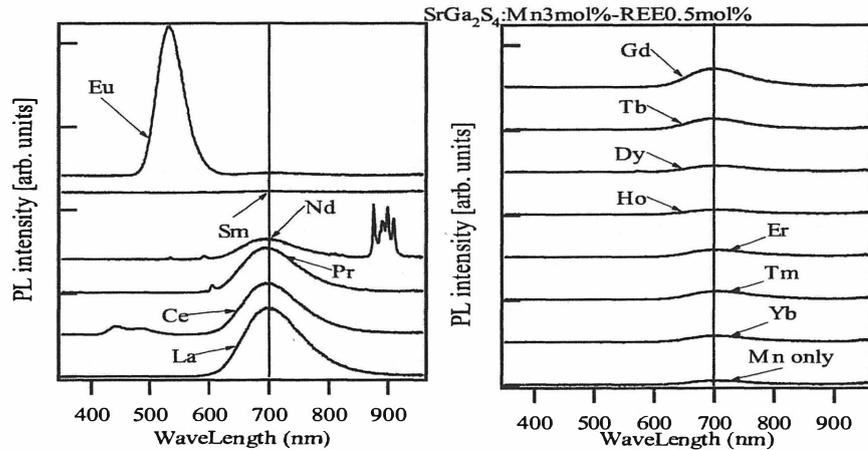
Mn 濃度 3mol%、希土類元素濃度 0.5mol% で作製した試料を、乳鉢ですりつぶし、粉末にして石英管 (3mm φ × 25mm) に詰め、He-Cd レーザー (波長 325nm) で励起し、その発光を測定した。

Fig. 2 にその結果を示す。

Mn の赤色発光は 700nm の波長 (1.77eV) で最大強度を示した。La、Ce、Pr で強い増感効果が見られ、最大は La で、約 14 倍の増感効果がみられた。一方、Eu 添加では、まったく増感されなかった。

Fig. 2 にみられる 550nm

付近の発光は、Eu²⁺ の 4f-5d 遷移の発光である。唯一、Sm 添加で、赤色発光は減少した。それぞれの増倍率を Fig. 3 に示す。Fig. 3 の横軸は希土類元素を原子番号順、つまり、f 電子の増加順に並べてある (La の f 電子は 0、Yb は 14)。増倍率は、La から f 電子の増加とともに下がっていくが、Gd で一度上っている。Gd では、f 軌道中に 7 個の



(a) (b)
Fig.2 : Photoluminescence of SrGa₂S₄ doped with 3mol%Mn and 0.5mol%REE. The red emission of Mn was observed at 700nm. La showed the strongest effect on the red emission.

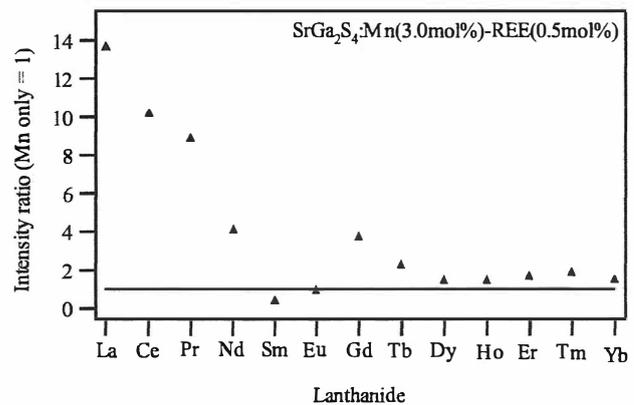


Fig.3: Magnifications of SrGa₂S₄ doped with 3mol%Mn and 0.5mol%REE. The black line in figure shows the intensity of only Mn doped sample.

電子が入っており、これは、f 軌道内に許容できる電子の数のちょうど半分である。そのため、La と類似の電子配置をとり、このことが、Dy で増強効果が強いことと関係していると考えられる。

(3) PLE (励起) スペクトル

Xe ランプを光源として、励起光を 250~600nm の範囲で変化させ PL 測定と同様に石英管に粉末試料を詰め、赤色発光(波長 700nm)の励起スペクトルを測定した。測定には、光電子増倍管を用いた。Mn のみ添加の試料の最大励起光エネルギーは 4.05eV であり、La、Ce 添加試料でもこのピーク値をもった。他の REE 添加試料においては、緩やかな強度変化を示したので最大励起光エネルギーの精密な決定は困難であった。Fig4 に結果を示す。

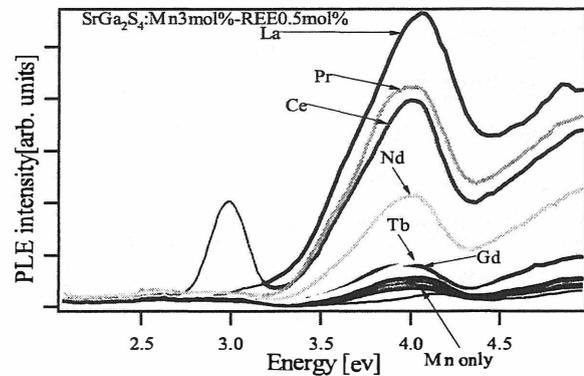


Fig.4: PLE spectrum of SrGa_2S_4 doped with 3mol%Mn and 0.5mol%REE monitored at 700nm. The Maximum excitation photon energy of Mn was 4.05eV.

(4) 濃度依存性

増感効果は添加希土類の濃度に大きく依存する。増感効果が強く現れた La、Ce、Pr を添加した試料において希土類元素の添加濃度を 0.1~30.0mol%まで変化させ、発光の濃度依存性を調べた (Mn 濃度は 3mol%で固定)。なお、希土類元素を 50mol%添加した試料の作製も試みたが、石英管への溶着がひどく、結晶は得られなかった。

Mn3mol%に対して、La は 12mol%(約 20 倍)、Ce は 2mol%(約 15 倍)、Pr は 5mol%(約 9 倍)で最も増感効果が現れた。Fig. 5 にこれを示す。また、Ce を高濃度添加した試料において、赤色発光の最大強度が低エネルギー側へずれたが、La、Pr の濃度変化ではこのずれは現れず、高濃度でも Mn の赤色発光(700nm)の位置で最大強度を示した。

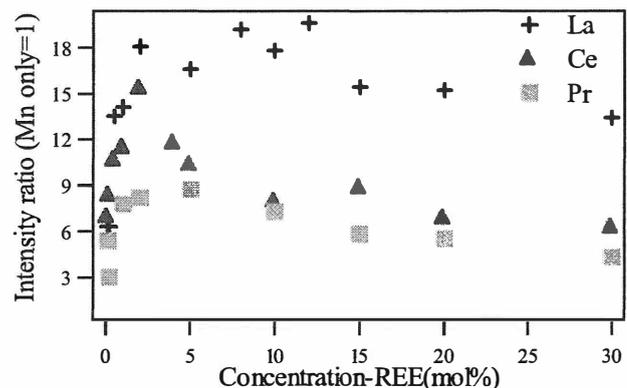


Fig.5: REE(La, Ce, Pr) concentration dependence in $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}(3\text{mol}\%)$. 12mol%La doped $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}(3\text{mol}\%)$ exhibits the strongest red emission.

しかし、X 線回折による結晶構造の解析をまだしていないので、多量に希土類を加えた試料に異相が含まれているかの確認はできていない。これは今後の課題である。

3. 結論

SrGa₂S₄:Mnに希土類元素、特にLaを添加するとMnの赤色発光が大幅に増大された。これにより、Srチオガレートを用いて今までよりも強い赤色発光を示すことができるようになった。しかし、最大強度を示した試料は、Laを12mol%も添加しているため異相が存在している可能性が高い。この解析は次回への課題である。

この増強のメカニズムとしては、Laを0.5mol%添加した試料において、増強された発光がMnのみの試料の発光のスペクトル形が相似であることから、この結晶中のLaのエネルギー準位からMn²⁺へのエネルギーの遷移が予想される。しかし、希土類元素によって増倍率や濃度の依存性が異なることや、最大励起光エネルギーの違いから、希土類元素それぞれで、異なるメカニズムがあることが推察できるが、これらのメカニズムの解析にはさらなる研究が必要である。

[参考文献]

- 1) C. Hidaka, K. Miura, S. Oikawa, and T. Takizawa: *phys. stat. sol. (a)* **203**, No. 11, (2006) 2718-2722
- 2) C. Chartier, C. Barthou, P. Benalloul and J.M. Frigerio: *Journal of Luminescence*, **111**, Issue 3(2005) 147-158

クエン酸ゲル法により合成した $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 蛍光体の高効率化

Improvement of luminous efficiency of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ phosphors synthesized by the citric acid gel method

静岡大学 電子工学研究所

名倉 利樹, 小南 裕子, 中西 洋一郎, 原 和彦

Toshiki Nagura, Hiroko Kominami, Yoichiro Nakanishi, Kazuhiko Hara

Research Institute of Electronics, Shizuoka University

Abstract We investigated the synthesis parameters of the citric acid gel method, which lead to the improvement in the brightness of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ phosphors. It was found that not only the Zn/Al molar ratio of the source but also the drying time of precursor have significant effects on the crystal formation, the luminescent properties and grain sizes of the synthesized phosphors.

1. はじめに

最近のより高度化する情報化社会において、ディスプレイの応用範囲が拡大している。例えば、ディスプレイは TV や PC モニターなどの汎用な表示媒体として使われるだけでなく、医学、インターネットショッピング、文芸作品の所蔵などの特殊分野にも使用されている。このような応用のためには、ディスプレイ上にて肉眼で見た通りの色を表示することが求められる。この問題を解決する方法の一つとして、表示の色域を拡大することが挙げられる。即ち発光型ディスプレイでは、彩度の良い赤色、緑色、そして青色蛍光体が必要になる。

本研究室では、ディスプレイにおける色再現の忠実性を向上させるための技術開発の一環として、緑色領域の色域を広げるための蛍光体の合成に取り組んでいる。そのうちの1つの $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ は、電子線励起により $(x, y) = (0.14, 0.77)$ 付近に色度点を有する彩度の高い緑色発光を示すが、現状の輝度は不十分であり、その向上が課題である。我々は、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 蛍光体の発光特性の向上を目指し、クエン酸ゲル法を用いた $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ の合成を進めている。クエン酸ゲル法は原材料を均質に混合することが容易なことから、組成が均一で、かつ発光中心が均質に分散した試料を作製する上で有利な方法である^{1,2,3)}。

本研究では $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 蛍光体の輝度向上を図るための基礎研究として、混合する原料の Zn/Al モル比および前駆物質の乾燥時間が試料の特性に与える影響について調べた。

2. 実験方法

Fig.1 に $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 蛍光体の合成手順を示す。母体材料として $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を、発光中心材料として MnCl_2 を用いた。これらの原材料にクエン酸を加え純水で溶解することにより、金属-クエン酸錯体の水溶液を調製する。この水溶液を 165°C で加熱乾燥することにより、この錯体をポリエステル化してゲルを生成させた。更にこれを乾燥し前駆物質を作製した。次いで、この前駆物質を 1200°C , 3 時間空气中で焼成し、蛍光体サンプルを合成した。各サンプルについて、X 線粉末回折(XRD), 電子線励起発光(CL)そして走査型電子顕微鏡(SEM)による評価を行った。

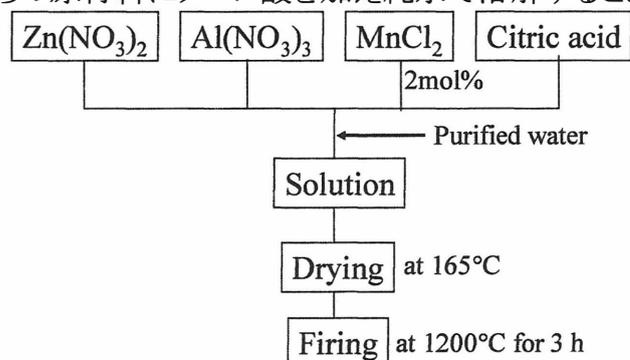


Fig.1 Flowchart of synthesis procedure of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ phosphor.

3. 結果および考察

3.1 Zn/Al 原料モル比依存性

出発原料の Zn/Al モル比を 0.70/2.0 から 1.5/2.0 まで変化させて合成した $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ 蛍光体試料における XRD パターンを Fig.2 に示す. ZnAl_2O_4 のピークが全ての試料から検出され, そのピーク強度は Zn/Al モル比の増大とともに大きくなる傾向がある. Zn/Al モル比を 1.0/2.0 未満で合成した試料では ZnAl_2O_4 の他に Al_2O_3 が形成されたのに対し, 1.0/2.0 以上の試料では ZnAl_2O_4 の単一相が形成された.

アノード電圧 $V_A=5$ kV で電子線励起し測定した各試料の CL スペクトルを Fig.3 に示す. Zn/Al モル比 0.7/2.0~1.2/2.0 の範囲では, CL 強度が大きくなる傾向にある. これは母体の結晶性が向上したことを反映したものと考えられる. それに対して 1.5/2.0 では, ZnAl_2O_4 の結晶性が良いにも関わらず CL 強度は減少している. この原因は, 過剰な Zn の存在によるものと思われる. 即ち, 合成過程における過剰な Zn は, ZnAl_2O_4 結晶内における Zn サイトへの Mn 置換を抑制すると考えられるからである. Zn/Al モル比 0.9/2.0 と 1.0/2.0 との条件で合成した試料において CL 発光効率は最大となり, そのとき 1.6 lm/W であった.

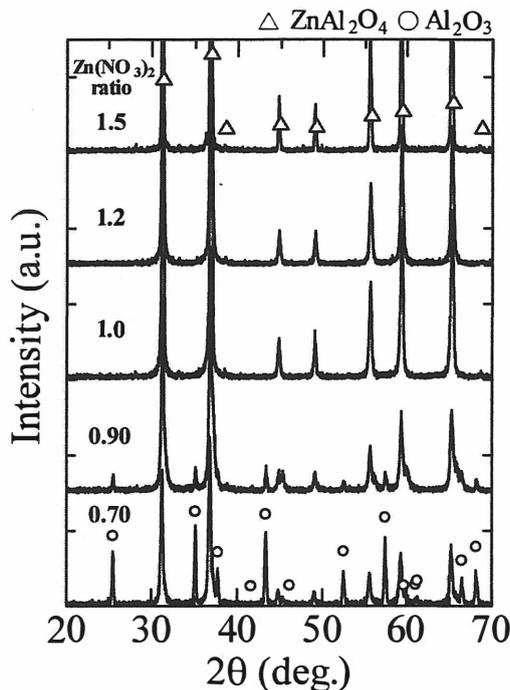


Fig.2 XRD patterns of the $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ powders synthesized from the source with Zn/Al molar ratios of 0.7/2.0 ~ 1.5/2.0. The drying time of the precursor was 24h.

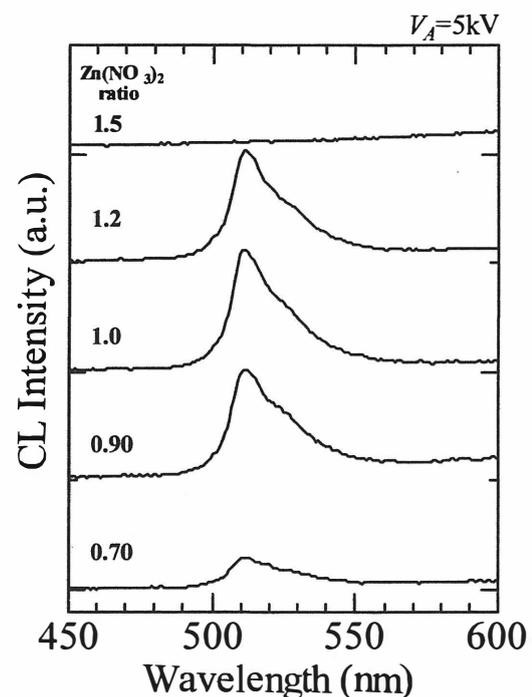


Fig.3 CL spectra of the $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ powders shown in Fig.2.

3.2 前駆物質の乾燥時間依存性

Fig.4 に, 前駆物質の乾燥時間を変化させて合成した試料の XRD 測定結果を示す. 乾燥時間が 6 h の場合, ZnAl_2O_4 の他に ZnO が形成されるが, 24 h では ZnAl_2O_4 単一の粒子が形成される. Fig.5 に, これらのサンプルの CL スペクトルを示す. 電子線の加速電圧は 3 kV である. この結果から, 乾燥時間が 6 h では発光は検出されないが, 24 h では明るい発光が得られることがわかる. Fig.6 に, これらのサンプルの SEM 像を示す. 6 h の試料と比べて 24 h の試料の粒子サイズは明らかに小さくなっている. 以上の結果より, サンプルの結晶形

成, CL 強度および粒子サイズは, 前駆物質の乾燥時間に大きく依存することが明らかになった。

ゲルの乾燥過程において, 硝酸イオンが分解して窒素酸化物が発生することが知られている⁴⁾。乾燥時間を長くすると, 前駆物質中の硝酸がより多く熱分解されるため, 硝酸イオン濃度は減少する。このような前駆物質中の硝酸イオンが, 本研究の結晶形成プロセスに重要な役割を果たしているものと考えられる。ZnO は窒素酸化物の還元触媒材料として用いられており⁵⁾, ZnO 表面には高温下でも窒素酸化物が吸着していると考えられる。また, 硝酸イオンが前駆物質の焼成過程において存在する場合, ZnO の結晶性が良くなることが報告されている⁶⁾。つまり, 硝酸イオンには ZnO の昇華を抑制する効果があると考えられる。

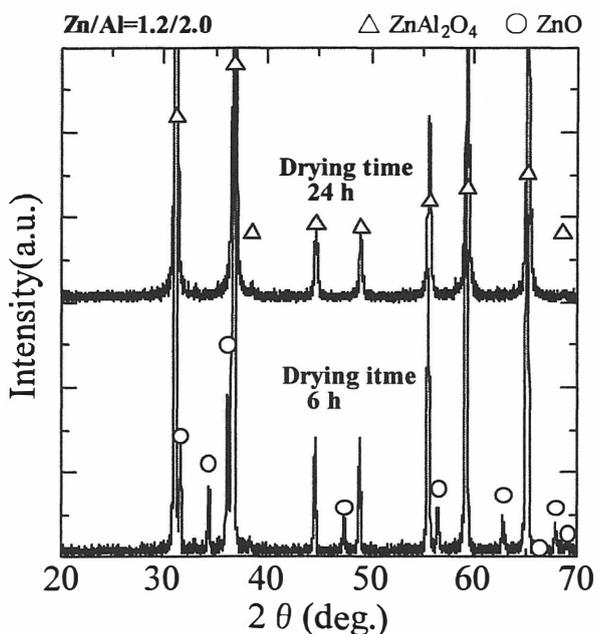


Fig.4 XRD patterns of $ZnAl_2O_4:Mn$ powders synthesized from the precursors dried for 6 and 24 h. The Zn/Al ratio of the source was 1.2/2.0.

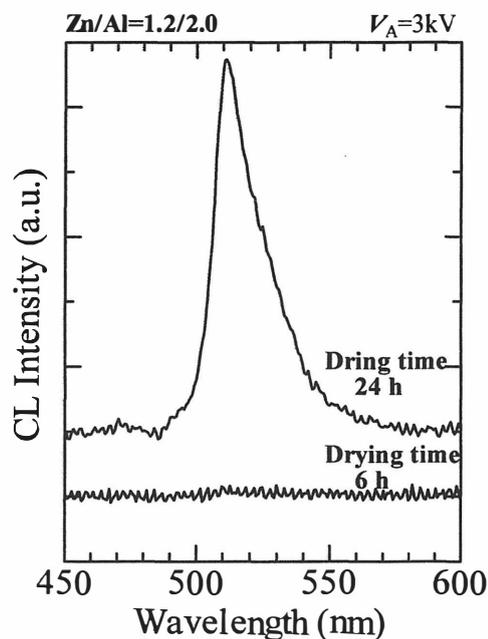


Fig.5 CL spectra of the $ZnAl_2O_4:Mn$ powders shown in Fig.4.

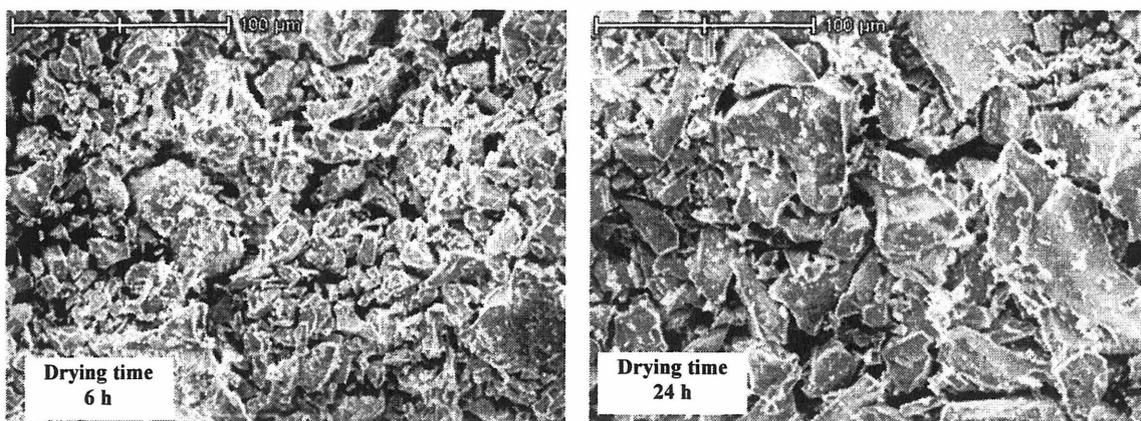


Fig.6 SEM images of $ZnAl_2O_4:Mn$ powders shown in Fig.4.

4. 結論

本研究では、クエン酸ゲル法により合成した $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 蛍光体の輝度向上を図るための基礎研究として、結晶形成および各種特性の Al/Zn 原料モル比依存性および前駆物質の乾燥時間依存性について調べた。Al/Zn モル比依存性に関しては、化学量論付近で CL 輝度が最大になることを明らかにした。また前駆物質の乾燥時間依存性に関しては、CL 輝度、結晶形成および粒子サイズが前駆物質の乾燥時間に大きく依存することを明らかにした。

参考文献

- 1) Y. Kato, H. Kominami, K. Hara, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, *proc. IDW '06*, 385 (2006).
- 2) X. Duan et al., *J. Alloys. Comp.* **386**, 311 (2005).
- 3) H. Qiu, C. Cao, H. Zhu, *Mat. Sci. Eng. B* **136**, 33 (2007).
- 4) A.L.Quinelato et al., *J. Mat. Sci.* **36**, 3825 (2001).
- 5) V. F. Tret'yakov et al., *Kinetics and Catalysis* **44**, 6, 840 (2003).
- 6) S.Velu et al., *J. Mat. Sci.* **32**, 957 (1997).

