

応用物理学会
多元系機能材料研究会
平成21年度 成果報告集

平成22年3月

日時： 2009年12月11日（金）, 12日（土）

場所： 鷺羽ハイランドホテル（岡山県倉敷市下津井）

応用物理学会
多元系機能材料研究会
平成 2 1 年度 成果報告集

平成 2 2 年 3 月

日時： 2009年12月11日（金）, 12日（土）

場所：鷺羽ハイランドホテル（岡山県倉敷市下津井）



応用物理学会 多元系機能材料研究会 2009年度年末講演会
2009年12月11日（金）～12日（土） 鷺羽ハイランドホテル（倉敷市下津井）

平成21年度多元系機能材料研究会の活動について

委員長

愛媛大学工学部 白方 祥

本研究会は会員90名を有し、多元系化合物半導体を対象として扱う研究会としては世界で唯一の研究会である。最近、 Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) カルコパイライト系の薄膜太陽電池材料をはじめ、蛍光体、透明導電性酸化物、磁性体、超伝導体、熱電材料など多様な材料の研究が行われている。

2009年春季応用物理学関係連合講演会でシンポジウム「カルコパイライト系材料の高いポテンシャルー基礎物性と応用展開ー」を開催した。CIGS 太陽電池に焦点をおき、カルコパイライト系材料の基礎物性や過去の研究成果を振り返りながら、その特徴を系統的に整理・再認識し、その成果を新規デバイスや太陽電池に反映させることを目的とした。「温故知新」をキーワードとして Cu 系カルコパイライト系材料の物性と材料設計、結晶成長、エピタキシャル成長、最近話題の CIGS 系太陽電池のワイドギャップ化やタンデム化やイメージングセンサ応用に関する講演があった。

2009年秋季応用物理学学会学術講演会ではシンポジウム「多元系蛍光体の評価と制御の進展」を開催した。多元系蛍光体では発光中心の電子状態や構造など様々な因子が発光特性に影響を及ぼされるが、これらの評価と制御についての講演があった。希土類を発光中心とした三元チオガレートや、窒化物 (GaN や AlN) およびシリコン中の希土類イオンの発光に関して、構造、励起、エネルギー伝達、および発光の過程に関して局所的、多元系的な視点での評価や、注入型発光素子や光機能素子応用に関する講演があった。また、Mn 発光中心に関して、 CuAlS_2 カルコパイライトの母体の検討や $\text{Zn}_2(\text{Si,Ge})\text{O}_4$ 蛍光体のコンビナトリアル法による発光の最適化に関する報告があった。蛍光体にナノシート単層膜が応用されるなど原子レベルでの制御・評価技術がこの分野へ導入されはじめています。

研究会恒例の年末講演会を12月11日ー12日に瀬戸大橋が展望できる鷺羽ハイランドホテル（岡山県倉敷市）において開催した。本研究会の成果は本報告集にまとめられている。

次期の三元および多元化合物に関する国際会議 (ICTMC-17) は古くから三元化合物半導体の研究が活発であるアゼルバイジャンの首都バクーにおいて2010年9月末に開催される。この会議の運営には本研究会のメンバーが大きく寄与しており、日本からの多くの参加と研究発表が期待される。

平成 21 年度 多元系機能材料研究会幹事名簿

役名	担当	氏名	所属
代表幹事		白方 祥	愛媛大学 工学部 電気電子工学科
顧問幹事		磯村滋宏	愛媛大学 名誉教授
顧問幹事		入江泰三	東京理科大学 名誉教授
顧問幹事		佐藤勝昭	東京農工大学 工学部 物理システム工学科
顧問幹事		増本 剛	財団法人電気磁気材料研究所
顧問幹事		山本信行	大阪府立大学 名誉教授
顧問幹事		和田隆博	龍谷大学 理工学部 物質化学科
顧問幹事		松本 俊	山梨大学 工学部 電気電子システム工学科
幹事	企画	安藤静敏	東京理科大学 工学部 電気工学科
幹事	企画	打木久雄	長岡技術科学大学 工学部 電気系
幹事	企画	杉山 睦	東京理科大学 理工学部 電気電子情報工学科
幹事	企画	滝沢武男	日本大学 文理学部 物理学科
幹事	庶務	坪井 望	新潟大学 工学部 機能材料工学科
幹事	企画	中西久幸	東京理科大学 理工学研究科 電気工学専攻
幹事	企画	仁木 栄	産業技術総合研究所 光技術部
幹事	企画	原 和彦	静岡大学電子工学研究所
幹事	企画	三宅秀人	三重大学 大学院工学研究科 電気電子工学専攻
幹事	企画	山田 明	東京工業大学 量子ナノエレクトロニクス研究センター
幹事	企画	吉野賢二	宮崎大学 工学部 電気電子工学科
幹事	企画	米田 稔	岡山理科大学 理学部 応用物理学科
幹事	会計	脇田和樹	千葉工業大学 工学部 電気電子情報工学科