酸化亜鉛薄膜成長における成膜温度の検討

Investigation on growth temperature of ZnO/ Al₂O₃ grown by MBE method

岡山理大理¹, 宮崎大工²

○佐藤祐一¹, 新谷元幸¹, 米田 稔¹, 吉野賢二², 大石正和¹, 斉藤 博¹

Okayama Univ. of Science¹, Miyazaki Univ.²

○Y.Sato¹, M.Shintani¹, M.Yoneta¹, K.Yoshino², M.Ohishi¹, H.Saito¹

Abstract ZnO thin films were grown on Al₂O₃(11-20) by molecular beam epitaxy method. To examine the growth temperature at the growth, Al₂O₃(11-20) was fixed by using SUS parts and In metal mode on Mo holder. ZnO thin films were characterized by reflection high-energy electron diffraction, scanning electron microscopy and photoluminescence. The In-fixed samples were able to make the high quality ZnO thin films at the growth temperature that was lower than SUS-fixed samples.

1.はじめに

酸化亜鉛(ZnO)は 3.37eV のワイドバンドギャップを有するII-VI族化合物半導体である。酸化亜鉛の励起子束縛エネルギーは 60meV と大きく、室温(約 25meV)においても励起子が安定に存在することが可能であることから、励起子を活用した発光素子や電子デバイスとしての応用が期待されている。一般的に、ZnO 薄膜の成長は分子線エピタキシャル(Molecular beam epitaxy:MBE)成長法やパルスレーザー堆積法、気相成長法、有機金属化学気相等、様々な方法で薄膜成長の研究が行なわれている。その中でも MBE は蒸発源からの原料供給を独立に制御でき、急峻な界面構造を有した薄膜の作製に適しており、多元系や多層膜成長への拡張性が高い。一方、MBE 法を始めとする非熱平衡状態で薄膜成長を行う際には、基板結晶表面温度を正確に見積もり、高い再現性を確保する必要がある。一般に、ZnO 薄膜成長にはサファイア(Al₂O₃)単結晶基板が広く用いられているが、サファイアは紫外域から遠赤外域にて透明であるため、実効的な基板表面温度はサンプルホルダーとの接触による熱伝導に左右される。この度、高品質な ZnO 薄膜成長方法を確立するために、分子線エピタキシャル法による ZnO 薄膜成長時のサファイア基板結晶固定方法と成長温度の相関を検討したので報告する。

2.実験方法

分子線エピタキシャル成長法を用いて a 面 Al₂O₃(11-20)単結晶基板上に ZnO 薄膜成長を行った。このとき、Znは固体原料Zn(7N)を用いて、Knudsen-cell 温度を 340℃にて供給した。酸素ラジカルソースには O₂ (5N)を用い、mass flow controller により O₂ ガス流量 2sccm(低温バッファ層成長時 1sccm)と調整し、入力電力 250W で使用した。なお、成長時

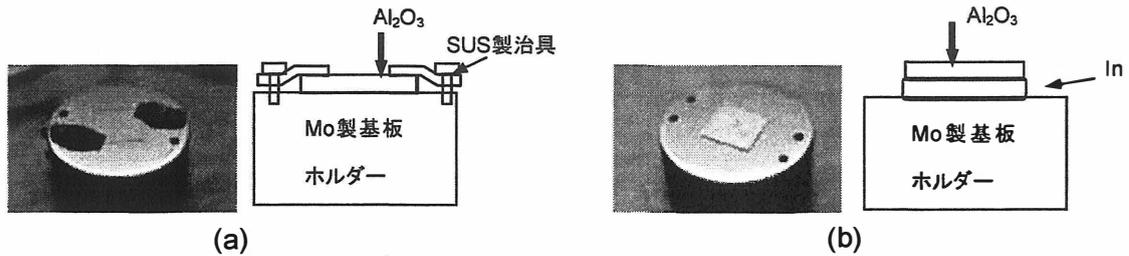


Fig.1 Al₂O₃ 基板結晶固定方法, (a) SUS 製治具による固定方法 (b) In を用いた固定方法

の基板温度を検討するために2種類のサンプル固定方法を検証した。1 つは Al₂O₃ 基板をモリブデン(Mo)製サンプルホルダーにステンレス(SUS)製の固定治具にて固定し、他方は In 金属を融解して基板固定を行なった(Fig.1)。成膜中の表面状態を反射高速電子線回折(RHEED)法にてその場観察し、成長後の薄膜表面モホロジーは走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。また、低温フォトルミネッセンス(PL)測定を通じて作製した試料の光学的特性を評価した。

3.実験結果と考察

ZnO 薄膜の成長中の RHEED パターンを Fig.2 に示す。基板結晶はそれぞれ(a)SUS 治具、(b)In 金属を用いて固定している。SUS 治具を用いて基板結晶を固定した場合、固定法においては成長開始後 30 分にスポットパターンが出現し、3 次元的な成長が始まっていることが分かる。一方、In 金属を用いると、成長開始直後からストリークパターンが観察され、表面の平坦性を維持したまま薄膜成長することがわかる。このことはサンプルホルダー裏側の温度を一定にしたとき In を介して固定する方が SUS 治具を用いた場合よりも温度が高くなることを示している。

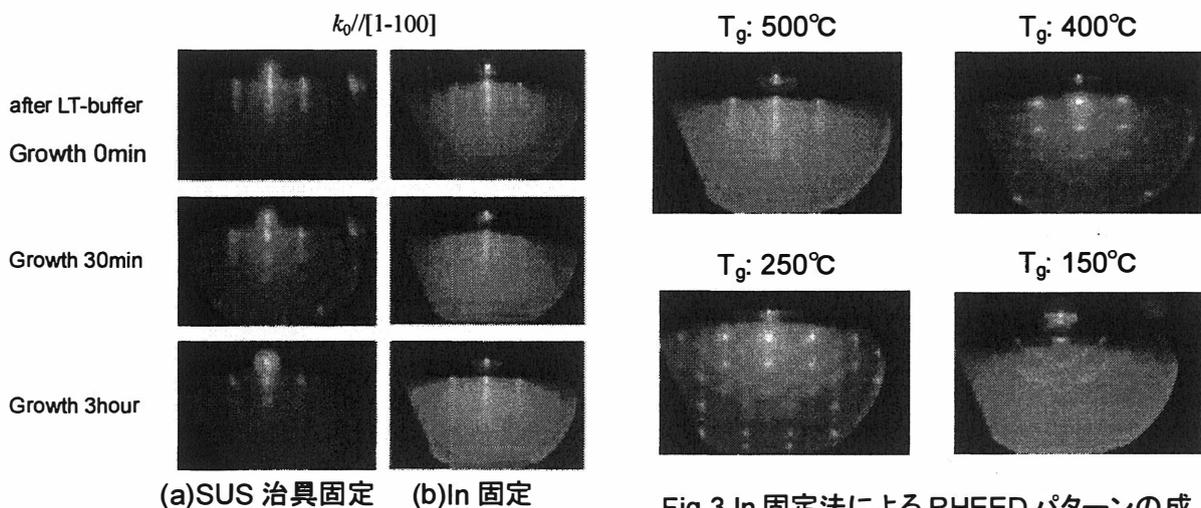


Fig.2 固定法別 RHEED パターン

Fig.3 In 固定法による RHEED パターンの成長温度依存性

Fig.3 に In で基板結晶を固定し、成長温度を変えた場合の RHEED パターンを示す。成長温度 500°C では成長開始直後より 3 時間成長後までストリークなパターンが観察できたのに対し、成長温度 400°C と 250°C では 3 時間成長後はスポット状のパターンとなり、3 次元的な成長をしていることが伺える。その後、成長温度の低下に伴って、スポット状のパターンからリング状のパターンへ変わっていった。成長温度 150°C では成長開始 5 分後には、既にリング状の回折パターンが出現し、多結晶化が進行していることが伺えた。

Fig.4 は試料の SEM 像である。SUS 治具、In 固定どちらの場合も成長温度の低下に伴い表面が粗くなっている。このことは RHEED パターンがストリークからスポット、リングへと変わることに対応している。In 固定では約 400°C まで平坦な表面を維持できることがわかった。また、同じ成長温度 500°C であっても In 固定の方が表面が平坦であることが観察できる。これは上で述べた固定方法の違いによって RHEED パターンがスポットとストリークになることと対応している。

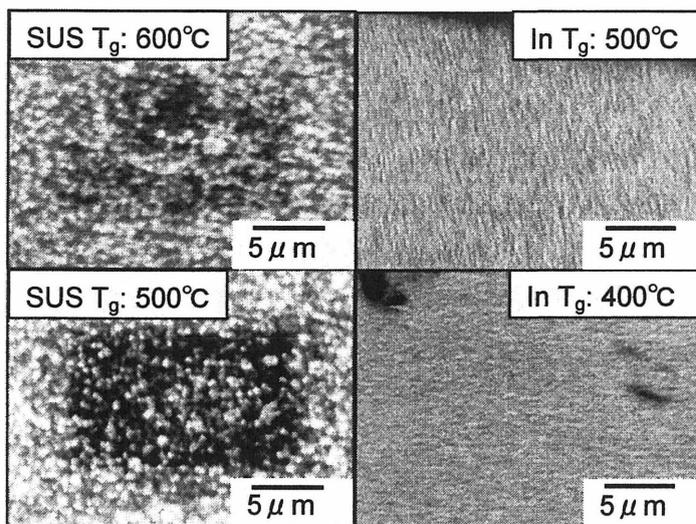


Fig.4 ZnO 薄膜の SEM 像

このことから In 固定ではより低い成長温度においても平坦な表面を実現でき、SUS 治具固定より低温で良質な ZnO 薄膜を成膜できる可能性がある。

Fig.5 に In 固定により成長温度 500°C ~ 150°C で成長を行った試料と、SUS 治具固定で成長温度 700°C の試料の PL スペクトルを示す。励起光源に He-Cd レーザー(325nm)を使用し、He 温度(4.2K)にて測定を行った。いずれもバンド端付近からの PL 発光が支配的であり、3.1eV 以下の deep emission は観察されず、深い準位を形成する格子欠陥は存在しないことがわかった。バンド端付近の発光において、成長温度 500°C ~ 350°C では 3.365eV, 3.355eV の 2 つの鋭いピークが現れた。成長温度の低下に伴い 3.358eV にピークをもつブロードな発

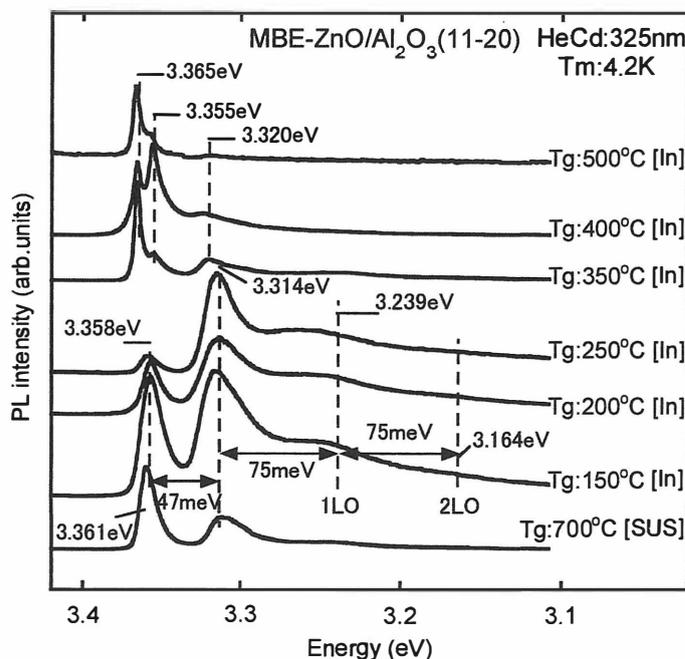


Fig.5 In 固定 ZnO 薄膜の PL スペクトル

光が支配的になり、結晶性が悪くなる事がわかる。さらに 3.314eV 付近に LO フォノンレプリカ(1LO(3.239eV), 2LO(3.164eV))を伴った明瞭なピークを観察し、成長温度 250°C以下において、3.314eV からの発光が最も強くなった。これらの発光起源の詳細は調査中である。In 固定で成長温度 150°Cの試料と SUS 治具固定で成長温度 700°Cの試料の PL スペクトルが酷似している事から、SUS 治具固定では基板結晶表面温度がサンプルホルダー裏面温度より大きく下回っている可能性がある。

4.まとめ

ZnO 薄膜成長時の基板結晶固定方法と成長温度の相関を検討した。成長中の RHEED パターンから In 固定では SUS 治具固定より平坦な薄膜が成長されることがわかった。In 固定では成長温度が 400°Cまで、2 次元的な成長を維持している。PL 測定により 3.1eV 以下の深い準位からの発光は見られなかった。SUS 治具固定で成長温度 700°Cの試料の PL スペクトルは、In 固定で成長温度 150°Cの試料と酷似しており、SUS 治具固定では実効表面温度が設定値より低くなっていると考えられる。これは In 固定により成長した際の成膜速度は 0.16 $\mu\text{m/h}$ 以下になることから実質的な成膜温度の上昇が生じていると考えられる。

参考文献

- 1) P.Fons, K.Iwata, S.Niki, A.Yamada, K.Matsubara, M.Watanabe, J.Cryst.Growth **209** (2000) 532-536.
- 2) K.Sakurai, M.Kanehiro, K.Nakahara, T.Tanabe,S.Fujita, S.Fujita, J.Cryst.Growth **209** (2000) 522-525.
- 3) 鯉沼秀臣 編著 : 「酸化物エレクトロニクス」 (培風館、2001).

フォトルミネッセンス法による non- and In-doped MgZnO/glass の光学的評価

Optical characterization of non- and in-doped MgZnO/glass by photoluminescence method

岡山理大理¹, 宮崎大工², ○新谷元幸¹, 金田尚子¹, 米田稔¹, 吉野賢二², 大石正和¹, 斉藤博¹
Okayama Univ. of Science¹, Miyazaki Univ²,
○M.Shintani¹, N. Kaneda¹, M. Yoneta¹, K. Yoshino², M. Ohishi¹, H. Saito¹

Abstract We report on the results of the optical properties of indium-doped MgZnO thin films grown by using the spray pyrolysis method. Indium-doped MgZnO films were grown by spray pyrolysis method at 500°C. Indium concentration was varied between 1 and 5 mol% in MgZnO with Mg content of 10%. Photoluminescence peaks at 3.45eV could be observed in indium-doped MgZnO films. The emission intensity decreased with increasing indium concentration. It shows that the indium doping causes the number of nonradiative recombination centers. The thermal activation energy of the peak was estimated to be 23.4meV. It shows that the exciton in MgZnO film is sensitive to local inhomogeneities.

1. 緒言

$Mg_xZn_{1-x}O$ は室温において 7.5eV のバンドギャップを持つ MgO と 3.3eV のバンドギャップを持つ ZnO の混晶半導体で、混晶比を変化させることによりバンドギャップ値を制御できる¹⁾。 $Mg_xZn_{1-x}O$ と ZnO を用いたヘテロ構造を作成することにより、キャリアを 2 次元的に閉じ込め電子濃度を高めることができ、これまでに ZnO/MgZnO ヘテロ MISFET 構造のトランジスタが提案されている²⁾。しかしながら、これらはパルスレーザー堆積法または分子線エピタキシー法にて作成されており、今後実用化を目指すには安価な成膜方法を確立する必要がある。スプレー熱分解法は、原料溶液を熱した基板上に噴霧し熱分解と化学反応を利用する成膜技術であり、成膜に真空装置を必要としないため、装置コストを抑えることができる。この技術を用いての ZnO 成膜の報告もなされており、成膜温度 500°C において、基板上で c 軸配向成長することがわかっている³⁾。本研究ではこの低コストで作成できるスプレー熱分解法を用いて In-doped MgZnO 薄膜の成長を行い、フォトルミネッセンス法 (Photoluminescence(PL)法) にて光学的特性を評価したので報告する。

2. 実験

2-1. 試料作成

試料はスプレー熱分解法を用いて大気中でマイクロスライドガラス基板上に成膜温度 500°C で成長させた。Fig.1 にスプレー装置の概要図を示す。試料作成条件を以下に記す。

スプレー原料 : 酢酸 Zn、酢酸 Mg、塩化 In
雰囲気 : 大気中
基板温度 : 500 度
塗布時間 : 10 分
基板 : マイクロスライドガラス
In 添加量 : 0~5 mol%

2-2. 評価

(1) PL 測定

PL 測定は、液体 He 温度(4.2K)から室温 (300K) の温度範囲にて He-Cd レーザー ($\lambda=325\text{nm}$) を励起光源として行った。

(2) XRD 測定

本研究では、X 線管は陰極にタングステンフィラメント、陽極に Cu を用いた。陰極から陽極への X 線管電流 100mA で放出された電子を加速電圧 40kV で加速しターゲットである Cu 陽極に衝突させて K_{α} 線(波長:15406 Å)を発生させ、測角器であるゴニオメータで測定範囲 $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 、測定間隔 0.01° 、測定速度 $2^{\circ}/\text{min}$ の設定で測定した。

(3) SEM 観察

試料の表面形態を SEM を用いて観察した。表面観察は加速電圧 15kV、電流 $60\mu\text{A}$ の条件の下、基板水平方向より 45° の角度をつけて行った。

3. 結果

3-1. SEM-image

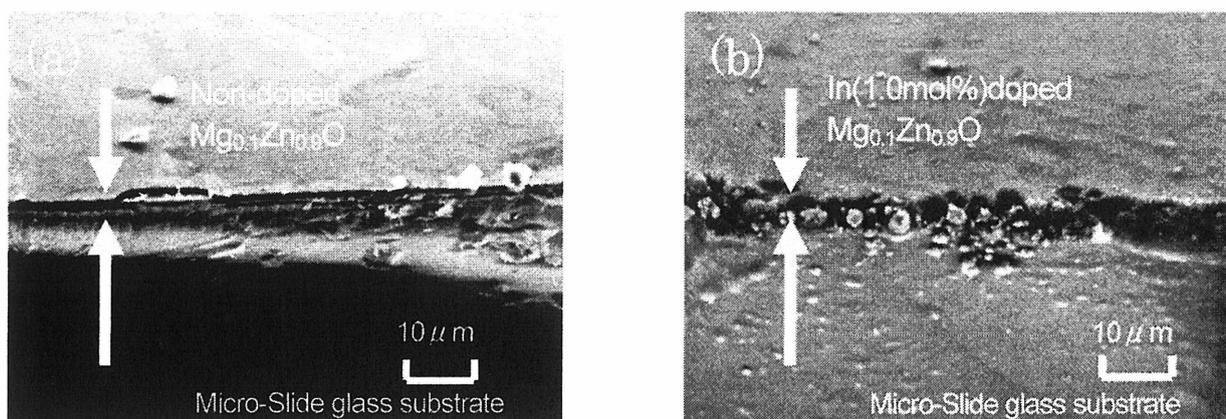


Fig.1 non- and In(1mol%)doped $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ の表面 SEM 観察像, (a)non-doped $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ 、(b)In(1mol%)doped $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$.

Fig.1 に In-doped $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ の CL-SEM-image を示す。画像中央部の境界面を基準として、画像下部の領域が基板(マイクロスライドガラス)、上部が(a)non-doped $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ 、(b)In(1mol%)doped $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ の膜である。画像中において白い矢印で挟んだ領域が膜の断面部分を示している。CL-SEM-image から non- and In-doped $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ の膜がガラス基板上に成長していることが確認できる。

3-2. XRD スペクトル

Fig.2 に In-doped $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ の XRD スペクトルを示す。In 無添加の $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ の XRD スペクトルを JCPDS40829 の MgO のデータと比較すると、MgO のスペクトルは観察されないことがわかる。これは通常岩塩結晶構造をとる MgO が成長することなく $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ が形成されていることがわかる。そして鋭い(0002)からの回折ピークが観察されることから、 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ はマイクロスライドガラス基板上で C 軸配向成長していることがわかる。また次に In の添加量が増加していくと(0002)ピーク強度が弱くなっていく。これは、In

のイオン半径(0.62 Å)が Zn のイオン半径(0.60 Å)よりも大きいために、試料内の In の割合が増え In 化合物の生成物が生じることによって、 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ の c 軸配向性が低下することを示している。

3-3. 低温 PL スペクトル

Fig.3 にスプレー法による MZO の成膜時において Mg の添加量をパラメータとした際の He 温度における PL スペクトルを示す。図によれば、Mg の添加量が増加するに従い、PL スペクトルが高エネルギー側にシフトしていることがわかる。Fig.4 に In の添加量を変化させた際の PL スペクトルを示す。深い準位からの発光は In の添加量に依らず観察されない。また、In の添加量を増加させるに伴い、3.4eV 付近からの発光はブロードになる。そして発光強度も減少していくことから、In の添加が非発光センターの形成を引き起こしていると考えられる。

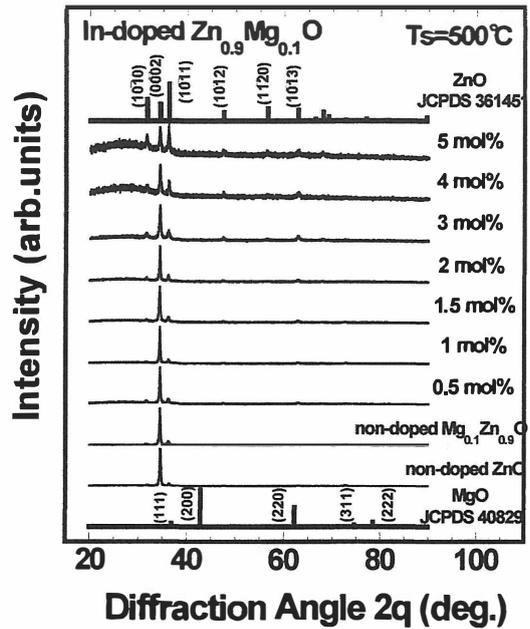


Fig. 2 In-doped $MgZnO$ の XRD スペクトル

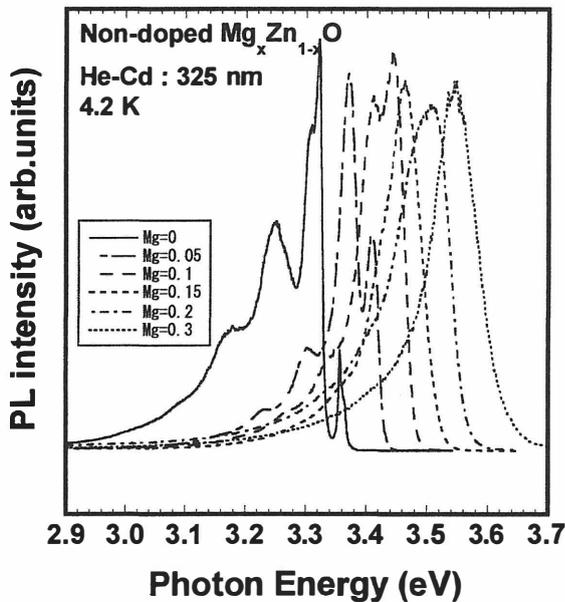


Fig.3 non-doped $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x=0\sim 0.3$) の PL スペクトル。

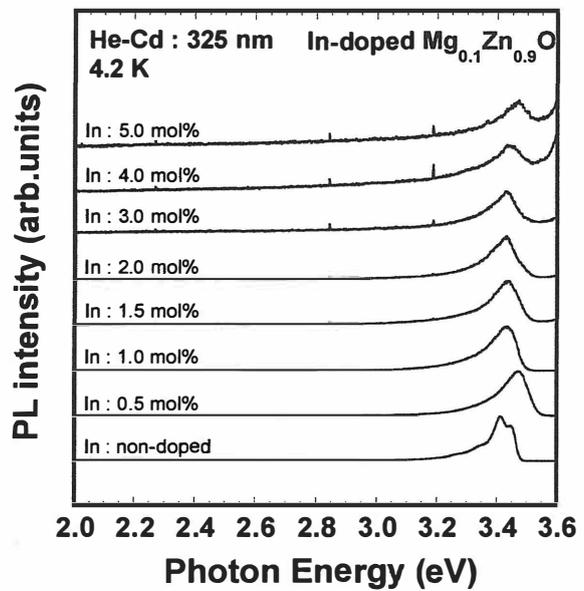


Fig.4 In-doped $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ の PL スペクトル

3-4. PL スペクトルの測定温度依存性

Fig.5 にそれぞれ In の添加量を、(a)無添加、(b)0.5mol%、(c)1.0mol%と変化させた際の PL スペクトルの測定温度依存性を示す。In 無添加試料の PL スペクトルを見ると、測定温度 14K において 2つの発光ピークを見ることが出来る。このうち低エネルギー側のピーク(3.407eV)は 100K 付近で消失するが、高

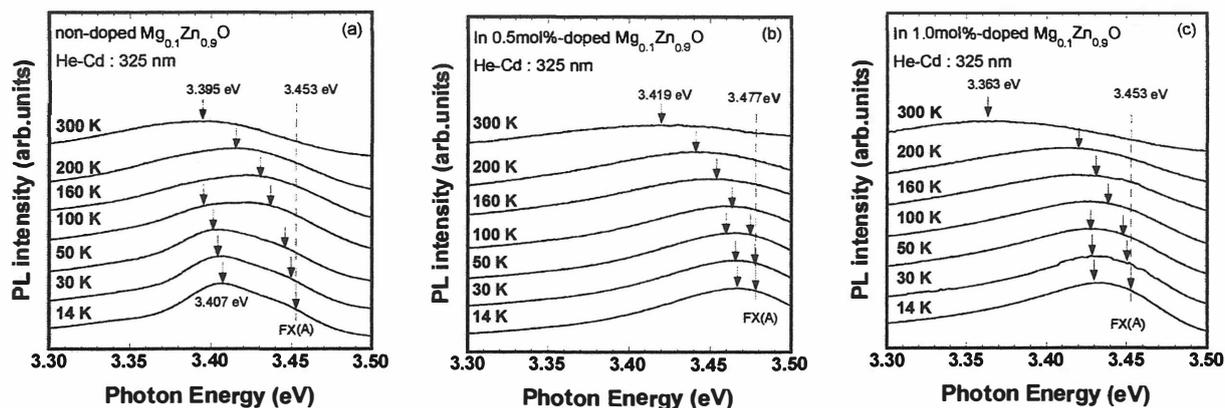


Fig.5 In-doped $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ の PL スペクトル測定温度依存性, (a)無添加, (b)In 0.5mol%, (c)In 1.0mol%.

エネルギー側の発光ピーク(3.453eV)は室温においても観察することができる。同様に、In の添加量が 0.5mol%、1.0mol%の試料においても室温まで残る発光成分があることがわかる。ZnO の自由励起子結合エネルギーは約 60meV⁴⁾という大きな値をもちその励起子は 300K(約 25meV)でも安定に存在することが可能であることから、In-doped $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 試料にて 300K で観察された PL ピークもまた $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ の自由励起子発光であると考えられる。また、測定温度を変化させることによる発光ピーク強度の遷移から見積もられた励起子の熱活性化エネルギーはそれぞれ、In 無添加の試料で 27.32meV、0.5mol%では 23.58meV、1.0mol%では 23.37meV という値になり In の添加量の増加に伴い減少する傾向が見られた。しかしながら、スプレー法にて成膜した In-doped $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 薄膜は室温においても発光が確認されることから高い光学特性を保持していることがわかる。

4. まとめ

今回、我々はスプレー熱分解法を用いてマイクロスライドガラス基板上に成膜温度 500°C で In-doped $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ を成膜、フォトルミネッセンス法を用いて光学的な評価を行った。まず non-doped $Mg_xZn_{1-x}O$ の PL スペクトルから、Mg の添加量に応じ PL スペクトルが高エネルギー側にシフトすることがわかった。次に In-doped $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 深い準位からの発光がどの試料からも観察されないことがわかった。しかしながら、高濃度 In 添加の試料において発光強度が低下していくということもわかった。XRD 測定からは高濃度 In 添加によって C 軸配向性が低下することがわかった。PL 測定温度依存性を調べることにより、室温においても自由励起子からの発光が得られること、そして光学的な観点から見て高品質な膜がスプレー熱分解法においても実現可能であるということを示した。

References

- 1) A. Ohtomo. et al., Appl. Phys. Lett. **72**, 2466 (1998).
- 2) S. Sasa, T. Hayafuji, M. Kawasaki, K. Koike, M. Yano, M. Inoue, IEEE Electron Device Letters, **28**, 543 (2007).
- 3) K. Yoshino. et al., Jour. Mate. Scie. **16**, 403 (2005).
- 4) W. Y. Liang and A. D. Yoffe, Phys. Rev. Lett. **20**, 59 (1968).

水素プラズマ処理したバルク ZnO 単結晶の光学的評価
**Optical characteristic of Bulk-ZnO monocryalline
treated by the hydrogen plasma treatment**

岡山理大理¹, (独)物質・材料研究機構², 宮崎大工³

○金田尚子¹, 新谷元幸¹, 米田 稔¹, 深田直樹², 吉野賢二³, 大石正和¹, 斉藤 博¹

Okayama Univ. of Science¹, NIMS², Miyazaki Univ³.

○N.Kaneda¹, M.Shintani¹, M.Yoneta¹, N.Fukata², K.Yoshino³, M.Ohishi¹, H.Saito¹

Abstract The hydrogen plasma processed Bulk-ZnO monocryalline has been investigated by photoluminescence measurement and secondary electron microscopy method. When the hydrogen plasma processed Bulk-ZnO crystals, the processing condition was changed. It was shown that there was an effect of making the crystal defect an enhancement when processing it by the hydrogen plasma. However, the hydrogen plasma restrained Green emission as compared with D₀X emission in PL spectra.

Keywords : Bulk-ZnO, hydrogen plasma, photoluminescence, secondary electron microscopy

1. 緒言

酸化亜鉛 (ZnO) は安価な材料であることから様々な工業分野で原材料として利用されてきた。また、ZnO は 3.37eV のワイドバンドギャップを有する直接遷移型半導体であることを利用して、紫外線領域での発光素子への応用が期待されている。近年、結晶成長技術の進歩によって単結晶化に成功したことから紫外線半導体レーザー等に応用されることも考えられ、今後は結晶欠陥 (特に点欠陥) の視点からの品質向上が求められている。

ZnO 単結晶のフォトルミネッセンス評価をした際に 2.4eV 付近にピークを有するブロードな発光 (Green emission) が出現することがよく知られている。ZnO には酸素空孔や格子間亜鉛の ZnO 固有な欠陥や結晶成長中に混入した Fe や Cr 原子に代表される不純物原子に起因する結晶欠陥の存在が予測されることから、Green emission もまたこれらの ZnO 中の結晶欠陥に起因する可能性がある¹⁾。これまで、シリコンでは結晶欠陥を不活性化するために、水素プラズマ処理を利用した水素パシベーション法が研究されてきた²⁾。本研究では、水素プラズマ処理による ZnO 単結晶中の結晶欠陥の不活性化を目指して、水熱合成法によって成長させた bulk-ZnO 単結晶に水素プラズマ処理を行なった。水素プラズマ処理効果を検証するためにフォトルミネッセンス評価法、走査型電子顕微鏡観察した結果を報告する。

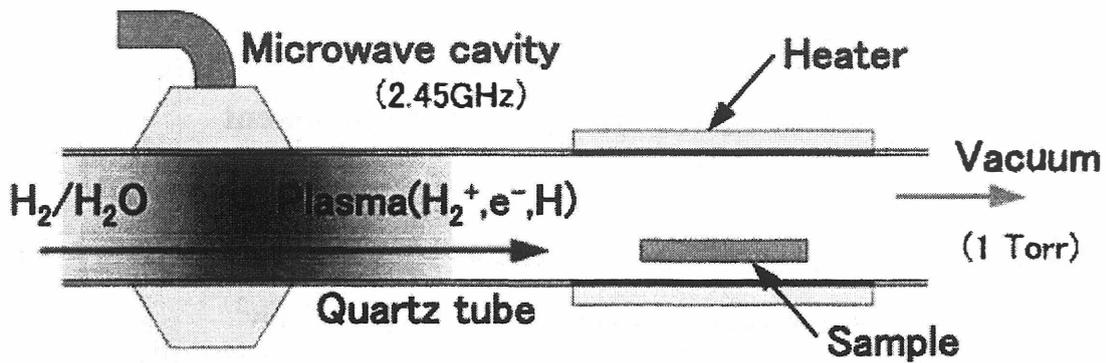


図 1. 水素プラズマ装置

2. 実験方法

本研究ではマイクロ波水素プラズマ処理装置を利用して Bulk-ZnO (0001) 単結晶の水素プラズマ処理を行った。図 1 に水素プラズマ処理の概略図を示す。減圧下 (1Torr) の石英チューブに水素 (95sccm) と水蒸気 (5sccm) の混合ガスを導入し、この混合ガスに 2.45MHz のマイクロ波を照射することによって水素プラズマを生成した²⁾。この際、水素プラズマおよび同時発生する水素イオンが試料表面に与えるダメージを避けるために、試料をプラズマ発生部から約 50cm 離してセットした。また、水素プラズマ照射と試料温度の相関を調べるために、試料温度を室温から 250°C の範囲で変化させた。水素プラズマ処理後、フォトルミネッセンス (Photoluminescence method : PL) 測定にて光学的評価を行なった。試料結晶を液体 He 温度 (4.2K) に冷却し、He-Cd レーザー ($\lambda=325\text{nm}$) を励起光源として PL 測定を実施した。また、水素プラズマ処理した試料の表面モフォロジーを観察するために、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。観察時の加速電圧および電流値はそれぞれ 15kV、60 μA であった。

| Sample | Temp.(°C) | Time(min) | Power(W) |
|--------|-----------|-----------|----------|
| #1-1 | 0 | 0 | 0 |
| #1-2 | 250 | 3 | 50 |
| #1-3 | RT | 10 | 50 |
| #1-4 | RT | 10 | 30 |

表 1. 水素プラズマ処理条件

3. 実験結果

3.1 ZnO 単結晶の水素プラズマ処理

水素プラズマ処理を行う際に、処理温度、処理時間およびプラズマパワーの影響を検討した (表 1)。処理後、250°C にて水素プラズマ処理した #1-2 サンプル表面が白濁していることが観察された。そこで、サンプル表面の SEM 観察をしたところ、図 2 の表面モフォロジーが得られた。また、観察されたピットは凹形状であることが分っ

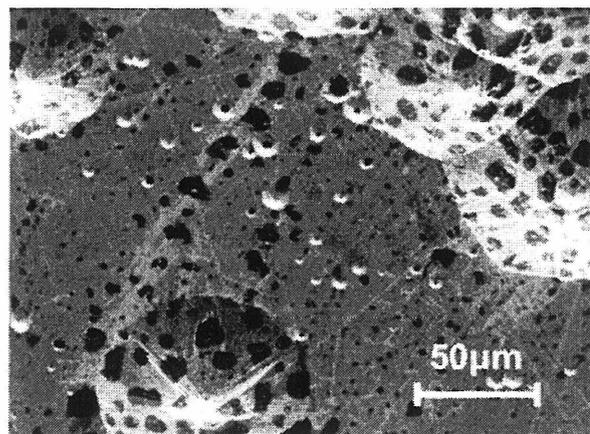


図 2. 水素プラズマ処理された ZnO 単結晶の表面モフォロジー (250°C, 3min, 50W)

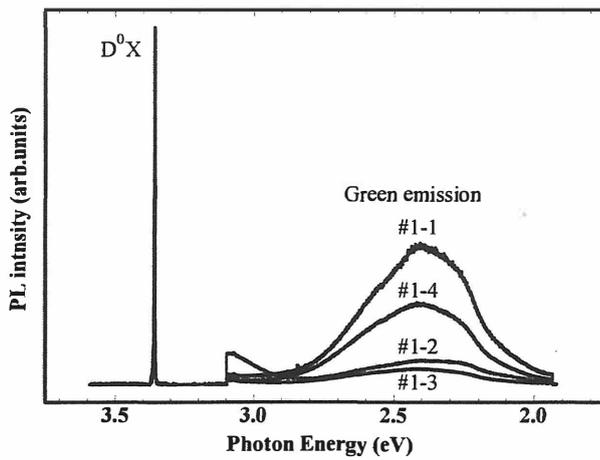


図3. 水素プラズマ処理された ZnO の低温 PL スペクトル ($T_m=4.2K$, HeCd=325nm)

この凹形状ピットは6面を有し、各面内に黒斑点が見られる。只今、これらの形態の詳細な解析を行っている。一方、室温で処理した#1-3および#1-4は処理時間およびプラズマパワーを増加させたにも関わらず両サンプル表面に濁りは観察されなかった。よって、水素プラズマ処理を高温でおこなうことによって、ZnO結晶は水素プラズマにてエッチングされ易くなると考えられる。

図3に水素プラズマ処理をしたサンプルの低温 PL スペクトルを示す。全てのスペクトルは D_0X 発光強度を一定として規格化している。何れのサンプルからも 3.37eV 付近にピークを有する D_0X 発光と、格子間亜鉛や酸素空孔などが起因する 2.4eV 付近の発光 (Green emission) を観察されたが、2.4eV 発光強度は水素プラズマ処理によって減少することが分った。特に、室温にてプラズマパワー50Wにて処理した際、2.4eV 発光強度が最も小さくなることが分った (#1-3)。しかし、それぞれの処理条件にて、 D_0X 発光強度は #1-1 : 12.7meV、#1-2 : 144meV、#1-3 : 222meV、#1-4 : 30.7meV となり、水素プラズマ処理をすることで D_0X 発光強度自身も増加した。 D_0X 発光がドナー束縛励起子発光であることから、水素プラズマ処理によってドナー欠陥も誘起されることを示している。

3.2 水素プラズマ処理時間依存性

水素プラズマ処理を高温で行うことによって ZnO 表面がプラズマエッチングされることが分ったので、ZnO 結晶表面への影響ダメージを抑制しながら各種結晶欠陥に対する水素プラズマ処理の効果を検討した。前節 3.1 の結果より、室温および低プラズマパワー (50W) にてプラズマ処理時間を 1、5、10、20 分と変化させて実験を行った。1~10 分間処理した際には、サンプルは透明かつ表面も滑らかであったが、20 分間処理すると目視で表面凹凸を観察することができた。処理温度に関わらず、水素プラズマ処理時間に応じて表面エッチングが進行することが分かった。一方、SEM 観察による表面モフォロジーの水素プラズマ処理時間依存性を図4に示す。20 分間処理にて直径 100 μm 程度のピットが高密度に表面に形成されていることが分かる。このピットの形態は 250°C 処理にて水素プラズマ処理した際に

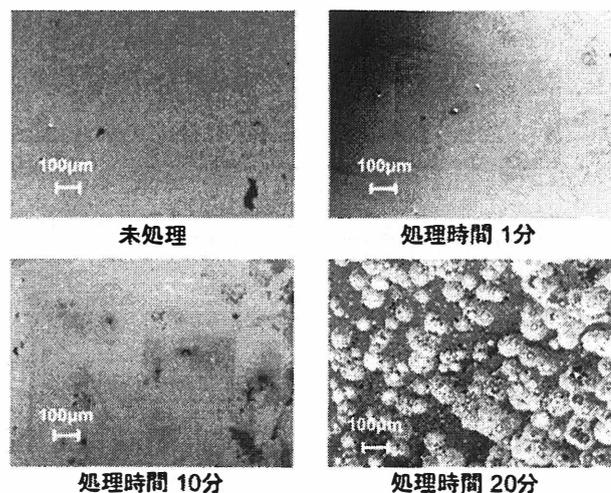


図4. 処理時間別 SEM 画像

観察されたピットに酷似しており、処理温度に関わらず、処理時間の延長によってもプラズマエッチングが進行することが分った。

図5に処理時間別の低温 PL スペクトルを示す。PL スペクトルを D_0X 発光強度にて規格化した。水素プラズマ処理時間に寄らず、Green emission ピーク波長はほとんど変わらなかったが、その発光強度は水素プラズマ処理時間に従って減少し、20 分間処理にて最小になった。

しかし、水素プラズマ処理時間を長くすると、 D_0X 発光および Green emission 発光強度は何れも増加した。図6に処理時間別の発光強度を示す。 D_0X 発光強度は処理時間に応じて増加しているが、Green emission 発光強度は処理時間を10分から20分に伸びた際に急増していることが分かる。即ち、水素プラズマ処理時間が10分以内の場合、 D_0X 発光中心等の点欠陥の生成が多少生じ、更なる水素プラズマ処理にて Green emission の起源になるような複合欠陥の生成が始まると考えられる。これはまた SEM 観察の結果からも水素プラズマ処理時間が10分以内の場合には ZnO は比較的平坦な表面を維持していることと一致している。今後、水素原子を利用した ZnO 中の結晶欠陥の不活性化処理を行なうには、水素プラズマ処理条件によってプラズマエッチングや新たな結晶欠陥の生成が起こることを踏まえて、水素プラズマ処理条件の最適化を図る必要があることが分った。

4.まとめ

バルク ZnO 単結晶の高品質化を目指して水素プラズマ処理を行った。水素プラズマ処理を行うことで、3.37eV 付近にある D_0X 発光の発光強度および Green emission 発光の強度が増加したが、 D_0X 発光に対する Green emission 発光の強度比は減少した。即ち、水素プラズマ処理による両発光センターの振る舞いは異なることが分った。また、水素プラズマ処理条件の最適化によって、水素プラズマ処理後の ZnO 表面の平坦性を維持することが分った。

References

- 1) H. von Wenckstern, et al., Appl. Phys. Lett. **91**, 022913 (2007).
- 2) Naoki Fukata, et al., Jap. J. Appl. Phys. **35**, 3937 (1996).
- 3) Ü. Özgür, et al., Appl. Phys. Lett. **98**, 041301 (2005).

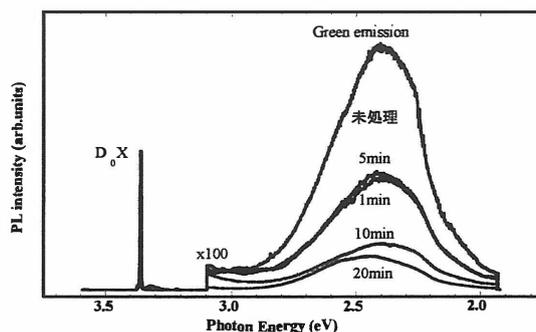


図5. PL スペクトルの水素プラズマ処理時間

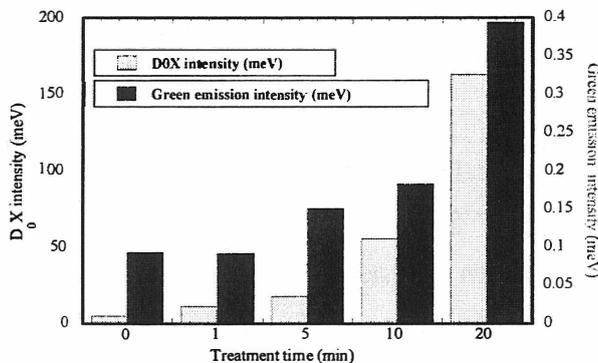


図6. 発光強度の水素プラズマ処理時間依

スプレー法で作成したZnO透明導電膜のキャリアの散乱機構

Scattering mechanism of ZnO transparent conductive film deposited by spray pyrolysis method

宮崎大学 工学部 電気電子工学科

小山哲史・小嶋稔・吉野賢二

岡山理科大学 理学部 応用物理学科

米田稔

Satoshi OYAMA・Minoru OSHIMA・Kenji YOSHINO

Department of Electrical and Electronic Engineering, Miyazaki University

Minoru YONETA

Department of Applied Physics, Okayama University of Science

Abstract ZnO thin film which were deposited by spray pyrolysis method. The samples were annealed at temperature from 100 to 600 °C in nitrogen ambient. These samples had *c*-axis orientation and an intensity of the orientation increased with increasing annealing temperature. From the SEM images, a grain size appeared to be constant with increasing annealing temperature. Furthermore, a resistivity decreased with increasing annealing temperature. Grain size of ZnO was found to be hardly changed, which was estimated to be 33-39 nm. Since values of a mean free path calculated were almost equal to grain size of the ZnO films at annealing temperature of 350-500 °C, the grain boundary scattering mechanism appeared to play an important role.