問合先 〒790-8577 松山市文京町 3
 愛媛大学工学部電気電子工学科 白方 祥（代表幹事）
 TEL&FAX : 089-927-9772
 e-mail : shirakata.sho@eng.ehime-u.ac.jp

応用物理学会 多元系機能材料研究会
2009年度講演会プログラム

12月11日（金） 会場：鷺羽ハイランドホテル（倉敷市下津井）

13:30-13:35 開会の挨拶

13:35-14:25 招待講演

S-01 備前焼模様『緋襷』の微構造および形成過程
草野 圭弘（倉敷芸術科学大学）

14:25-15:25 一般講演（1件15分）

O-01 CaGa_2S_4 中の Mn^{2+} 及び Eu^{2+} の置換サイトのESR測定による考察
生内俊光¹、日高千晴¹、野村重孝²、滝沢武男¹
（¹日本大学、²東京理科大学）

O-02 カルコパイライト型半導体 AgGaSe_2 バルク結晶の線膨張係数の温度依存性
永岡 章、吉野賢二
（宮崎大学大学院 工学研究科）

O-03 第一原理計算によるIII-V 族半導体の窒素ドーピングにおけるバンド構造の解析
石川真人¹、中山隆史²
（¹横河電機半導体開発センター、²千葉大理学部）

O-04 プラズマ処理による InGaN の発光評価
竹中俊明、上浦洋一、石山 武、山下善文
（岡山大学大学院 自然科学研究科）

15:25-15:40 休憩

15:40-17:00 ショートプレゼンテーション（1件3分）

P-01 インパルス電流を用いて作製した $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ 薄膜の出力依存性
北川智一、吉田知生、伴 公輔、森田充彦、海川龍治
（龍谷大学理工学部電子情報学科）

P-02 二元酸化物 BaTiO_3 と BaTi_2O_5 の強誘電物性の理論解析
岡本政邦¹、松元隆夫²
（¹日立基礎研究所、²日立中央研究所）

P-03 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ における赤色発光の減衰特性
鈴木昭宏、生内俊光、日高千晴、滝沢武男
（日本大学文理学部）

P-04 Se 化後連続ドライプロセスによる ZnSe 系バッファ層を用いたCIGS太陽電池の試作
川崎善史¹、佐藤友昭¹、中西久幸¹、秩父重英²、杉山 睦¹
（¹東京理科大学 理工学部/ADL、²東北大学 多元物質科学研究所）

P-05 簡便なドライプロセスを用いた SnS 薄膜の硫化成長
島本陽右、佐藤友昭、中西久幸、杉山 睦
（東京理科大学、理工学部/ADL）

P-06 錯体重合硫化法による Eu 添加チオガレート蛍光体の作製及び評価
本多辰也、大野桂慶、加藤有行
（長岡技術科学大学工学部）

P-07 非真空プロセスによる $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の作製及び硫化水素濃度依存性
福井雄貴、田中久仁彦、打木久雄
（長岡技術科学大学工学部）

P-08 $\text{Si}(111)$ 基板上 GaSb/AlSb 多重量子井戸構造の作製とその評価
豊田英之¹、三上明弘¹、遠藤哲郎²、神保良夫¹、内富直隆¹
（¹長岡技術科学大学工学部、²東北大学学際科学国際高等研究センター）