1. はじめに

透明導電膜は、テレビやパソコンのディスプレイや太陽電池の透明電極として使われている。透明導電膜の材料として In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO などがあり、なかでもSnをドーブした In_2O_3 (ITO)膜は、安易に $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の低抵抗が得られ、太陽電池の透明電極として使われている¹⁾。しかし、Inは希少金属で高価である欠点を持つ。また SnO_2 膜は、比較的安価な材料であるが、低抵抗膜が得られにくい。これに対して、 ZnO は安価で豊富、毒性に問題のない材料であることから、ITOにかわる透明導電膜の材料として注目されている^{1,2,3)}。

薄膜作成法としてはスパッタリング法が主流であるが、この成膜法でうける膜へのプラズマによるダメージが、太陽電池の効率を上げられない問題の1つとなっている。そこで本研究室では、プラズマによるダメージを受けずに成膜できるスプレー法を用いて薄膜作成を行い、その後結晶性の向上や粒径の増大を図るためにアニールを行い、CIS系太陽電池用の透明電極として作成を行った。さらに作成した試料はX線回折、SEM、AFM、透過測定、ホール測定、PL測定を行い評価した。

2. 実験方法

スプレー法は、化学的薄膜形成法の一つであり、加熱基板上で液相から固相が析出し、薄膜として堆積するプロセスである。霧吹き原理に基づいて原料溶液を過熱された空間または基板に向けて噴霧すると、溶媒の蒸発と溶質の熱分解・化学反応が起こり、薄膜形成される。この方法は、装置が簡単で操作が安易であり、大気中での大面積へのコーティングが可能という特徴がある⁴⁾。

実験条件としては、ヒータで500 °Cに加熱したガラス基板上に塗布量2.5 ml/min、塗布時間8分、ドーピングするIn濃度を2 mol%という最適条件を用いて作成した⁵⁾。アニールは、雰囲気ガスとして窒素を用い、時間を5分と固定し、温度を100 °Cから600 °Cまで変化させた。

3. 実験結果・考察

Fig. 1にX線回折スペクトルに示す。スプレー法で作成したIn-doped ZnO薄膜は、回折ピーク位置とJCPDSのピーク位置の一致から六方晶系ウルツ鉱構造の多結晶のZnOと同定された。また、X線回折スペクトルよりc軸である(0002)面に配向している。一般的に高温で成長させたZnOはc軸に配向すると報告されている^{5, 6)}。次にアニールしたサンプルについて、100 °Cから300 °Cまでのアニールを低温処理、350 °Cから450 °Cまでのアニールを中温処理、500 °Cから600 °Cまでのアニールを高温処理と考えて以後考察する。低温、中温、高温処理後のX線スペクトルもc軸に配向しており、スペクトル形状やピーク位置に大きな変化は見られなかった。

しかし(10-10)面に対する(0002)面の配向性は、アニール温度が高くなるにしたがって向上していった。シェラーの式より算出した作成したZnO薄膜の粒径は、33 nmから39 nmの間であり、その後のアニールしたサンプルの粒径もすべての状態で33 nmから39 nmの間であったことより、アニール後も粒径に変化はみられなかった。このことより、配向性がアニール温度の増加によって向上したのは、粒径には依存しておらず、ガラスに平行な面が多く検出されたと考えられる。

Fig. 2に、SEMとAFMによるZnO薄膜の表面写真を示す。SEMより表面を観察すると、as-depo状態では、細かい粒子や大きい粒子など大きさにばらつきがあったが、アニール後では、粒径に均一性が見られる。このことよりも、アニールにより結晶性が向上していると考えられる。

透過率は、アニール前は90 %を超える高い値を示した。低温、中温、高温の各アニール後の透過率はアニール前より多少下がるがすべて88 %を超える高い値が得られ、作成したZnO薄

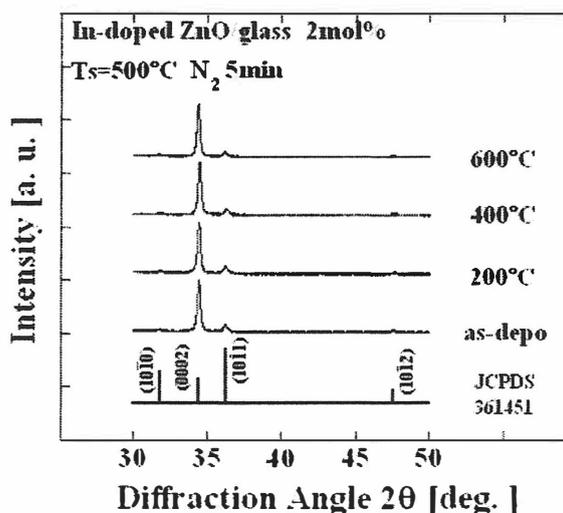


Fig. 1 XRD patterns of In-doped ZnO films annealed at different temperature

膜は透明導電膜として期待される。他のスプレー法で作成したZnO薄膜の論文では、透過率は80%から85%と報告されている^{7,8)}。

Fig. 3に各アニール温度における抵抗率とキャリア濃度を示す。抵抗率は低温処理域では、抵抗率はゆるやかに減少した。中温処理域になると、抵抗率は $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ まで減少するが、高温処理域でアニール温度が高くなると抵抗率は増加する傾向がある。移動度は抵抗率と逆の傾向にある。このことより抵抗率が減少したのは移動度が起因していると考えられる。移動度が増加した原因として、配向性の向上と粒径の均一性が見られたことよりアニールをすることで結晶性が向上したと考えられる。キャリア濃度はわずかに増加傾向がみられる。Nunesらの論文⁹⁾でも、本実験とほぼ同じ値で傾向も類似している。

ホール測定で得られた抵抗率とキャリア濃度を用いて平均自由行程を以下の式より求めた¹⁰⁾。

$$l = (3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\hbar}{e^2} \right) \rho^{-1} n^{\frac{2}{3}}$$

Fig. 4にアニール温度における移動度と平均自由行程を示す。平均自由行程は移動度と同じ傾向を示した。先に述べたように、今回のサンプルの粒径はすべて33~39 nmでアニールによる変化は見られなかった。低温処理の平均自由行程は0.15~0.4 nmで粒径よりもかなり小さい。このことは、散乱機構として粒界散乱ではないその他の散乱機構と考えられる。しかし、中温処理では平均自

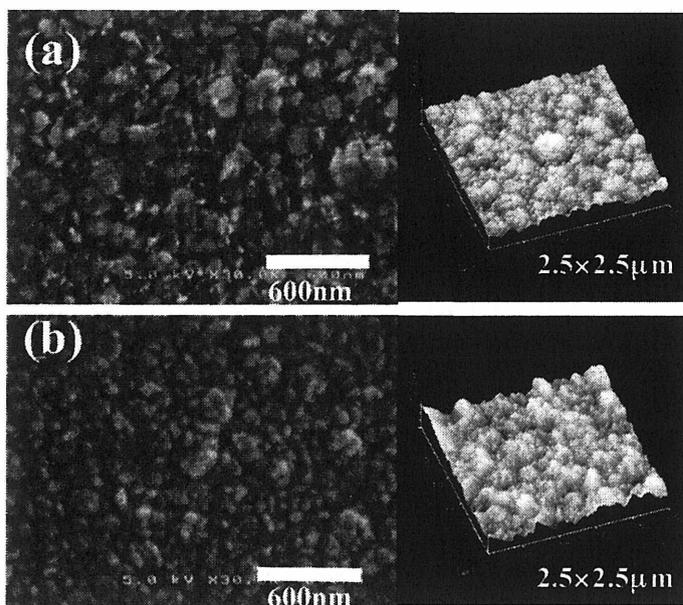


Fig. 2 SEM and AFM images of ZnO films
(a)as-depo (b)450 °C annealed

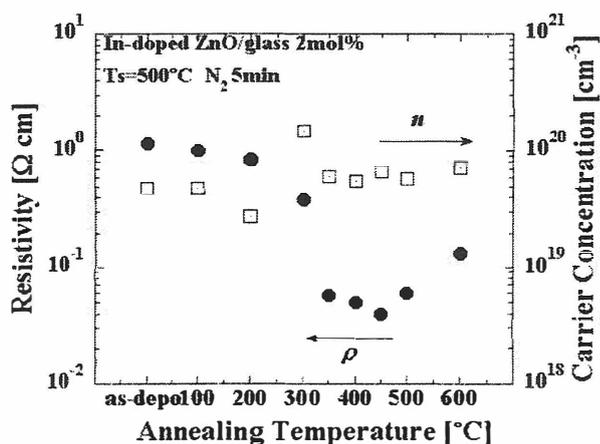


Fig. 3 Mobility and mean free path of ZnO films as a function of annealing temperature

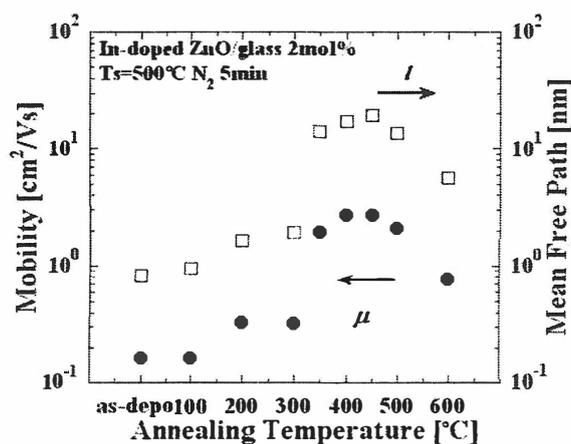


Fig. 4 Resistivity and mobility of ZnO films as a function of annealing temperature

由行程は、22 nmまで増加した。これは散乱機構として粒界散乱が起因していると考えられる¹⁰⁾。このことより、今回アニールをすることで、散乱機構が変化したことが考えられる。

Fig. 6に non-doped と In-doped の PL スペクトルを示す。non-doped の試料ではアクセプターによる束縛励起子のピークが 3.332eV に、ドナーによる束縛励起子ピークが 3.362eV に観察されたが、In を添加することによりアクセプターによる束縛励起子のピークが消滅し、ドナーによる束縛励起子のピークのみになる。起源としては、主に格子間インジウム (In_i)、亜鉛サイトのインジウム (In_{Zn})と考えられる。

4. 結論

スプレー法により In-doped ZnO 薄膜を作成しアニールを行った。XRD よりアニール温度を高くすることで、配向性が向上した。また、SEM によりアニールをすることで粒径に均一性が出てきたのが観察された。これらのことより、結晶性が向上したと考えられ、そのため移動度が増加したと思われる。結果、アニールをすることで抵抗率は減少した。アニールの低温処理では、平均自由行程が粒径よりかなり小さいので、粒界散乱以外の散乱機構が考えられるが、抵抗率が低くなっている中温処理では散乱機構は粒界散乱の影響が考えられる。PL 測定より、主なキャリアは In_{Zn} と In_i が考えられる。

引用文献

- 1) 監修/澤田豊：透明導電膜，(シーエムシー出版，2006)。
- 2) 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第166委員会：透明導電膜の技術，(オーム社，1999)。
- 3) M. Krunk, E. Mellikov, *Thin Solid Films*, **270**, (1995), 33.
- 4) 権田俊一，薄膜作製応用ハンドブック，(エヌ・ティー・エス，2003)。
- 5) J. H. Lee, B. W. Yeo, B. O. Park, *Thin Solid Films*, **457**, (2004), 333.
- 6) D. Bao, H. Gu, A. Kuang, *Thin Solid Films*, **312**, (1998), 37.
- 7) J. H. Lee, B. O. Park, *Mater. Sci. Eng. B*, **106**, (2004), 142.
- 8) S. Y. Kuo, W. C. Chen, F. I. Lai, C. P. Cheng, H. C. Kuo, S. C. Wang, W. F. Hsieh, *J. Cryst. Growth*, **287**, (2006), 78.
- 9) P. Nunes, E. Fortunato, R. Martins, *Inorg. Mater.*, **3**, (2001), 1125.
- 10) T. Yamamoto, T. Sakemi, K. Awai, S. Shirakata, *Thin Solid Films*, **451**, (2004), 439.

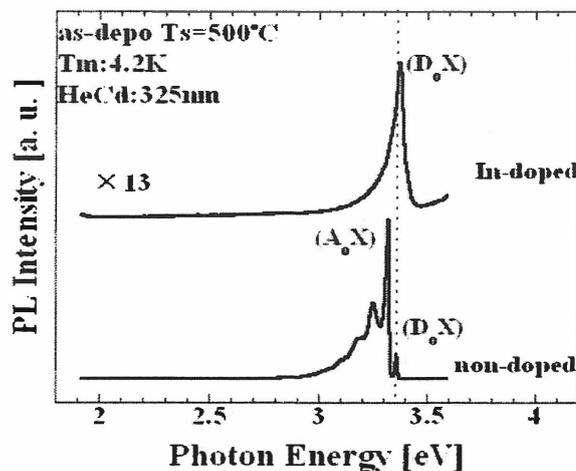


Fig. 5 PL spectra of non-doped and In-doped

ゾルゲル法による ZnMgO の粒子合成と ZnO 粒子への被覆

Synthesis of ZnMgO powder and coating ZnO particles with a ZnMgO layer by sol-gel method

静岡大学 電子工学研究所

佐野友治、瀬瀬直行、小南裕子、中西洋一郎、原和彦

Tomoharu Sano, Naoyuki Koketsu, Hiroko Kominami, Yoichiro Nakanishi, Kazuhiko Hara
Research Institute of Electronics, Shizuoka University

Abstract The synthesis of ZnMgO particles and the surface coating of ZnO particles with a ZnMgO thin layer by sol-gel method have been studied. The excitonic emission from the ZnMgO particles were shifted to higher energies from that of the ZnO particles indicating the formation of alloy. It should be noted that the PL intensity of excitonic emission from the ZnO powder coated with a ZnMgO thin layer was improved compared with the uncoated ZnO powder. It is suggested that the suppression of carrier diffusion to the surface or the improvement in crystal quality of the region near the surface leads to the improvement of luminescent properties.

1. はじめに

ZnO は、白色顔料や医薬品、化粧品などさまざまな分野で幅広く利用されている。発光デバイスの分野でも、ZnO は直接遷移型で 3.4 eV のバンドギャップをもち、また構成元素の毒性に問題がなく資源も豊富なことなどから、環境に優しい短波長の光電材料として近年新たな応用が期待されている物質である。我々は、MgO や CdO との混晶化によるバンドギャップの制御やそれらの多層構造の作製が可能であることに着目し、これらの技術が ZnO 蛍光体の新しい開発手法として有望と期待している。特に、本研究では、バンドギャップの大きい ZnMgO の作製技術を確立し、これをコアと表面層とし、発光層をバンドギャップの小さい ZnO 量子井戸とすることで、三層構造の粒子を製作することを目的としている (Fig.1)。このようなナノ構造が埋め込まれた粒子では、励起されたキャリアが発光領域に閉じ込められ、発光効率の増大が見込まれる。今回、その第1ステップとして、我々研究室で実績のあるゾルゲル法¹⁾を用いて、ZnMgO 粒子の作製と ZnO 粒子への ZnMgO 層の被覆を試み、その発光特性の評価を行った。

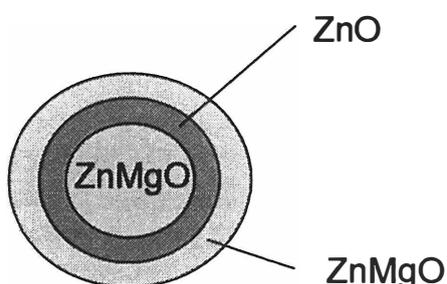


Fig.1 ZnO 系ナノ構造埋め込み型粒子の構造例.

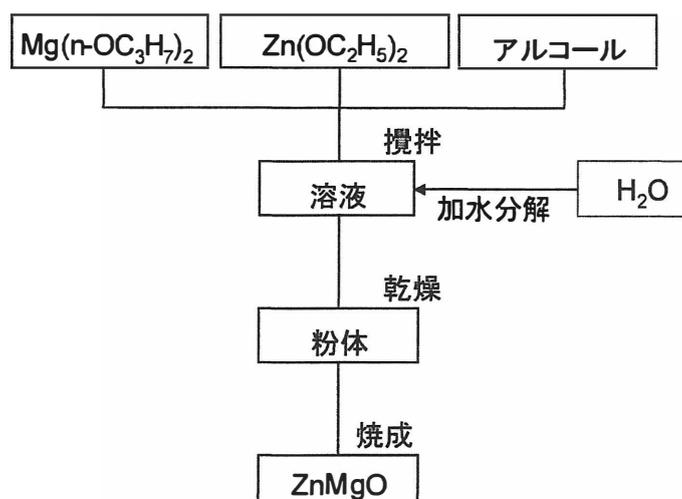


Fig.2 ゾルゲル法による ZnMgO 粒子の合成プロセス.

2. 実験方法

Fig.2に ZnMgO 粒子の作製プロセスを示す。原料には、 $Zn(OC_2H_5)_2$ と $Mg(n-OC_3H_7)_2$ を用いた。ZnMgO 粒子を合成する場合は、これらの原料を Zn:Mg モル比が 9:1 となるよう秤量し²⁾、アルコール中で攪拌しながら加水分解させた。このゲルを乾燥させて得られた粉体を大気雰囲気中 600~1000 °C で 3 時間焼成した。ZnO 粒子へ被覆を行う場合は、まず ZnO 粒子と水を攪拌することで表面に水をまとわせ、そこに原料のアルコキッドを加えることで ZnO 粒子の周囲のみで加水分解させ、ZnO 粒子の周りでゲル化を行った。これを乾燥させた後焼成を行った。

3. 結果および考察

(1) ZnMgO 粒子の作製と特性

作製した ZnMgO 粒子について、X線回折(XRD)、フォトルミネッセンス(PL)により評価を行った。Fig.3 に、Zn と Mg の原料混合比を 9:1 とし、1000°C で焼成した試料の XRD 測定の結果を示す。この図には、(002)面の回折線のみを示したが、ZnO のピークに比べ、ZnMgO のピークが高角度側にシフトしていることが確認できる。これは、ZnO に比べ ZnMgO の格子定数が小さくなったことを示している。Fig.4 は、Fig.3 と同じ試料の PL 測定結果を示す。図には、20K におけるバンド端発光を示したが、ZnMgO の PL スペクトルが ZnO のスペクトルに比べ短波長側にシフトしていることが確認できる。これは ZnO と比較して、ZnMgO のバンドギャップが大きくなったことを示している。以上の 2 つの測定結果から、ゾルゲル法によって ZnMgO 混晶粒子を合成できることを示した。一方、参考文献と比較すると、観測された XRD および PL のシフト量は、Mg 組成が 1~2 %程度の混晶に相当し^{3), 4)}、混合した Mg 原料のうちわずかしかな粒子に取り込まないこともわかった。高 Mg 組成の ZnMgO 粒子の合成は、今後の課題の一つである。

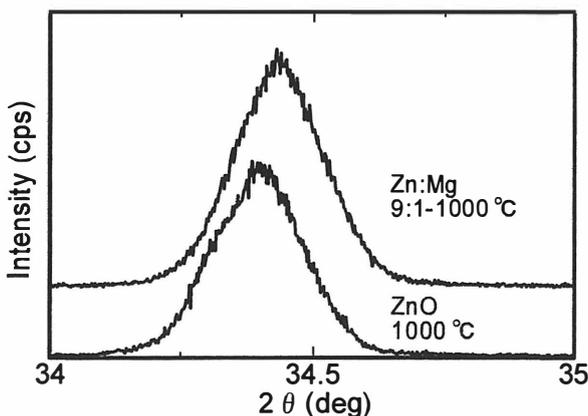


Fig.3 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ とZnOの(002)面のX線回折のスペクトル。

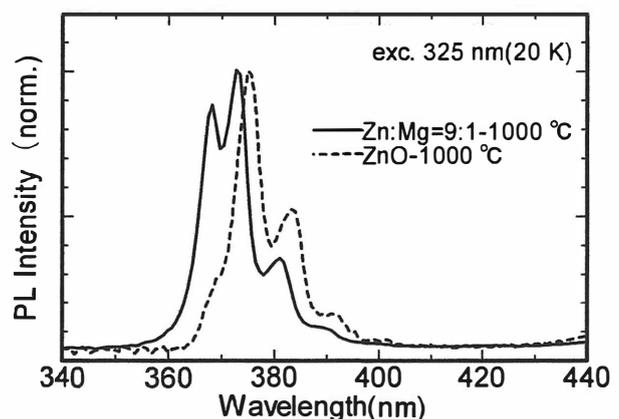


Fig.4 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ とZnOの低温PLスペクトル。

(2) ZnO/ZnMgO 粒子の作製と特性

次いで、ZnO 粒子へ ZnMgO を被覆した試料について、組成分析、PL、およびカソードルミネッセンス(CL)により評価を行った。Fig.5 に、 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ を被覆した試料の SEM 像と同じ領域を元素の面分析した結果を示す。Fig.6 には、Fig.5 において Mg の検出が困難であったため、確認のため Mg 原料比を過剰にした $Zn_{0.02}Mg_{0.98}O$ 粒子を作製し、同様の測定を行った結果を示す。Fig.5 より、SEM 像において粒子が存在する領域に Zn と Mg が均一に分布していることを確認できる。これは、ZnO 粒子に ZnMgO が一様に被覆されていることを示唆している。一方 Fig.6 から、ZnO 粒子の粒径は約 1 μm であるのに対し、MgO 粒子の粒径は 20 μm 以上と非常に大きく形成されることが確認できる。Fig.5 ではそのような MgO の大きな粒子が見られないことから、混晶として一様に分布していると考えられる。Fig.7 に、ZnMgO を被覆した粒子と未被覆の ZnO 粒子の PL スペクトルを示す。焼成温度は共に 800°C である。これらを比較すると、被覆したものでは

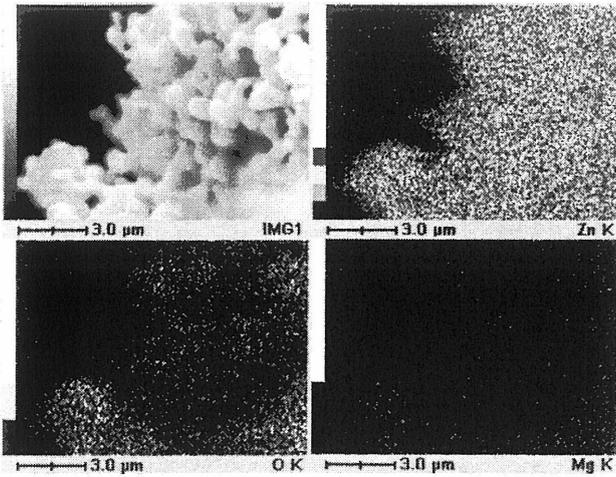


Fig.5 ZnO/Zn_{0.9}Mg_{0.1}O の SEM と同領域における面分析.

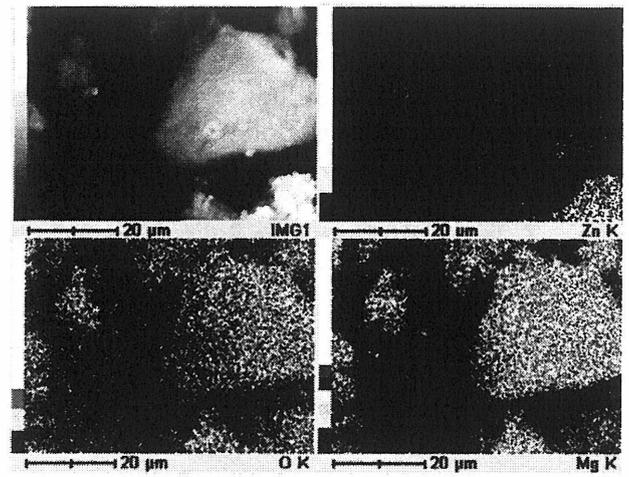


Fig.6 Zn_{0.02}Mg_{0.98}O 粒子の SEM と同領域における面分析.

励起子発光が強くなり、また 500 nm 付近の酸素欠損の発光も抑制された。励起子発光にはおよそ 30 % の強度の向上が見られ、酸素欠損の発光についても 30 % 程抑制されている。これは、バンドギャップの広い物質を被覆したことで、励起されたキャリアの粒子表面方向への拡散が抑制され、励起子発光の遷移が促進されたためと考えられる。しかし、700 nm 付近に ZnO 粒子には見られなかった発光が現れている⁵⁾。ZnO のみの焼成では見られないことから、ゾルゲル法による合成のプロセスにおいて、何らかの不純物、あるいは新たな欠陥が生成されたものと考えられる。今後、この発光の起源を解明することは、高効率の励起子発光を得る上で必須である。Fig.8 には Fig.7 と同一の試料を CL で評価した結果を示す。PL と比べると励起子の発光は減少しているが、PL 同様、酸素欠損の発光については非常に抑制されている。以上の測定結果から、ZnO に ZnMgO を被覆することが ZnO 蛍光体の発光効率向上につながると期待される。

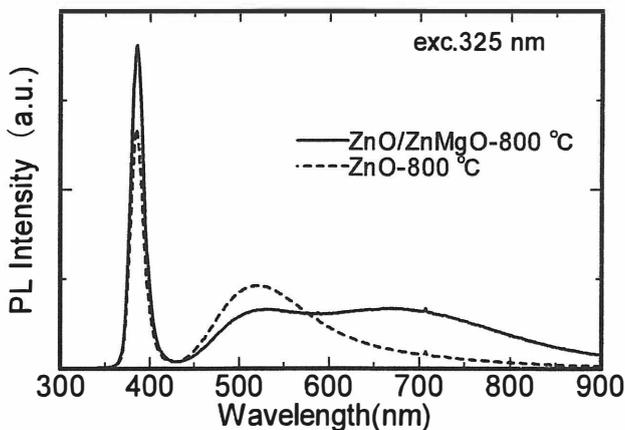


Fig.7 ZnMgO 被覆の有無による PL スペクトル変化.

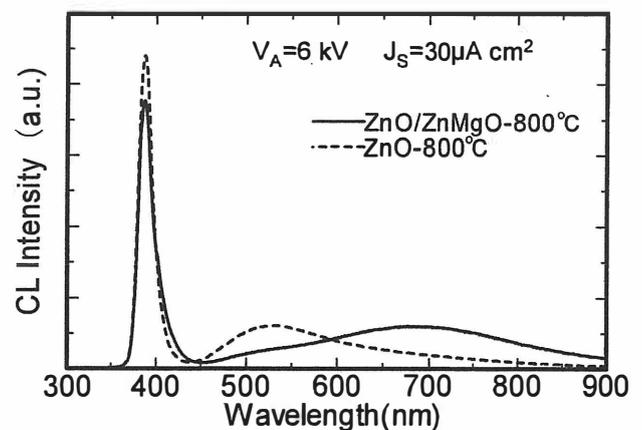


Fig.8 ZnMgO の被覆の有無による CL スペクトル変化.

4. 結論

ゾルゲル法により、ZnMgO 混晶粒子の合成、および ZnO に ZnMgO を被覆した粒子の作製を達成した。特に、被覆した粒子については、励起子発光の 30 % 程の発光効率の上昇と、酸素欠損欠陥による発光を抑制することができた。今後は、ZnMgO をコアとし、量子井戸型の 3 層構造にすることで、さらに高度なキャリア挙動の制御を行う計画である。

参考文献

- 1) H. Kominami, et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35 (1996) L1600
- 2) R. Thangavel, et al. Solid State Communications 137 (2006) 507–511
- 3) T. Makino, et al. Appl. Phys. Lett., Vol. 81, No. 13, 23 (2002)
- 4) H. Matsui, et al., J. Appl. Phys. 99, 024902 (2006)
- 5) Z. W. Li, W. Gao, Thin Solid Films 515 (2007) 3323–3329

スプレー法によるFTO薄膜の作成

Growth of FTO Thin Film by Spray Pyrolysis Method

宮崎大学 工学部 電気電子工学科

小嶋稔・小山哲史・石川真也・吉野賢二

Minoru OSHIMA・Satoshi OYAMA・Shinya ISHIKAWA・Kenji YOSHINO

Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Miyazaki

Abstract

Transparent conducting thin films of fluorine-doped SnO₂ (FTO) were deposited on glass substrates by spray pyrolysis technique in order to find out the effect of solution concentration. These films were prepared using various fluorine concentrations from 0 to 5 mol%. The films were all polycrystalline with a tetragonal crystal structure. The best electro-optic properties, average transmittance of 82% and resistivity of 1.4×10^{-3} [Ωcm], carrier concentration of 6.2×10^{20} [cm^{-3}], mobility of 7.1 [cm^2/Vs], were achieved with fluorine doing concentration of 4 mol% at substrate temperature of 500 °C.

1. はじめに

透明導電膜とは透明性と導電性を併せ持つ薄膜のことである。現在、透明導電膜の主流はITO (Sn ドープ In₂O₃) であるが In は希少金属で高価であることから、ITO の代替として資源や価格の安定している Sn を主原料とした FTO (F ドープ SnO₂) に注目した¹⁾。また、SnO₂ は In₂O₃ に比べて若干透明性に優れていること、化学的・熱的に安定であること、膜面にテクスチャ構造を作り込めること、膜の比面積を高くできることなどから特性を利用して、太陽電池の電極やガスセンサ用の材料として広く用いられている。SnO₂ のバンドギャップは室温で 3.0 eV 以上の大きさを持つワイドバンドギャップ半導体で、結晶構造は正方晶系のルチル型構造である^{2,3)}。

本研究ではスputtering法や蒸着法などに比べると高真空を必要とせず、大気中での大面積成膜が可能であるため、比較的到低コストや短時間で作成できるスプレー法を用いて FTO 薄膜を作成し評価した。

スプレー法は化学的薄膜形成法の一つであり、加熱基板上で液相から固相が析出し、薄膜として堆積するプロセスである。霧吹き の原理にも基づいて原料溶液を過熱された空間または基板に向けて噴霧すると、溶媒の蒸発と溶質の熱分解・化学反応が起こり、薄膜が形成される⁴⁾。

2. 実験方法

本研究では、スプレー法により FTO 薄膜の作成を行った。実験条件としては塗布量 5 ml/min、塗布時間 1 分、不純物濃度を 0~5 mol% 変化させて作成した。作成したサンプルを X 線回折、SEM、透過測定、ホール測定より評価を行った。

3. 実験結果・考察

Fig. 1 にフッ素の濃度を変化させたときの X 線スペクトルを示す。作成したサンプルは、SnO₂ の ICDD カードと比べ、回折ピーク位置と ICDD のピーク位置の一致から正方晶ルチル型の多結晶の SnO₂ 薄膜と同定した。また、F をドーピングしても ICDD のスペクトルピークと一致し SnO₂ 薄膜と判断した。作成したすべての試料で(110)面に大きく配向している⁵⁾。しかし、フッ素添加量を増加することで(200)面の強度が徐々に大きくなる傾向がみられた。これは、他の論文でもフッ素をドーピングした SnO₂ 薄膜では、(200)面の強度が大きくなり配向している報告がある^{6,7)}。

そこで(200)面の強度を他の面の強度と比較した。Fig. 2 に(110)面、(101)面、(211)面に対する(200)面の配向性を示す。各面に対する配向性は、フッ素添加量が増加するほど配向している。次に格子定数と粒径をFig. 3とFig. 4に示す。X線回折より求めた格子定数はフッ素添加量が増加してもICDDの値 (*a*軸4.738 Å、*c*軸3.187 Å)⁸⁾ とほぼ同じであった。また、シェラーの式より求めた粒径は20~30 nmであった。

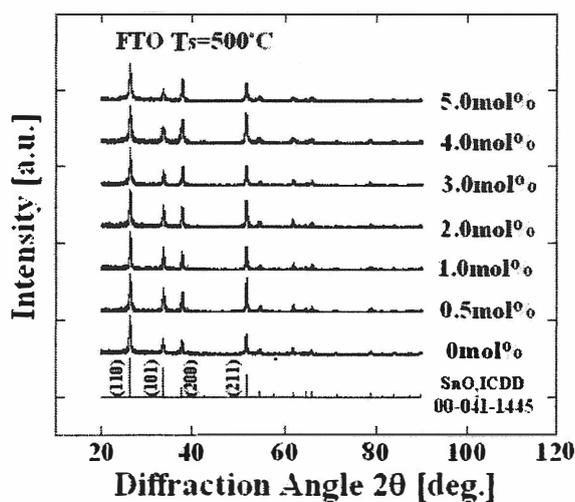


Fig. 1 XRD patterns of FTO film at various fluorine concentration

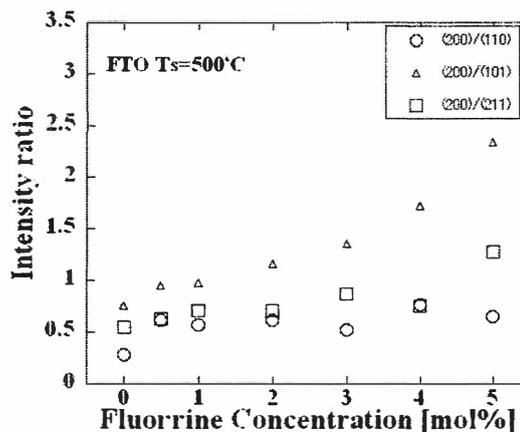


Fig. 2 Intensity ratio of FTO film at various fluorine concentration

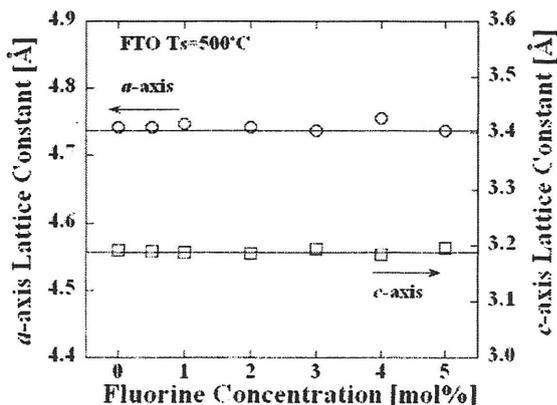


Fig. 3 Lattice constant of FTO film at various fluorine concentration

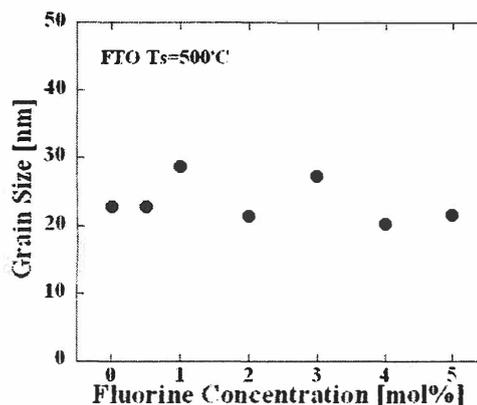


Fig. 4 Grain size of FTO film at various fluorine concentration

Fig. 5 に、SEM による FTO 薄膜の表面写真を示す。undoped とフッ素添加量 0.5 mol% と 4 mol% ドープさせた FTO の表面を観察すると、粒径はフッ素添加量を増加することで大きくなった。SEM の表面写真より測定した粒径は undoped のとき約 60 nm ほどで、フッ素 0.5 mol% の時は約 90 nm の大きさと、フッ素 4 mol% ドープしたときは、約 120 nm であった。

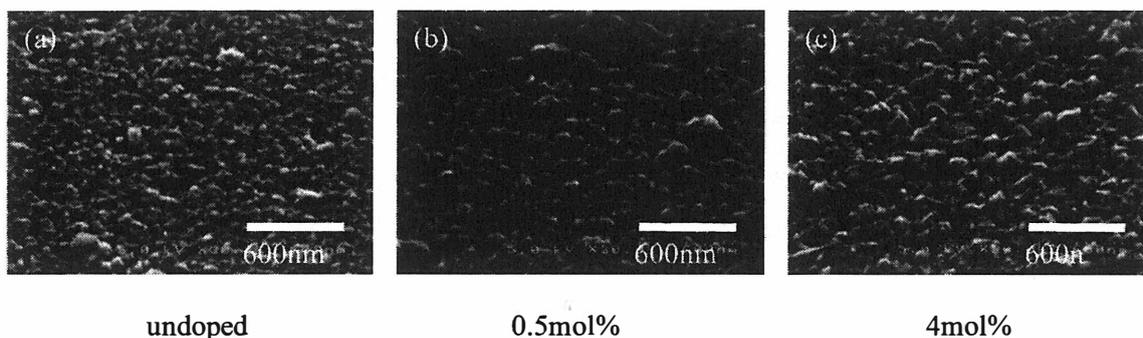


Fig. 5 SEM images of surface morphology of FTO film

Fig. 6 に各濃度における抵抗率とキャリア濃度を示す。フッ素添加濃度を 0 から 5 mol% まで変化させると、キャリア濃度が高くなり抵抗率が減少した。さらに、Fig. 7 に各濃度における移動度を示す。移動度はフッ素をドープしても、ほぼ変化がなく一定の値となった。これにより抵抗率の減少にはキャリア濃度が起因しているものと考えられる。ホール係数よりサンプルはすべて n 型を示したので、欠陥として考えられるのは酸素サイトのフッ素 (F_o)、スズサイトのフッ素 (F_{Sn})、酸素空孔 (V_o) などである⁹⁾。

一番低い抵抗率は、 $1.4 \times 10^{-3} [\Omega \cdot \text{cm}]$ とフッ素濃度 4 mol% ドープしたときで、そのときのキャリア濃度は $6.2 \times 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$ 、移動度 $7.1 [\text{cm}^2/\text{Vs}]$ であった。

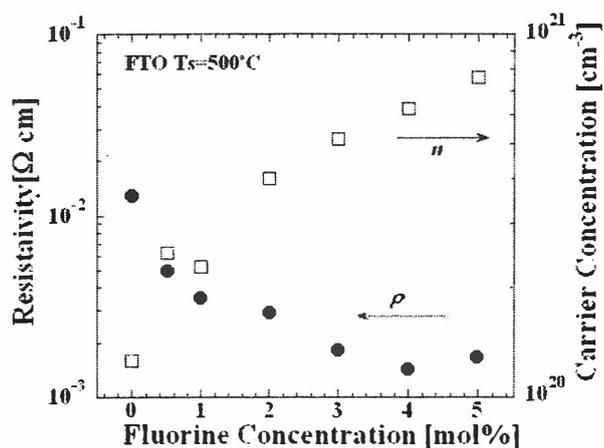


Fig. 6 Resistivity and carrier concentration of FTO films as a various fluorine concentration

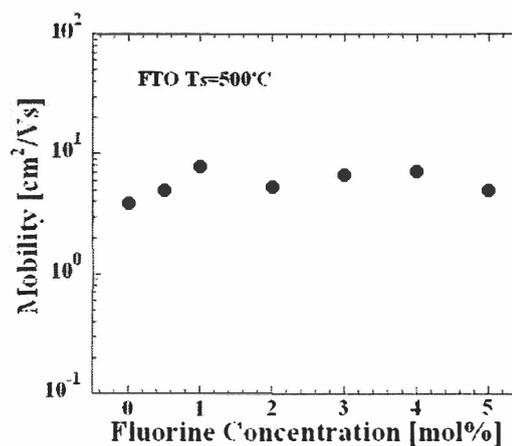


Fig. 7 Mobility of FTO film as a various fluorine concentration

4. 結論

スプレー法によって FTO 透明導電膜の作成に成功した。作成したサンプルは SnO₂ の ICDD カードと比較し、X 線回折ピーク位置と格子定数の一致から、正方晶ルチル形構造である多結晶の SnO₂ と同定した。作成したすべての試料で(110)面に配向しているのが観察された。フッ素添加量を増加することで、(200)面の強度が徐々に大きくなる傾向がみられた。また、SEM の表面写真より測定した粒径は undoped のとき約 60 nm ほどで、フッ素を 0.5 mol% 添加した試料の粒径は約 90 nm の大きさで、フッ素を 4 mol% 添加したときでは約 120 nm ほどの大きさとなり、フッ素加量を増加することで粒径が大きくなった。ホール測定ではフッ素加量を増加しても移動度は変化しなかった。しかし、抵抗率とキャリア濃度ではフッ素濃度を 0 から 5 mol% まで変化させると、キャリア濃度が高くなり抵抗率が減少した。作成した試料は抵抗率 $10^{-3}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 以下、可視光域で 80% ほどの透過率を示した。

引用文献

- 1) T. Kawashima, K. Goto and K. Kobayashi, *Fujikuragihou*, **110** (2006) 32-36.
- 2) 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第166委員会：透明導電膜の技術，（オーム社，1999）。
- 3) 監修/澤田豊：透明導電膜Ⅱ（シーエムシー出版，2007）。
- 4) 権田俊一，薄膜作製応用ハンドブック，（エヌ・ティー・エス，2003）。
- 5) S. Shanthi, H. Anuratha, C. Subramanian, P. Ramasamy, *J. Crystal Growth* **194** (1998) 369-373.
- 6) B. Thangaraju, *Thin Solid Films* **402** (2002) 71-78.
- 7) K. S. Ramaiah and V. S. Raja, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 1451-1458.
- 8) ICDD No.00-041-1445.
- 9) E. Elangovan and K. Ramamurthi, *Appl. Surf. Sci.* **249** (2005) 183-196.

スプレー法によるITO透明導電膜の作成

Growth of ITO transparent conductive film deposited by spray pyrolysis method

宮崎大学 工学部 電気電子工学科
加藤真弘、小山哲史、小嶋稔、吉野賢二

Masahiro Kato · Satoshi Oyama · Minoru Oshima · Kenji Yoshino
Department of Electrical and Electronic Engineering, Miyazaki University

Abstract Sn-doped In_2O_3 (ITO) films were deposited by simple and inexpensive spray pyrolysis method at 500 °C in air. All ITO films had polycrystalline structure of indium oxide with oriented planes of (222), (400), (440) and (622). The grain size was from 30 to 40 nm with increasing Sn concentration (0~5 mol%). Film structure and electrical resistivity were depended on Sn concentration. The resistivity decreased from 0 to 2 mol% and increased from 2 to 5 mol% of Sn concentration. The resistivity of the ITO film with 3 mol% (Sn) was $3.7 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ and the carrier concentration was $4.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ and mobility was $5.0 \text{cm}^2/\text{Vs}$. The optical transmittance was more than 80 % in the visible range of the spectrum.