- P-09 Pseudomorphic ZnSnAs₂ epitaxial films on InP substrates Heterojunctions
Joel T. Asubar¹, Yuji Agatsuma¹, Yoshio Jinbo¹, Takayuki Ishibashi¹, Shin'ichi Nakamura², Naotaka Uchitomi¹
(¹Nagaoka University of Technology, ²Aoyama Gakuin University)
- P-10 コロイド法により作製したCdSナノ粒子の誘電率スペクトル
仲 崇志¹、志村邦夫²、金 大貴²、沈 用球¹、脇田和樹³
(¹大阪府立大院工、²大阪市大院・工、³千葉工大・工)
- P-11 擬一次元TlGaTe₂の誘電率スペクトル温度依存性
栗生仁志¹、沈 用球¹、脇田和樹²、Nazim Mamedov³
(¹大阪府立大院工、²千葉工大工、³アゼルバイジャン科学アカデミー)
- P-12 カソードスパッタによるCdS:O薄膜のナノ構造
鈴木昭典¹、天貝諭史¹、倉持惇平¹、脇田和樹¹、沈 用球²、Nazim Mamedov³、Ayaz Bayramov³、Emil Huseynov³、Ilham Hasanov³、Naser Fathi³
(¹千葉工業大学、²大阪府立大学、³アゼルバイジャン物理学研究所)
- P-13 硝酸金属原料を用いたスピンコート法によるCuAlO₂薄膜の作製
萩原篤志¹、坪井 望^{2,3}、金子双男¹⁻³、加藤景三¹⁻³
(¹新潟大院自然研、²新潟大工学部、³新潟大超域研究機構)
- P-14 プラズマ支援堆積法によるZnO透明導電膜の低温成長
水口慶一¹、宮下祐司¹、堀井貴大¹、佐野志保¹、榊原章剛¹、村中 司¹、鍋谷暢一¹、松本俊¹、平木 哲²、古川英明²、深沢明広²、阪本慎吾²、萩原 茂³、河野 裕³、木島一広³、阿部 治³、八代浩二³
(¹山梨大学、²(株)中家製作所、³山梨県工業技術センター)
- P-15 (Bi, Cu)Sr₂(Y, Ca)Cu₂O_z の電気抵抗に及ぼす酸素アニールの効果
前田敏彦、田代大陸、山崎一宣、堀井 滋
(高知工科大学環境理工学群(兼)工学部)
- P-16 O₂, Ar雰囲気中におけるGa-doped ZnO薄膜の熱処理による効果
竹元裕仁、吉野賢二
(宮崎大学大学院 工学研究科)
- P-17 太陽電池用FTO透明導電膜の光学特性
小嶋 稔、吉野賢二
(宮崎大学大学院 工学研究科)
- P-18 RFスパッタ法によるIrSnO_x薄膜の作製
原田 瞬、吉野賢二
(宮崎大学大学院 工学研究科)
- P-19 Ag/In比を変化させたAgInS₂結晶の電気的特性
徳田剛大、吉野賢二
(宮崎大学大学院 工学研究科)
- P-20 真空蒸着法によって作製したCuInS₂薄膜へのH₂Sアニールによる影響
古川大和、吉野賢二、赤木洋二
(宮崎大学大学院 工学研究科)
- P-21 ホットプレス法によるCuInTe₂バルク結晶の成長
田代龍一、吉野 賢二
(宮崎大学 工学部)
- P-22 RF マグネトロンスパッタ法によるc面サファイア基板上のGaN:Eu薄膜の評価
藤井孝信、弓達新治、宮田 晃、白方 祥
(愛媛大学大学院)
- P-23 真空蒸着装置を用いたCIGS薄膜作製における蒸着源と光学的その場観察の検討
松永浩明、弓達新治、宮田 晃、白方 祥
(愛媛大学大学院)
- P-24 窒素炭素ナノ粒子
寒川匡哉、隅谷隆洋、木村真実、松尾公啓、財部健一
(岡山理科大学)

	金重直人、河原輝和、米山和孝、新宅裕司、神谷なお美、米田 稔 (岡山理科大学)
17:00-18:00	ポスターセッション
19:00	懇親会
12月12日	会場：鷺羽ハイランドホテル
8:45-9:35	招待講演 S-02 ZnMnO/ZnOヘテロ構造の作製とスピン依存伝導 藤村紀文、益子慶一郎、芦田 淳 (大阪府立大学工学研究科)
9:35-10:15	招待講演 S-03 大面積ALD成膜技術の開発 宮武直正 (三井造船㈱ 技術本部 玉野技術開発センター)
10:15-10:30	休憩
10:30-11:30	一般講演 (1件15分) O-05 塗布法によるCuInS ₂ 薄膜の作製 中村重之 (津山工業高等専門学校) O-06 ゼルゲル・硫化法を用いたCu ₂ ZnSnS ₄ 薄膜の硫化温度依存性 前田和也、田中久仁彦、打木久雄、福井雄貴 (長岡技術科学大学) O-07 CuInS ₂ エピタキシャル薄膜の格子歪みと結晶構造の評価 田母神崇 ¹ 、坪井 望 ^{2,3} 、金子双男 ¹⁻³ 、大石耕一郎 ⁴ 、小林敏志 ² (¹ 新潟大院自然研、 ² 新潟大工、 ³ 新潟大超越研究機構、 ⁴ 長岡工業高等専門学校)
	O-08 ヘリコン波励起プラズマ法により成長した窓層を用いたバッファレスCIGS太陽電池の試作 佐藤友昭 ¹ 、深山 敦 ¹ 、村田芳綱 ¹ 、中西久幸 ¹ 、秩父重英 ² 、杉山 睦 ¹ (¹ 東京理科大学 理工学部/ADL、 ² 東北大学 多元物質科学研究所)
11:40-11:45	閉会の挨拶
11:50	写真撮影
12:00	閉会

目次

招待講演

- S-01 備前焼模様『緋襷』の微構造および形成過程 1
草野 圭弘 (倉敷芸術科学大学)
- S-02 ZnMnO/ZnOヘテロ構造の作製とその磁気輸送特性 5
藤村紀文、益子慶一郎、芦田 淳
(大阪府立大学工学研究科)

一般口頭講演

- 0-01 CaGa_2S_4 中の Mn^{2+} 及び Eu^{2+} の置換サイトのESR測定による考察 11
生内俊光¹、日高千晴¹、野村重孝²、滝沢武男¹
(¹日本大学、²東京理科大学)
- 0-02 カルコパイライト型半導体 AgGaSe_2 バルク結晶の線膨張係数の温度依存性 15
永岡 章、吉野賢二
(宮崎大学大学院 工学研究科)
- 0-03 第一原理計算によるIII-V 族半導体の窒素ドーピングにおけるバンド構造の解析 19
石川真人¹、中山隆史²
(¹横河電機半導体開発センター、²千葉大理学部)
- 0-06 ゴルゲル・硫化法を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の硫化温度依存性 23
前田和也、田中久仁彦、打木久雄、福井雄貴
(長岡技術科学大学)
- 0-07 CuInS_2 エピタキシャル薄膜の結晶構造と格子歪みの評価 27
田母神崇¹、坪井 望^{2,3}、金子双男^{1,3}、大石耕一郎⁴、小林敏志²
(¹新潟大院自然研、²新潟大工、³新潟大超域研究機構、⁴長岡工業高等専門学校)
- 0-08 ヘリコン波励起プラズマ法により成長した窓層を用いたバッファレス $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 太陽電池の試作 31
佐藤友昭¹、深山 敦¹、村田芳綱¹、中西久幸¹、秩父重英²、杉山 睦¹
(¹東京理科大学 理工学部/ADL、²東北大学 多元物質科学研究所)