1. はじめに

透明導電膜は、透明性と導電性を併せ持つ膜である。透明導電膜の代表的な材料は Sn-doped In_2O_3 (ITO)であり、その ITO 薄膜は、フラットディスプレイや太陽電池の透明電極などとして活用されている¹⁾。近年のディスプレイの大型化や資源の問題から、低コストで大面積生産に対応した製造方法が要求されている。

現在スパッタ法などの物理的製膜法が主流となっているが、高真空を必要とし、プラズマのダメージが懸念される。一方、スプレー法は、大気中での成膜が可能であるためプラズマのダメージを膜にうけず、低コストでの成膜が可能である。しかしながら、スプレー法による ITO 膜の論文は大部分が 1980 年代のものであり、低抵抗 ITO 薄膜の報告^{3,4)}や大面積の報告⁵⁾があるが、製膜方法の詳細が不明で追試不可能なものや、測定値の信頼性が低いものも多く、系統的な報告がない²⁾。そこで本研究では、スプレー法を用いて ITO 薄膜の作成を行った。Sn 濃度を系統的に変化させて、X 線回折、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過率測定、ホール測定による評価を行った。

2. 実験方法

スプレー熱分解法は、化学的薄膜形成法の一つであり、加熱基板上で液相から固相が析出し、薄膜として堆積するプロセスである。霧吹き of 原理に基づいて原料溶液を過熱された空間または基板に向けて噴霧すると、溶媒の蒸発と溶質の熱分解・化学反応が起こり、薄膜形成される。この方法は、装置が簡単で操作が安易であり、大気中での大面積へのコーティングが可能という特徴がある²⁾。

実験条件は、ヒーターで 500 °C に加熱したガラス基板上に塗布量 2.0 ml/min、塗布時間 10 分、ドーピングする Sn 濃度を 0 ~ 5.0 mol% と変化させて、ITO を作成し評価を行った。

3. 実験結果・考察

ITO 薄膜の X 線回折のスペクトルを Fig. 1 に示す。ノンドーパ (0 mol%) で得られた回折ピークは、 In_2O_3 の ICDD カード(06-0416)⁴⁾ と比べ、(211)、(222)、(400)、(440)、(622)等のピーク位置と一致し、多結晶でビックスサイト構造である In_2O_3 薄膜と同定された。また Sn の濃度を増加してもスペクトルの形状に変化はなく In_2O_3 薄膜であった。X 線回折より ITO 薄膜の格子定数を求め、求めた格子定数を Fig. 2 に示す。ノンドーパから低濃度 (0.5 ~3.0 mol%) では、 In_2O_3 の ICDD⁴⁾ の格子定数(10.118 Å) とほぼ同じ値を示したが、高濃度(4.0 ~5.0 mol%)になると、格子定数の増加が確認できた。この増加は Sn イオンが In イオンに置換型固溶されると考えられ、Sn のイオン半径(0.93 Å)が In のイオン半径(0.81 Å)より大きいことによって、格子が膨張し、歪みが生じたと考えられる。また半値幅より結晶粒径を求め、Fig. 3 に示す。ノンドーパから低濃度 (0.5 ~3.0 mol%) ではほぼ一定の値を示したが、高濃度(4.0 ~5.0 mol%)になると、結晶粒径の減少が確認できた。この結果より Sn の過剰添加(4 mol%以上)は結晶性の悪化を招くと考えられる。

次に SEM を用いて ITO 薄膜の表面を観察した。Fig. 4 に SEM 画像を示す。ノンドーパから低濃度 (0.5 ~3.0 mol%) と濃度が増加するにしたがい結晶粒径が増加したが、さらに高濃度(4.0 ~5.0 mol%)になると結晶粒径が若干減少することが確認された。このことは X 線回折から求めた結晶粒径でも同じような傾向がみられた。粒径は 100~450 nm 程度で

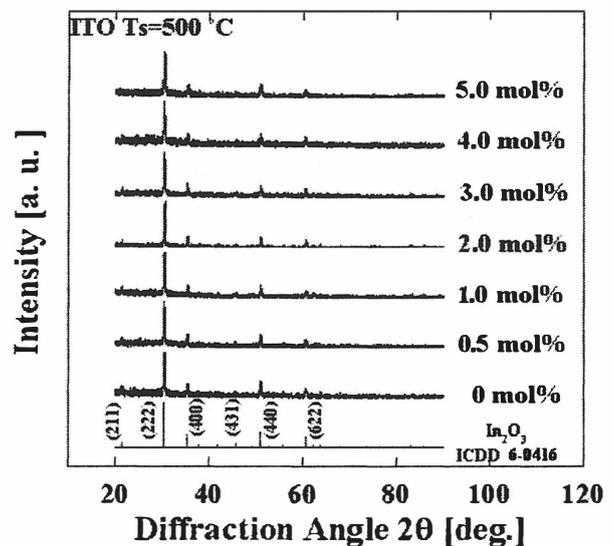


Fig. 1 XRD patterns of ITO films at different concentration.

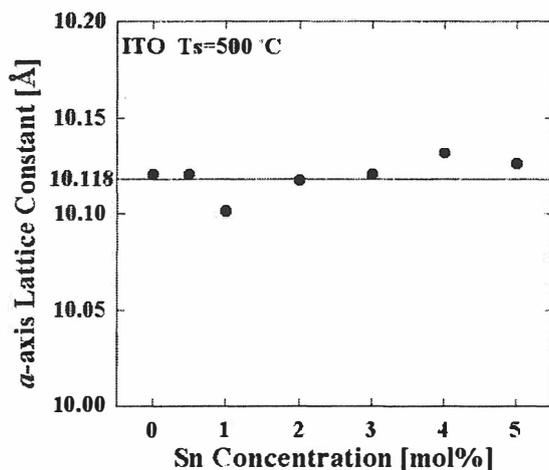


Fig. 2 Lattice constant of ITO film at different concentration.

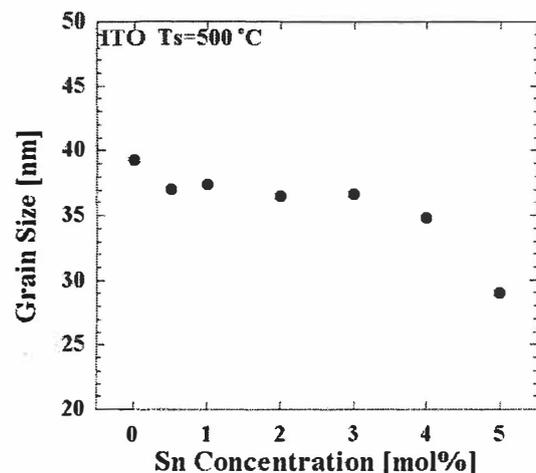


Fig. 3 Grain size of ITO film at different concentration.

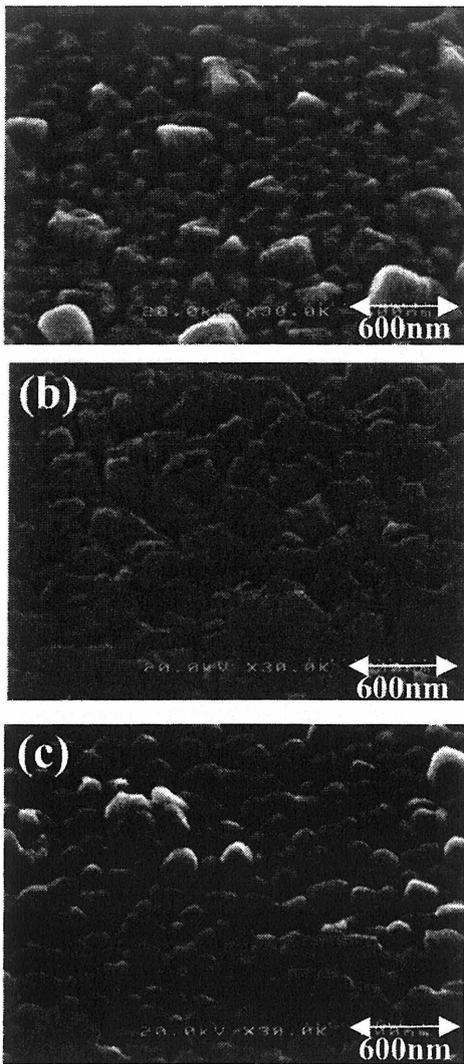


Fig. 4 SEM image of surface morphology of ITO films
 (a) undoped (b) 2.0 mol% (c) 5.0 mol%

あり、0 mol%では大小のばらつきがあるが、Sn濃度を増加させるにしたがい250 nm程度での均一性がみられた。

透過率を Fig. 5 に示す。透過率は、Sn濃度に関係なく全ての試料において、可視光域で80%以上となった。Fig. 6 に垂直型透過率と積分球透過率を用いて求めたヘイズ率を示す。ヘイズ率は4~12%となり、スパッタ法でのITO薄膜のヘイズ率0.3%程度より大きな凹凸を示した。この凹凸によって界面での光の乱反射が起こり、光が閉じ込められ、太陽電池の変換効率が高くなると考えられる。

室温でホール測定を行った。全ての試料がn型と判明したので、キャリアはドナー欠陥である酸素空孔 (V_O)、インジウムサイトのスズ (Sn_{In})、格子間インジウム (In_i)などが考えられる。Fig. 7 にITO薄膜の抵抗率とキャリア濃度、Fig. 8 に移動度を示す。抵抗値、キャリア濃度、ホール移動度の値はノンドープの In_2O_3 薄膜とSnを添加したITO薄膜では顕著な変化があった。ノンドープから低濃度(0.5~3.0 mol%)で

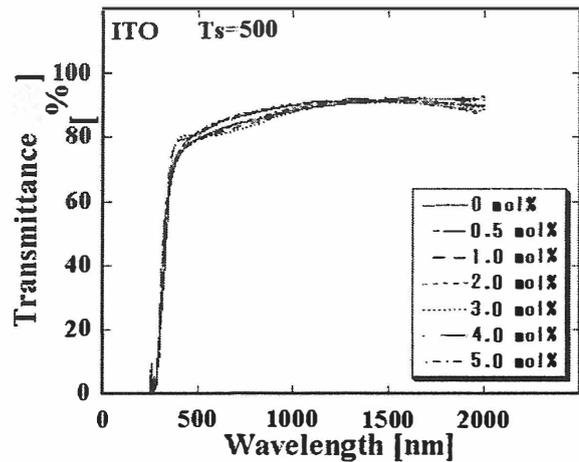


Fig. 5 Optical transmittance spectra of ITO films at different concentration.

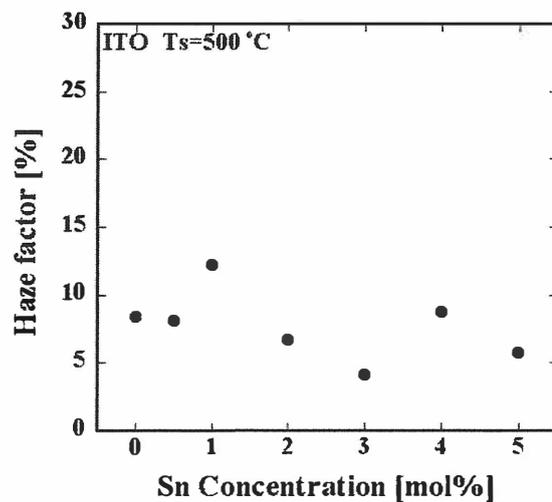


Fig. 6 Haze factor of ITO films at different concentration.

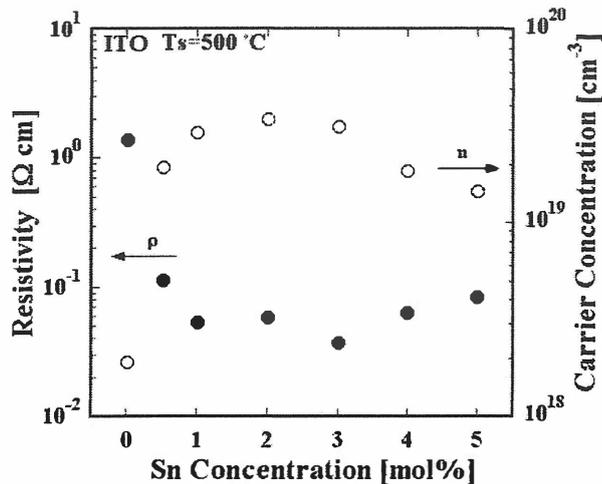


Fig. 7 Resistivity and carrier concentration of ITO films at different concentration.

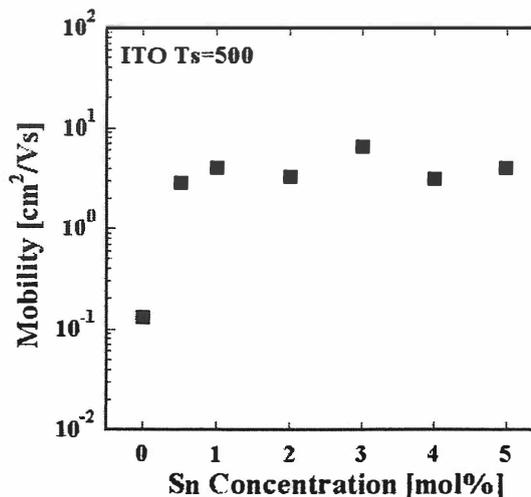


Fig. 8 Mobility of ITO films at different concentration.

は、キャリア濃度が増加した。これは Sn 原子が、ドナー不純物である Sn_{In} として作用したものとする。高濃度(4.0 ~ 5.0 mol%)になるとキャリア濃度が減少した。これは、 Sn_{In} がアクセプターとして作用する酸素サイトのスズ (Sn_{O}) 欠陥と補償したと推測される。本実験では低抵抗率の ITO 薄膜の作成には、Sn 濃度 3.0 mol% 程度の添加が効果的であると思われる。これ以上 Sn 濃度を増加させても、Sn 原子が有効にキャリア生成源として作用していないと考えられる。Sawada らの報告⁵⁾や Frank らの報告⁶⁾でも Sn 濃度が 5 at.% 程度で十分であり、それ以上の添加はキャリア濃度が減少する傾向がみられた。

4. 結論

本実験で、スプレー法を用いて ITO 薄膜が作成できた。Sn 濃度 3.0 mol% での抵抗率は 3.7×10^{-2} [Ωcm]、キャリア濃度は 4.1×10^{19} [cm^{-3}]、移動度は 5.0 [cm^2/Vs] を得た。透過率は、可視光域で 80 % 以上の値を得た。

引用文献

- 1) 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第166委員会：透明導電膜の技術，(オーム社，2006)。
- 2) 監修/澤田豊：透明導電膜，(シーエムシー出版，2006)。
- 3) Y. Sawada : Material Science Forum, **437/438**, 23-26 (2003).
- 4) Y. Sawada, C. Kobayashi, S. Seki : Thin Solid Films, **409**, 46-50 (2002).
- 5) S. Aukkaravittayapun, N. Wongtida : Thin Solid Films, **496**, 117-120 (2006).
- 6) ICDDカード, 6-0416.
- 7) G. Frank, H. Köstlin : Appl. Phys., **A27**, 197 (1982).

自己形成 CdSe/ZnSe 量子ドットの光学的特性

Optical characterization of self-organized CdSe/ZnSe quantum dots

岡山理大理¹, 宮崎大工²

○伊井正和¹, 米田 稔¹, 大石正和¹, 太田明伸¹, 荒井淳之¹, 吉野賢二², 斉藤 博¹

Okayama Univ. of Science¹, Miyazaki Univ.²

OM.Ii¹, M.Yoneta¹, M.Ohishi¹, A.Ohta¹, A.Atushi¹, K.Yoshino², H.Saito¹

Abstract ZnSe/CdSe/ZnSe structures inserted CdSe thin layer have been fabricated using an alternate molecular beam supply. Examining the photoluminescence peak energy dependence on growth temperature of CdSe quantum dots, we studied the multi layer structure of CdSe dots.

1. はじめに

量子ドットとは、キャリアを3次的にド・ブロイ波長程度の空間に閉じ込めた構造をいう。この構造ではキャリアの状態密度がエネルギーに対してデルタ関数的に離散化するという特性がある。すなわち、キャリアの状態密度が大きく、エネルギー分散が少ないことから、高効率レーザーとしての応用が近年期待されている。その中でも自己形成量子ドットは、下地結晶と異なる格子定数を持つ材料を成長させる場合、その格子定数差が大きくなるほど系全体のエネルギーが増大することによって形成され、ある臨界膜厚以上で成長モードが Stranski-Krastanow になり、2次元膜から2次元島状構造(量子ドット)へと変化するのである[1]。これまでに、MBE法を用いた分子線交互供給法で自己形成 CdSe/ZnSe 量子ドット薄膜成長を行ってきた[2]。本研究では、量子ドットのデバイス応用を目指して、分子線エピタキシャル法(MBE法)を用いて CdSe/ZnSe 自己形成量子ドットならびその多重量子構造の作成と光学的評価を行った。

2. 実験方法

MBE法を用いて、各分子線源温度 Zn(7N):225°C、Se(6N):230°C、Cd(6N):240°Cで成長を行った。まず、GaAs(100)基板上へ ZnSe buffer 層(膜厚:0.8μm)を成長後、Cd および Se 分子線を交互供給して CdSe 量子ドットを形成させた。分子線交互供給時のシャッターシー

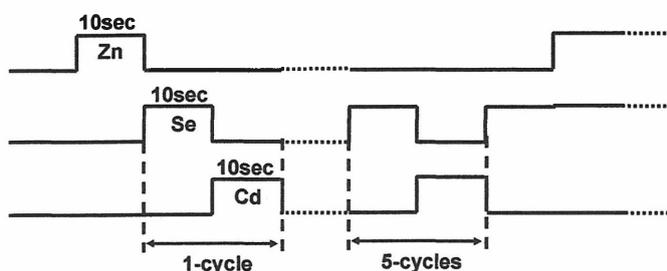


Fig.1 分子線交互供給のシャッターシーケンス

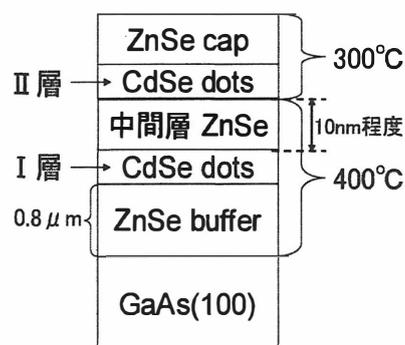


Fig.2 CdSe ドット の多層構造

ケンスを Fig.1 に示す。単層 CdSe 量子構造は、成長温度 250°C~450°Cにて、Zn を 10sec 照射することで表面を Zn で終端し、Cd および Se 分子線を 10sec ずつ 5 サイクル交互供給して作成する。最後にドットの再蒸発を防ぐために ZnSe cap 層を成膜した。多重量子構造を Fig.2 に示す。まず成長温度 400°Cで CdSe 量子ドット(I 層)を形成し、続いて約 10nm の ZnSe 中間層を堆積後、成長温度 300°Cに下げて CdSe 量子ドット(II 層)を形成した。作成した試料の評価は、反射高速電子線回折(RHEED)法による成長中のその場観察、AFM 観察および PL 測定にて行った。

3. 結果と考察

3.1 RHEED 法による成長表面観察

Fig.3 に成長温度 400°Cで ZnSe buffer 層成長中に $k_0//[110]$ から観察した RHEED パターンを示す。ZnSe buffer 層成長開始後 30 秒では、RHEED パターンがスポット状になっており平坦性が悪化している(b)。2 分後にはストリークパターンが観察され、平坦性が向上し、ストリークパターンは、60 分成長後も維持され ZnSe buffer 層が 2 次元成長していることが分かる(c)。一方、Fig.4 に Cd および Se 分子線交互供給を 1cycle、3cycles および 5cycles 行った際の[110]方位から観察した RHEED パターンを示す。Se 照射中、RHEED パターンは x1 構造になり、Cd 照射中はサブストリークが観察され x2 構造になっている。Fig.5 に表面原子の再配列モデルを示す。Cd 原子にて表面終端することによって [-110]方向に 2 倍の周期性が現れるが、表面第 2 層目以下の原子の周期性は堅持されるため、RHEED パターンにはメインストリーク間にサブストリークが現れるようになる。これは、dangling bond が二量体(ダイマー)を形成することで、表面原子間隔(表面原子格子定数)が 2 倍になることにほかならない。一方、Se 原子終端時には[-110]方位からサブストリークが観察された。この観察結果は Fig.5 の表面再配列モデルと一致している。

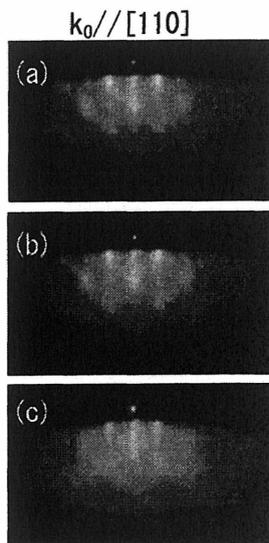


Fig.3 ZnSe buffer 層成長中 RHEED パターン,(a)just after thermal cleaning, (b) 30s, (c) 60min

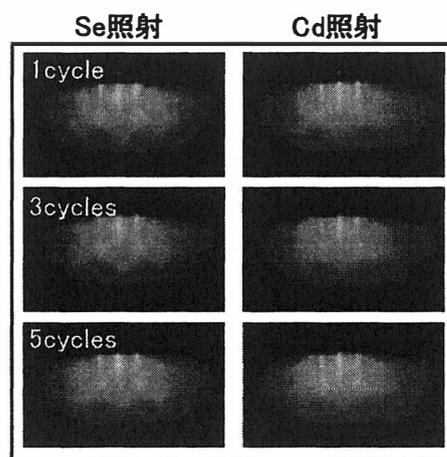


Fig.4 分子線交互供給中 RHEED パターン

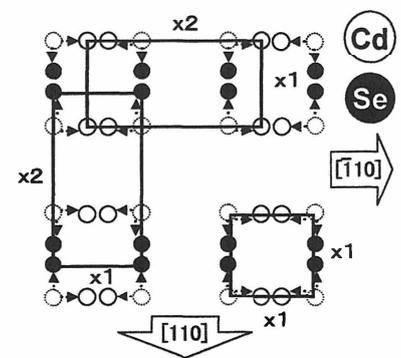


Fig.5 表面再構築の模式図

3.2 自己形成 CdSe/ZnSe 量子ドット薄膜の表面モフォロジー

成長温度が高いほど RMS 値が小さくなっており表面平坦性が向上していることがわかる。しかしながら、RMS 値は約 2nm~15nm の範囲にあり、CdSeドットのサイズにしては大きすぎる。一因として、CdSeドットの上に ZnSe cap 層を積層することで、ドット上の cap 層は異常成長する可能性があることがわかった。

3.3 CdSe 量子ドットからの Photoluminescence スペクトル

CdSe 量子ドットの光学特性を調べるために、励起光源として He-Cd Laser(325nm)、測定温度を 4.2K(Liq.He)で PL 測定を行った。成長温度 250°C~450°Cで作成した単層量子構造の PL スペクトルを Fig.6 に示す。成長温度が上昇するにしたがって発光ピークがブルーシフトしている。この結果は、成長温度が上昇することでドットの再蒸発が促進されるため、ドットサイズが小さくなることを示している。即ち、成長温度の上昇に伴って発光ピークがブルーシフトすることから、成長温度を変化させることで、ドットサイズを制御することが可能であることが分かった。

次に成長温度 300°Cと 400°Cで作成した 2 層量子構造の PL スペクトルを Fig.7 に示す。2 層量子構造では 2.428eV および 2.530eV にピークが観測された。Fig.6 に示したように、成長温度と発光ピークは相関があることより、2.530eV の発光は成長温度 400°Cで成長したドットからの発光、2.428eV の発光は成長温度 300°Cで成長したドットからの発光であると思われる。これらのピークを単層量子構造からの発光ピークと比べるとブルーシフトしている。

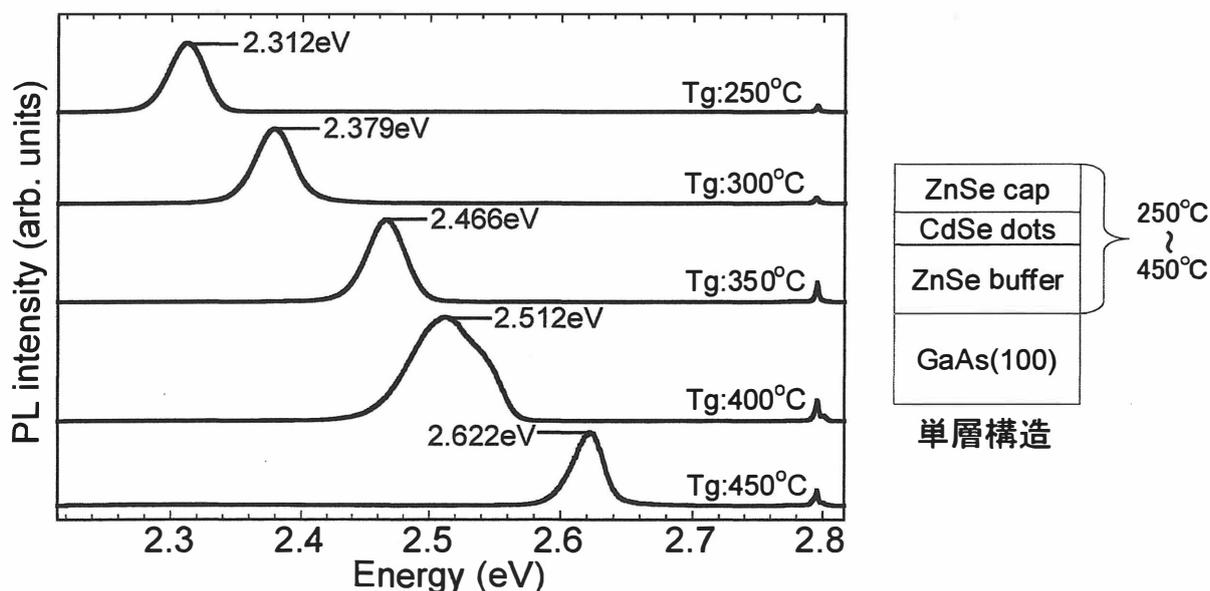


Fig.6 単層量子構造からの PL スペクトルの成膜温度依存性

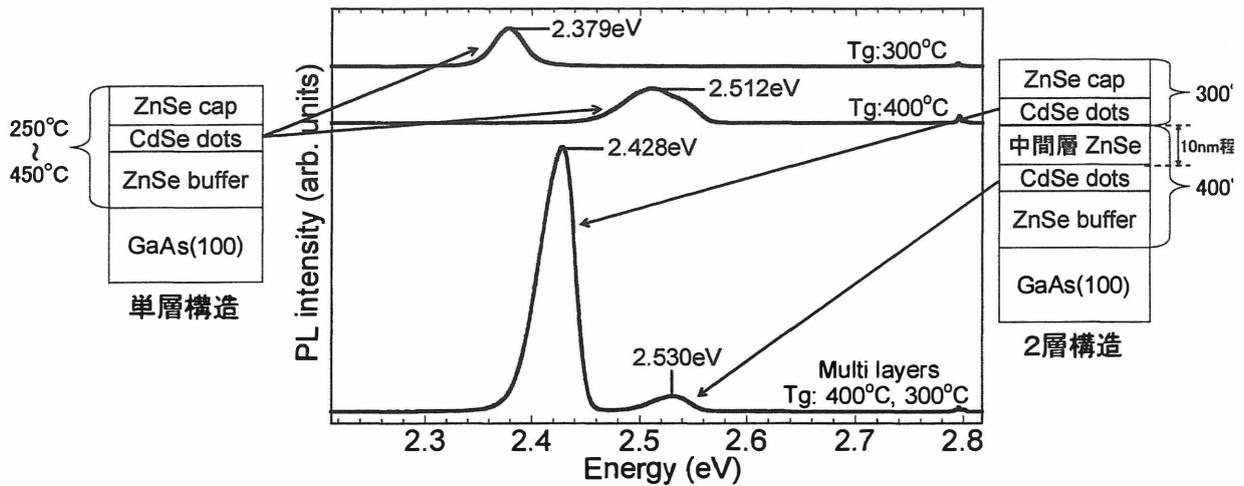


Fig.7 2層量子構造からの PL スペクトル

2層量子構造の PL スペクトルに観察されたブルーシフトの原因は(1) ZnCdSe 混晶相の形成、(2) 圧縮応力の変化の二点が考えられる。まず、400°Cから 300°Cの降温時に約一時間を要することから CdSe 量子ドットと中間層 ZnSe が混晶し、CdSe 量子ドットの一部が ZnCdSe に置き換わることでバンドギャップが増加すると考えられる。それと同時に、中間層 ZnSe も ZnCdSe に置き換わるため格子定数が Fig.8 に示すように ZnSe buffer 層の格子定数より大きくなる。このため、ZnSe と CdSe の格子定数差で生じる CdSe ドット形成層への圧縮応力(F_1)より弱くなり、圧縮応力(F_2)で成長することで、ドットの発生が抑制されていると考えられる。

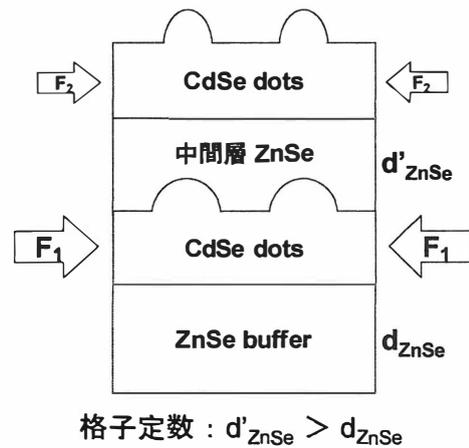


Fig.8 2重量子構造における歪み分布モデル

4. まとめ

ドットサイズの異なるものを 2 層量子構造とすることで 2 ピークが観察された。成長温度を変化させて成長させることでドットサイズを制御することが可能である。今後は発光強度を同程度にし、さらに多層化することで発光波長の制御した新しい発光デバイスに応用できるのではないかと期待している。

参考文献

- [1] Y.J. Lai, Y.C. Lin, C.P. Fu, C.S. Yang, C.H. Chia, D.S. Chuu, W.K. Chen, M.C. Lee, W.C. Chou, M.C. Kuo and J.S. Wang; J. Crystal Growth, **286** 338-344 (2006).
- [2] Masakazu Ohishi, Minoru Yoneta, Kazuyuki Takeuchi, Yukihiro Kajihara and Hiroshi Saito; phys. Stat. sol. **4** 763-766 (2004).

溶液法によるデラフォサイト酸化物CuYO₂薄膜の作製と評価

Preparation and Characterization of CuYO₂ Delafossite-type Oxide Films by Solution Method

新潟大学自然科学研究科¹⁾, 新潟大学工学部²⁾, 新潟大学超域研究機構³⁾

°登坂賢市¹⁾, 坪井望^{2,3)}, 小林敏志²⁾, 加藤景三^{1,3)}, 金子双男^{2,3)}

K. Tosaka¹⁾, N. Tsuboi^{2,3)}, S. Kobayashi²⁾, K. Kato^{1,3)}, F. Kaneko^{2,3)}

¹⁾Grad. School of Sci. and Tech., Niigata Univ., ²⁾Fac. of Eng., Niigata Univ.

³⁾Cen. for Transdisciplinary Research, Niigata Univ.

Abstract Delafossite-type CuYO₂, CuTb_xY_{1-x}O₂ and CuEu_xY_{1-x}O₂ films were successfully prepared on quartz glass substrates by solution method. The lattice-parameter dependence on Tb or Eu concentration implies substitution of Tb³⁺ or Eu³⁺ for Y³⁺ site. A green emission band due to the Cu⁺ interconfiguration transition from 3d⁹4s to 3d¹⁰ was observed in CuYO₂ films, while noticeable sharp emission lines due to the f-f transitions of Tb³⁺ and Eu³⁺ were observed in respective CuTb_xY_{1-x}O₂ and CuEu_xY_{1-x}O₂ films.

1. はじめに

デラフォサイト型結晶構造を有する CuMO₂(M: III族元素)酸化物は p 型透明導電性酸化物薄膜として注目されている¹⁾。我々はデラフォサイト型結晶構造が原子層状構造を有していることに着目し, M³⁺サイトへの不純物添加が Cu⁺イオン層面内の正孔移動に与える影響は小さいと期待している。そして, 「Y₂O₃などのイットリウム系蛍光体材料での Y サイトへの希土類添加による発光色制御」及び「YBa₂Cu₃O_{7-δ}などの銅酸化物超伝導体での Y サイトへのアクセプタ(Ca)添加による Cu イオン格子面内への正孔導入」の2つの研究分野での成果を踏まえて, CuYO₂において Y サイトへの希土類(Eu, Tb 及び Tm)とアクセプタ(Ca)の共添加を試み, 発光特性と導電特性の同時制御に初めて成功したことを既に報告した²⁾。このような導電性を有する p 形酸化物蛍光体材料は, 低速電子線励起用の蛍光体材料としての観点からだけでなく, n 形透明酸化物との透明 pn 接合酸化物発光デバイスの開発の観点からもたいへん興味深い。デバイス応用においては薄膜作製技術が重要となるが, CuYO₂においては反応性共蒸着法による報告^{3,4)}のみである。本研究では比較的簡便な薄膜作製法である溶液法を初めて用いて CuYO₂, CuTb_xY_{1-x}O₂ 及び CuEu_xY_{1-x}O₂ 薄膜の作製を試みた。

2. 薄膜の作製

CuYO₂ バルク多結晶は既に報告されているように, Cu₂O と Y₂O₃ 原料を用いた固相反応により空气中 1050°Cの熱処理で Cu₂Y₂O₅を得た後に, それを窒素中 1050°Cで熱処理して作製可能である^{2,5)}。本研究では, これを参考にし, 最初に原料溶液を石英基板に塗布して乾燥させた後に, この乾燥薄膜を空气中熱処理し, 最後に窒素中熱処理して薄膜を作製した。無添加 CuYO₂ 薄膜の場合の具体的条件を以下に述べる。Cu(NO₃)₂•3H₂O 原料 30mmol 及び Y(NO₃)₃•6H₂O 原料 30mmol を少量のオクチルフェニルエーテルと共に純水 25ml に混合攪拌した原料溶液の中に, 石英基板を浸した後, 1[cm/s]程度で引き上げ, その原料溶液を石英基板に塗布した。次に空气中 120°C約 15 分間, さらに 550°C3 分間の加熱を施して乾燥させた。これらの過程を 9 回繰り返した後に, 空气中 800~1050°C 4 時間, 最後に窒素中 800~1050°C4 時間の熱処理を行って無添加薄膜を作製した。希土類添加 CuTb_xY_{1-x}O₂ 及び CuEu_xY_{1-x}O₂ 薄膜は, Y(NO₃)₃•6H₂O 原料を 30(1-x)mmol に減少させ, Tb(NO₃)₃•6H₂O 原料あるいは Eu(NO₃)₃•6H₂O 原料を 30x mmol だけ加え, 無添加薄膜の場合と同様な行程で作製した。

3. 試料の評価および考察

3-1. 無添加薄膜

Fig.1 に空气中 800~1050°Cで熱処理した無添加薄膜の典型的X線回折(XRD)パターンを示す。すべての薄膜のXRDパターンは、参考のためにFig.1の上段に示したCu₂Y₂O₅バルク多結晶粉末のそれに良く対応している。CuOの弱いXRDピークも僅かに現れているものの、Cu₂Y₂O₅が支配的であることがわかる。

800~1000°Cで空气中熱処理した薄膜ではY₂O₃に対応する弱いXRDピークも出現し、1000~1050°Cで空气中熱処理した薄膜ではY₂SiO₅に対応する弱いXRDピークも出現している。このY₂SiO₅は薄膜と石英基板の界面でのイットリウムと石英の反応により出現したと思われる。また、CuOとY₂O₃を原料とした固相反応法でCu₂Y₂O₅のみが得られているバルク多結晶の報告^{2,5)}を踏まえると、本研究の薄膜作製でCu₂Y₂O₅と一緒にCuOとY₂O₃のXRDピークが観測された結果は、塗布乾燥薄膜中におけるCu原料とY原料の濃度比率の僅かな違いを示唆しており、塗布乾燥行程条件などの改善が必要と思われる。

Fig.2 に窒素中 800~1050°Cで熱処理した薄膜の典型的なXRDパターンを示す。すべての薄膜のXRDパターンは、参考のために示したFig.2の上段のCuYO₂バルク多結晶粉末(2Hと3Rのポリタイプのデラフォサイト結晶構造が混在した試料)のXRDパターンと良く対応している。Cu₂Oの弱いXRDピークが僅かに現れているものの、CuYO₂が支配的であることがわかる。

800°Cで窒素中熱処理した薄膜でCu₂Y₂O₅とCuOの弱いピークが残存していることは、800°Cの窒素中熱処理がCu²⁺からCu⁺へ還元するための十分な条件ではないことを示している。また、800~1000°Cの窒素熱処理薄膜ではY₂O₃の弱いピークが残存し、1000~1050°Cの窒素熱処理薄膜ではY₂SiO₅の小さいピークが残存している。1050°Cの窒素中熱処理した薄膜ではY₂Si₂O₇とSiO₂の小さいピークが新たに出現しており、石英とイットリウムの反応および石英の結晶化が示唆される。

Fig.3(a)に窒素中熱処理後の薄膜の室温での

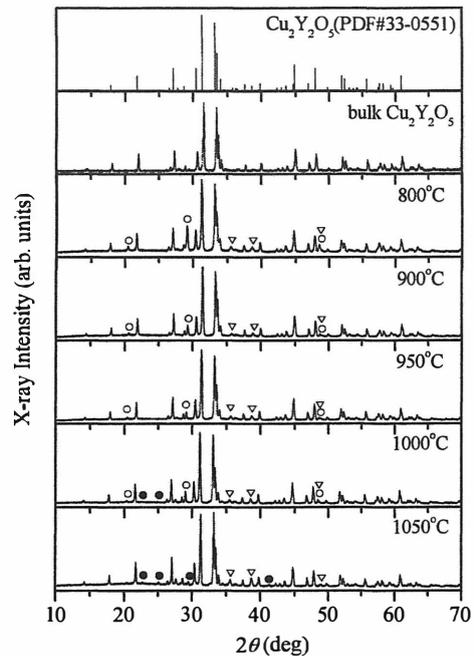


Fig.1 XRD patterns of the films annealed in air at 800~1050 °C. For reference, the Powder Diffraction File (PDF) of the International Center for Diffraction Data for Cu₂Y₂O₅ (PDF #33-0551) and a typical XRD pattern of bulk CuYO₂ powder are also shown in the upper part of the figure. XRD peaks labeled by ∇, ○ and ● correspond to CuO, Y₂O₃ and Y₂SiO₅, respectively.

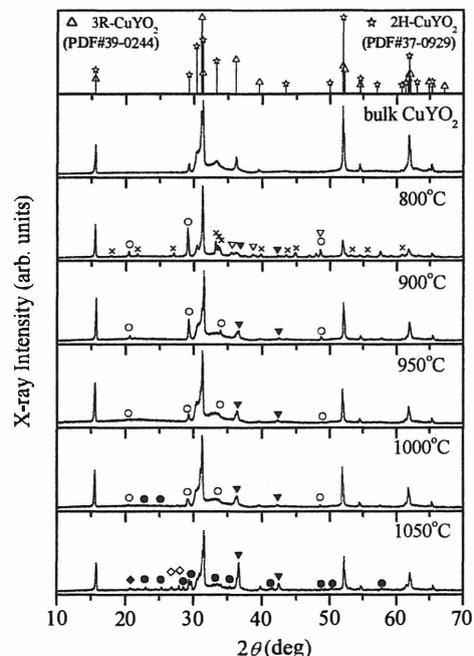


Fig. 2 XRD patterns of the films annealed in the nitrogen flow at 800~1050 °C. For reference, PDF of the 2H- and 3R-polytype delafossite structures of CuYO₂ (PDF #37-0929 and PDF #39-0244) and a typical XRD pattern of bulk CuYO₂ powder with the mixed 2H- and 3R-polytype delafossite structures are also shown in the upper part of the figure. Peaks labeled by ×, ∇, ▼, ○, ●, ◇ and ◆ correspond to Cu₂Y₂O₅, CuO, Cu₂O, Y₂O₃, Y₂SiO₅, Y₂Si₂O₇ and SiO₂, respectively.

典型的なフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示す。Fig.3(b)のCuYO₂バルク多結晶のPLスペクトルと同様に、540nm付近に緑色発光帯が現れており、Cu⁺の局在中心内遷移(3d⁹4s→3d¹⁰)による発光^{2,6)}と考えられる。この結果は、窒素熱処理後のすべての薄膜でCuYO₂が支配的であったことに矛盾しない。

SEM観察結果から、窒素中熱処理後のすべての薄膜は8μm程度の一様な厚さの連続膜で堆積していることがわかった。なお、その表面には小さな穴とひびが観察され、今後の改善が必要と思われる。

3-2. Tb または Eu 添加薄膜

前述したように無添加薄膜の場合、低い熱処理温度ではCu²⁺からCu⁺への還元が不十分で、高い熱処理温度では石英基板とイットリウムが反応した結果を踏まえ、希土類添加薄膜の作製は熱処理温度900°Cで試みた。

空气中熱処理した希土類添加薄膜のXRDパターンは、無添加薄膜の場合と同様にCu₂Y₂O₅が支配的で、CuOとY₂O₃が僅かに混在していた。Fig.4に窒素熱処理後の希土類添加薄膜の典型的なXRDパターンを示す。Cu₂O、CuO及びY₂O₃のXRDピークが僅かに混在しているものの、無添加薄膜の場合と同様にデラフォサイト結晶構造のCuYO₂に対応したXRDピークが支配的であることがわかる。新たに添加した希土類による酸化物(Tb₂O₃やEu₂O₃など)は観られなかった。

Fig.5に窒素熱処理した希土類添加薄膜のXRDデータから概算したデラフォサイト型構造の格子定数 a を示す。なお希土類添加バルク多結晶で報告されている格子定数データ²⁾を踏まえ、希土類添加薄膜の格子定数 c は希土類添加濃度に依存せずに一定(CuYO₂の c に等しい)と仮定して希土類添加薄膜のXRD回折角度を補正した後に、希土類添加薄膜の a を求めた。希土類添加濃度に対して a が線形増加している結果は、バルク多結晶の場合²⁾と同様にTb及びEu添加濃度に対応して

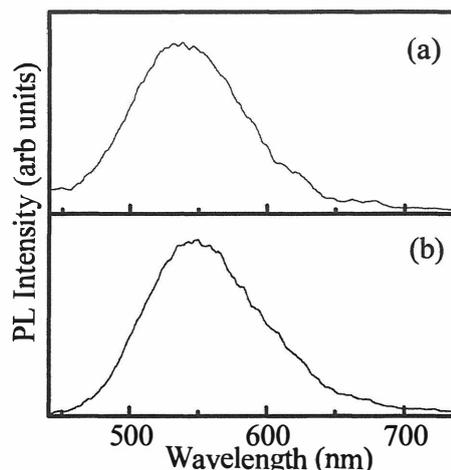


Fig. 3 Typical PL spectra of (a) CuYO₂ films and (b) bulk CuYO₂ samples at room temperature under the He-Cd laser 325 nm excitation.

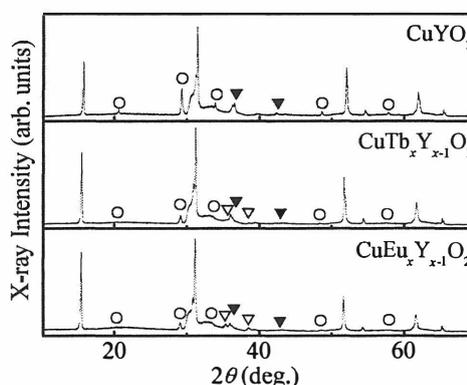


Fig. 4 Typical XRD patterns of CuTb_xY_{1-x}O₂ and CuEu_xY_{1-x}O₂ films. For reference, a typical XRD pattern of CuYO₂ films with the mixed 2H- and 3R-polytype delafossite structures is also shown in the upper part of the figure. XRD peaks labeled by \circ , ∇ , \blacktriangledown , and \triangle , correspond to CuO, Cu₂O, Y₂O₃, respectively.

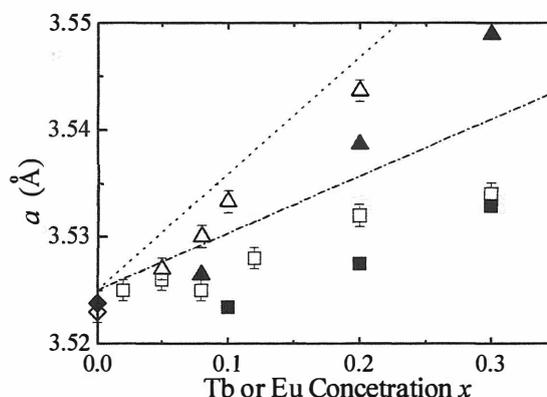


Fig. 5 The lattice parameter a of the delafossite structure as Eu or Tb concentration x in starting source materials. The a values of CuTb_xY_{1-x}O₂, CuEu_xY_{1-x}O₂ and CuYO₂ films are shown by \blacktriangle , \blacksquare and \blacklozenge , respectively. For reference, those of bulk CuTb_xY_{1-x}O₂, CuEu_xY_{1-x}O₂ and CuYO₂ samples are also shown by \triangle , \square and \lozenge , respectively. The dotted and dash-dotted lines show the respective a values estimated for CuTb_xY_{1-x}O₂ and CuEu_xY_{1-x}O₂ by using Isawa's data⁷⁾ and the rare-earth ionic radii⁸⁾ as reported in ref. 2.

Tb³⁺(イオン半径 0.923Å)及び Eu³⁺(イオン半径 0.947Å)が Y³⁺(イオン半径 0.900Å)サイトを置換していること²⁾を示唆している。以上の事実から原料溶液濃度に対応して CuTb_xY_{1-x}O₂ 及び CuEu_xY_{1-x}O₂ 薄膜が作製されていると考えられる。

Fig.6(a)及び Fig.7(a)のそれぞれに窒素中熱処理後の Tb 及び Eu 添加薄膜の室温での典型的 PL スペクトルを示す。Fig.6(b)及び Fig.7(b)のそれぞれに参考のために示した Tb 及び Eu 添加バルク多結晶の PL スペクトルと同様に、Cu⁺の局在中心内遷移による緑色発光帯が消失し、Tb³⁺の f-f 遷移(⁵D₄→⁷F_J, J=6~3)発光線及び Eu³⁺の f-f 遷移(⁵D₀→⁷F_J, J=0~4)発光線がそれぞれ出現していることがわかる。これらの事実は Tb 及び Eu 添加薄膜において Tb 及び Eu がそれぞれ Y³⁺サイトを置換していることを示唆しており、XRD 結果から CuTb_xY_{1-x}O₂ 及び CuEu_xY_{1-x}O₂ 薄膜が作製されていると考えたことに矛盾しない。

4. まとめ

溶液法により作製した無添加薄膜は、異相の僅かな混在が観られたものの、デラフォサイト酸化物 CuYO₂ が支配的で、一様な厚さの連続膜であった。バルク多結晶と同様に Cu⁺局在中心内遷移による緑色発光帯が観測された。これらの事実は溶液法による CuYO₂ 薄膜の作製に成功したことを示している。

Tb 及び Eu を添加した薄膜は、無添加薄膜と同様にデラフォサイト構造 CuYO₂ に良く対応した XRD パターンが支配的で、Tb 及び Eu 添加濃度 *x* の増加と共に格子定数 *a* が線形増加した。この結果は Tb³⁺ 及び Eu³⁺ が添加濃度に対応して Y³⁺サイトを置換しているためと解釈できる。Tb³⁺ 及び Eu³⁺ の f-f 遷移発光線が観測されたことも、Tb 及び Eu が Y³⁺サイトを置換していることを支持している。これらの事実は CuTb_xY_{1-x}O₂ 及び CuEu_xY_{1-x}O₂ 薄膜の作製に成功したことを示している。

謝辞

本研究の一部は日本学術振興会の科学研究費補助金の助成を得て行われた。

参考文献

- 1) H. Kawazoe *et al.*: Nature **389** (1997) 939.
- 2) N. Tsuboi *et al.*: Phys. Status Solidi A **203** (2006) 2723.
- 3) M. K. Jayaraj *et al.*: Thin Solid Films **397** (2001) 244.
- 4) R. J. Hoffman *et al.*: J. Appl. Phys. **90** (2001) 5763.
- 5) R. J. Cava *et al.*: J. Solid State Chem. **104** (1993) 437.
- 6) A. Jacob *et al.*: Solid State Commun. **103** (1997) 529.
- 7) K. Isawa *et al.*: Phys. Rev. B **56**, 3457 (1997).
- 8) R. D. Shanon: Acta Crystallogr. **A32** (1976) 751.

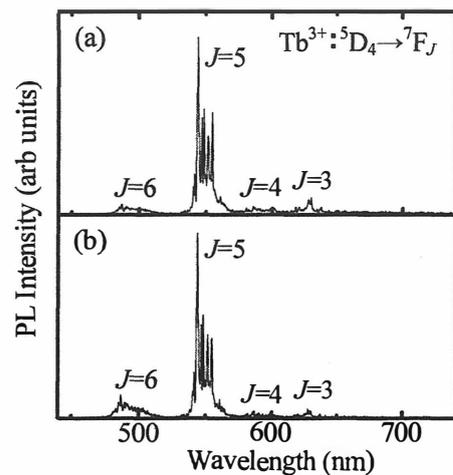


Fig. 6 Typical PL spectra of (a) CuY_xTb_{1-x}O₂ films and (b) bulk CuY_xTb_{1-x}O₂ samples at room temperature under the He-Cd laser 325 nm excitation.

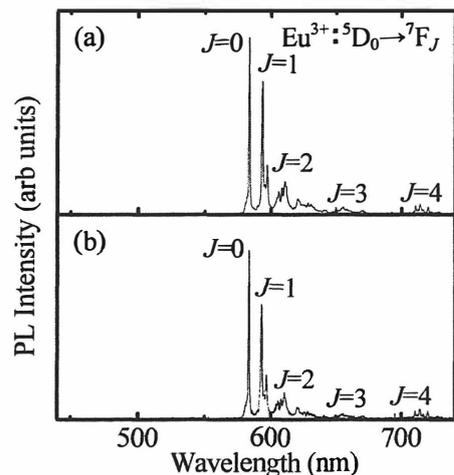


Fig. 7 Typical PL spectra of (a) CuY_xEu_{1-x}O₂ films and (b) bulk CuY_xEu_{1-x}O₂ samples at room temperature under the He-Cd laser 325 nm excitation.

CuFeO₂ 焼結体の作製とその電気伝導特性

Preparation of CuFeO₂ Polycrystal and its Electrical Properties

大阪府立大学 工学部¹⁾ 大学院工学研究科²⁾

○門田 太郎¹⁾ 芦田 淳²⁾ 中平 敦²⁾

○Taro Monden¹⁾, Atsushi Asida²⁾ and Atsushi Nakahira²⁾

¹⁾School of Engineering, Osaka Prefecture University

²⁾Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

Abstract Delafossite CuFeO₂ single phase bulk crystals were prepared by solid-state reaction method with calcination at 800-1000°C and sintering at 1000-1050°C. The stoichiometric crystal prepared with calcination at 850°C shows large grains. The resistivity decreases with increasing the calcination temperature up to 850°C, and increases. The dependences of grain growth and resistivity on calcination temperature correspond to each other. XRD peaks from off-stoichiometric Cu_{1+x}Fe_{1-x}O₂ (-0.04≤x≤+0.02) bulk crystals calcinated at 850°C correspond only to the delafossite structure. Cu-rich sample shows very large grains as same as the stoichiometric one, though Fe-rich samples show small grains close to that of stoichiometric ones calcinated at 800°C and 900°C. Cu-rich sample shows a resistivity close to that of stoichiometric one, though the resistivity increases with increasing Fe. However, the resistivities of Fe-rich samples are smaller than that of the stoichiometric ones calcinated at temperatures other than 850°C, which does not correspond to the grain size. Therefore, it is expected that the carrier density increased by increasing Fe concentration.

1. はじめに

デラフォサイト CuFeO₂ は、ゼーベック係数が大きく¹⁾、構成元素が資源として十分豊富であること、また生態系に影響を与えるような毒性がないことなどより、環境負荷の小さい熱電変換材料のひとつとして期待されている。しかしその実用化には電気抵抗率のさらなる低減が課題となっており、ドーピング等の検討が行われている。²⁾

本研究では一般的な固相反応法により CuFeO₂ 単相試料を作製し、電気伝導特性を制御するための基礎的知見を得る目的で、作製条件および I/III 族比に対する電気伝導率の依存性を評価した。

2. 実験方法

Cu₂O ならびに Fe₂O₃ 粉末を出発原料とし、固相反応法によって CuFeO₂ バルク試料を作製した。その過程を Fig.1 に示す。まず目的とする Cu:Fe 比となるように両原料粉末を混合し、不活性ガス雰囲気中で 800-1000°C、5 時間煅焼した。これにより CuFeO₂ 単相粉末を得た。得られた煅焼粉末を、圧力 10MPa、2 分間保持にて一軸加压により成形し、直径 8mm、厚さ約 1mm のペレットを作製した。これを 1000°C もしくは 1050°C、保持時間 12 時間、不活性ガス雰囲気中で熱処理する

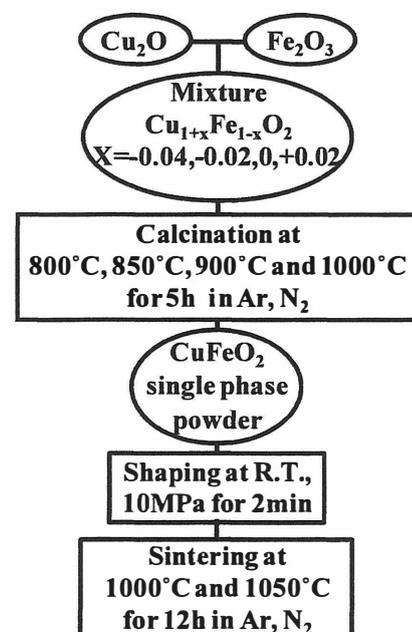


Fig. 1 Experimental procedure for preparation of CuFeO₂ bulk.

ことにより CuFeO_2 バルクを得た。作製した試料を X 線回折(XRD)、SEM 観走査型電子顕微鏡(SEM)により評価し、またその電気抵抗率を Van der Pauw 法により測定した。

3. 結果および考察

Cu_2O ならびに Fe_2O_3 粉末をモル比が 1:1 となるように混合し、800-1000°C、Ar 雰囲気中で 5 時間保持した煅焼粉末の XRD 回折パターンを Fig.2 に示す。各煅焼温度において、デラフォサイト構造 CuFeO_2 に帰属される 01-12、0006、10-14 および 10-11 回折ピークを確認した。また、 CuFeO_2 以外の物質による回折ピークは確認されなかった。したがって 800-1000°C、Ar 雰囲気中で煅焼することにより CuFeO_2 単相粉末が得られた。

また各温度で煅焼した粉末の観察結果を Fig.3 に示す。煅焼温度 800°C と 850°C の粉末については粒径に違いは見られないが、900°C では 850°C よりも粒が大きくなっている。1000°C ではさらに粒成長が促進され、また長細い形状の粒が多く観察される。

これらの煅焼粉末をペレット状に成形し、1000°C および 1050°C で焼結することによりバルク試料を得た。1000°C で焼結した試料の XRD 回折パターンを Fig.4 に示す。各煅焼温度において、デラフォサイト構造 CuFeO_2 に帰属される 01-12、0006、10-14 および 10-11 回折ピークのみを確認した。また焼結温度 1050°C の場合も同様に CuFeO_2 単相であることを確認した。

Fig.5 に 1000°C で焼結したバルク試料の破断面の SEM 像を示す。煅焼温度 850°C においてのみ極端な粒成長が見られ、1000°C では結晶粒径は最も小さい。また焼結の前 (Fig.3) と後 (Fig.5) の粒径を

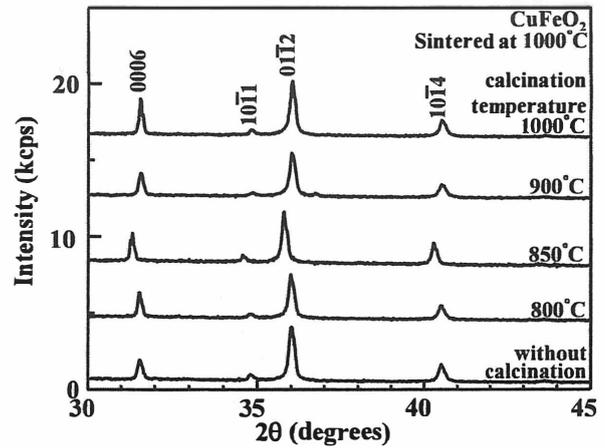


Fig. 2 XRD patterns of CuFeO_2 powder; calcined at 800 - 1000 °C.

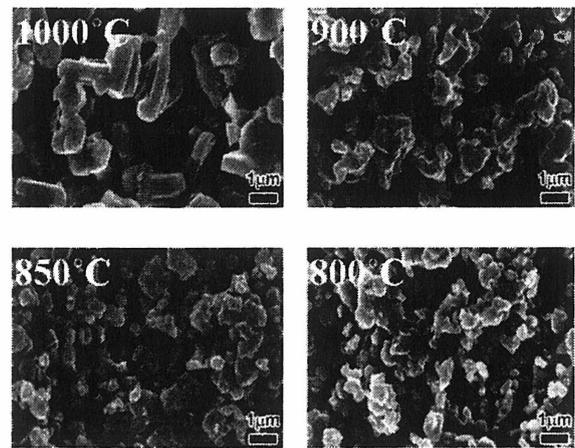


Fig. 3 SEM images of CuFeO_2 powder; calcined at 800 - 1000 °C.

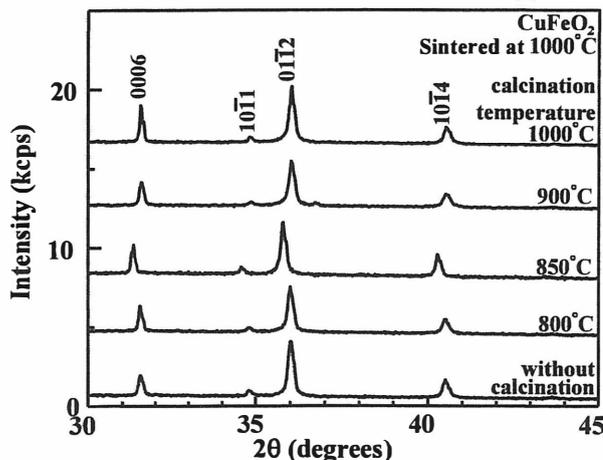


Fig. 4 XRD patterns of CuFeO_2 bulk crystals calcined at 800 - 1000°C and sintered at 1000°C.

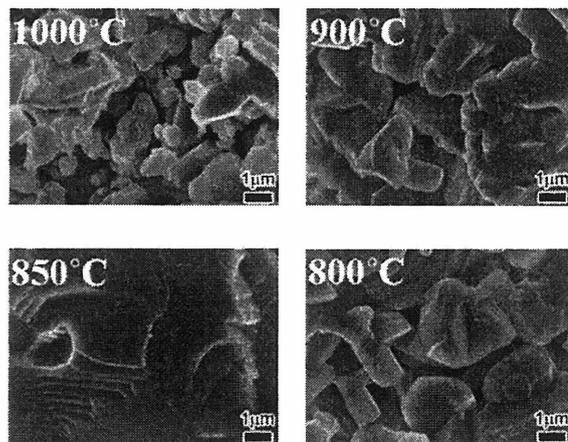


Fig. 5 SEM images of CuFeO_2 bulk crystals calcined at 800 - 1000°C and sintered at 1000°C.

比較すると、煅焼温度 1000°C の場合にはほとんど変化はないが、800-900°C で煅焼した試料では圧粉成形・焼結による粒径の増大が見られる。

次に、得られた CuFeO_2 試料の電気抵抗率を評価した。電極には Au を用い、全ての試料において 0.05~10mA の範囲でオーミック特性を確認した。以下の結果は全て電流 0.1mA、室温で評価したものである。

まず電気抵抗率の煅焼温度依存性を Fig.6 に示す。図中の "N.C." は、混合した原料粉末を煅焼せずに直接圧粉し焼結した試料である。煅焼温度によって試料の抵抗率は最大で 10 倍近く変化した。焼結温度 1000°C、1050°C のいずれにおいても、煅焼温度 850°C までは、煅焼温度が高くなるにつれて電気抵抗率が低下している。一方 850°C 以上では、煅焼温度が高くなるに従い抵抗率が増加する傾向が見られた。この変化は Fig.5 に示す粒径の変化に対応しており、主に粒界の減少によるものと考えられる。

次に、原料混合比を変えて $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($-0.04 \leq x \leq +0.02$) オフストイキオメリー試料を作成した。煅焼ならびに焼結条件は、ストイキオメリー試料で最も低い抵抗率が得られた煅焼温度 850°C、焼結温度 1000°C とした。それらの XRD 回折パターンを Fig.7 に示す。 CuFeO_2 からの回折ピークのみが確認されたことより、この組成範囲ではデラフォサイト構造を維持しているものと考えられる。

Fig.8 にオフストイキオメリー試料の破断面の SEM 像を示す。Fe 過剰の試料では焼結前と比較して粒成長はあまり進んでいないが、ストイキオメリーならびに Cu 過剰試料ではボイドは存在するものの非常に大きな粒径となっている。

またこれらの試料の電気抵抗率の組成依存性を Fig.9 に示す。Fe 過剰側では高抵抗となり、逆に Cu 過剰側では低抵抗となる。ストイキオメリーならびに Cu 過剰試料で低抵抗となることは、結晶粒形の増大と対応している。一方 Fe 過剰試料においては、その粒径は 800°C および 900°C で煅焼したストイキオメリー試料 (Fig.5) と比較して同等もしくはやや小さいにもかかわらず、その抵抗率は Fig.6 に示すそれら試料の値よりも若干低くなっている。従って、Fe 過剰試料においては、オフストイキオメリー化により

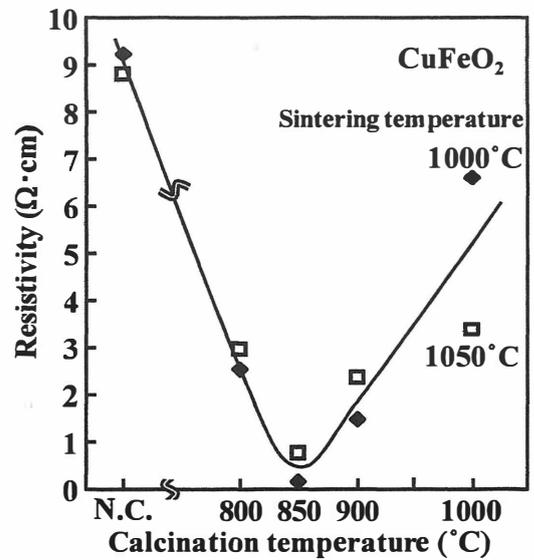


Fig. 6 Calcination temperature dependence of resistivity of CuFeO_2 . N.C.; not calcinated.

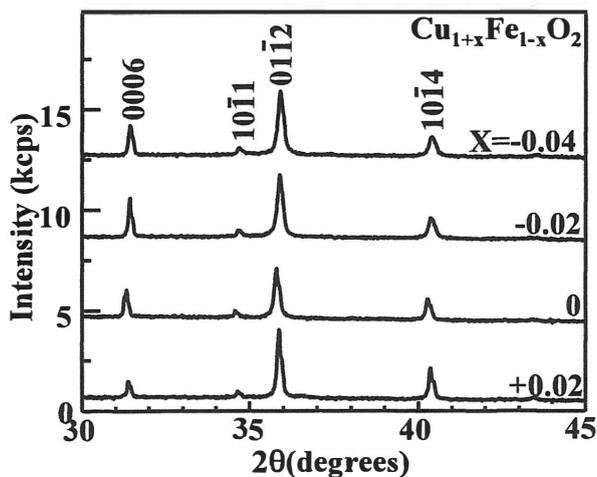


Fig. 7 XRD patterns of $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$ bulk crystals calcined at 850°C and sintered at 1000°C.

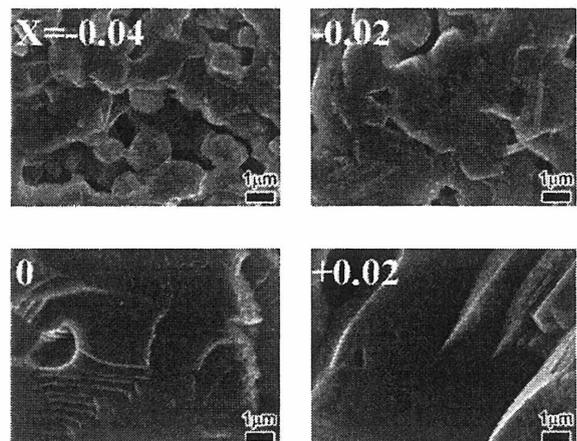


Fig. 8 SEM images of $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$ bulk crystals calcined at 850°C and sintered at 1000°C.

キャリアが増大している可能性が示唆される。

以上より Cu 過剰組成では粒成長による移動度増大の可能性が、また Fe 過剰組成ではキャリア密度の増大が期待されることがわかった。今後は、これらの特性を両立させるための条件の探索と、それを利用した一層の低抵抗化が課題となる。

4. 結論

煅焼温度 800-1000°C、焼結温度 1000-1050°C で CuFeO_2 単相バルク試料を得た。結晶粒径は煅焼温度により変化し、特に 850°C において極端に大きな粒成長が見られた。またそれら試料の電気抵抗率は 850°C までは煅焼温度が高くなるにしたがい減少し、850°C 以上では逆に増大する。この抵抗率の煅焼温度依存性は結晶粒径の変化に対応しており、粒成長によるキャリア散乱の減少が抵抗率を低減したものと推測される。

また、オフストイキオメリー CuFeO_2 試料では、Cu 過剰ではストイキオメリー試料と同様に大きな粒となったが、Fe 過剰側では目立った粒成長は確認できなかった。電気抵抗率は Cu 過剰でわずかに低抵抗となり、Fe 過剰では逆にやや高抵抗となった。Fe 過剰試料はほぼ同等の粒径を持つストイキオメリー試料と比較して低い抵抗率を有していることから、キャリア密度の増大が示唆される。

今後はまずホール測定によるキャリア密度ならびに移動度の評価を行い、上記予測の確認を行う必要がある。さらに高移動度と高キャリア密度の両立により低抵抗化するための条件探索を目指し、 CuFeO_2 多結晶体の熱電応用への可能性を探る。

参考文献

- 1) F. A. Benko, F. P. Koffyberg, J. Phys. Chem. Solids, **48**, 431 (1987).
- 2) K. Hayashi, T. Nozaki and T. Kajitani, Jpn. J. Appl. Phys., **46**, 5226 (2007).

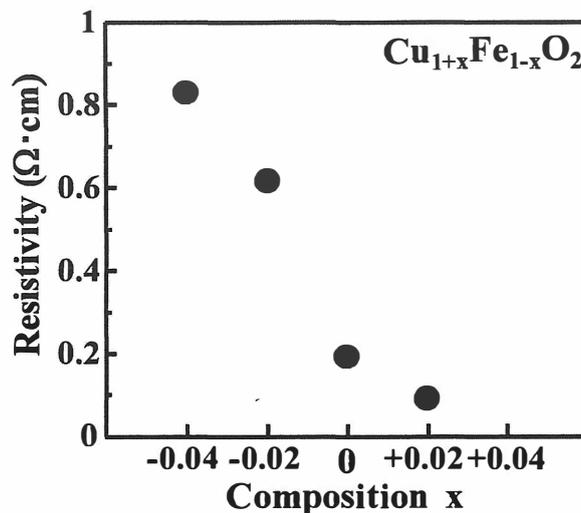


Fig. 9 Composition dependence of resistivity of $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$.