ポスター講演

- P-02 二元酸化物 BaTiO_3 と BaTi_2O_5 の強誘電物性の理論解析 35
岡本政邦¹、松元隆夫²
(¹日立基礎研究所、²日立中央研究所)
- P-03 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ における赤色発光の減衰特性 39
鈴木昭宏、生内俊光、日高千晴、滝沢武男
(日本大学文理学部)
- P-04 Se化後連続ドライプロセスによる ZnSe 系バッファ層を用いたCIGS太陽電池の試作 43
川崎善史¹、佐藤友昭¹、中西久幸¹、秩父重英²、杉山 睦¹
(¹東京理科大学 理工学部/ADL、²東北大学 多元物質科学研究所)
- P-05 簡便なドライプロセスを用いた SnS 薄膜の硫化成長 47
島本陽右、佐藤友昭、中西久幸、杉山睦
(東京理科大学 理工学部/ADL)
- P-06 錯体重合硫化法によるEu添加チオガレート蛍光体の作製及び評価 51
本多辰也、大野桂慶、加藤有行
(長岡技術科学大学工学部)
- P-07 非真空プロセスによる $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の作製及び硫化水素濃度依存性 55
福井雄貴、田中久仁彦、打木久雄
(長岡技術科学大学工学部)
- P-08 Si(111)基板上 GaSb/AlSb 多重量子井戸構造の作製とその評価 59
豊田英之¹、三上明弘¹、遠藤哲郎²、神保良夫¹、内富直隆¹
(¹長岡技術科学大学工学部、²東北大学学際科学国際高等研究センター)

目次

P-09 Pseudomorphic ZnSnAs ₂ epitaxial films on InP substrates Hetero-junctions	63
Joel T. Asubar ¹ , Yuji Agatsuma ¹ , Yoshio Jinbo ¹ , Takayuki Ishibashi ¹ , Shin'ichi Nakamura ² , Naotaka Uchiyama ¹	
(¹ Nagaoka University of Technology, ² Aoyama Gakuin University)	
P-10 コロイド法により作製したCdSナノ粒子の誘電率スペクトル	67
仲 崇志 ¹ 、志村邦夫 ² 、金 大貴 ² 、沈 用球 ¹ 、脇田和樹 ³	
(¹ 大阪府立大院工、 ² 大阪市大院・工、 ³ 千葉工大・工)	
P-11 擬一次元TlGaTe ₂ の誘電率スペクトル温度依存性	71
栗生仁志 ¹ 、沈 用球 ¹ 、脇田和樹 ² 、Nazim Mamedov ³	
(¹ 大阪府立大院工、 ² 千葉工大工、 ³ アゼルバイジャン科学アカデミー)	
P-12 カソードスパッタによるCdS:O薄膜のナノ構造	75
鈴木昭典 ¹ 、天貝諭史 ¹ 、倉持惇平 ¹ 、脇田和樹 ¹ 、沈 用球 ² 、Nazim Mamedov ³ 、	
Ayaz Bayramov ³ , Emil Huseynov ³ , Ilham Hasanov ³ , Naser Fathi ³	
(¹ 千葉工業大学、 ² 大阪府立大学、 ³ アゼルバイジャン物理学研究所)	
P-13 硝酸金属原料を用いたスピコート法によるCuAlO ₂ 薄膜の作製	79
萩原篤志 ¹ 、坪井 望 ^{2,3} 、金子双男 ¹⁻³ 、加藤景三 ¹⁻³	
(¹ 新潟大院自然研、 ² 新潟大工学部、 ³ 新潟大超域研究機構)	
P-14 プラズマ支援堆積法によるZnO透明導電膜の低温成長	83
水口慶一 ¹ 、宮下祐司 ¹ 、堀井貴大 ¹ 、佐野志保 ¹ 、榊原章剛 ¹ 、村中 司 ¹ 、鍋谷暢一 ¹ 、松本 俊 ¹ 、	
平木 哲 ² 、古川英明 ² 、深沢明広 ² 、阪本慎吾 ² 、萩原 茂 ³ 、河野 裕 ³ 、木島一広 ³ 、阿部 治 ³ 、	
八代浩二 ³	
(¹ 山梨大学、 ² (株)中家製作所、 ³ 山梨県工業技術センター)	
P-16 O ₂ , Ar雰囲気中におけるGa-doped ZnO薄膜の熱処理による効果	87
竹元裕仁、吉野賢二	
(宮崎大学大学院 工学研究科)	
P-17 太陽電池用FTO透明導電膜の光学特性	91
小嶋 稔、吉野賢二	
(宮崎大学大学院 工学研究科)	
P-18 RFスパッタ法によるIrSnO _x 薄膜の作製	95
原田 瞬、吉野賢二	
(宮崎大学大学院 工学研究科)	
P-19 Ag/In比を変化させたAgInS ₂ 結晶の電気的特性	99
徳田剛大、吉野賢二	
(宮崎大学大学院 工学研究科)	
P-21 ホットプレス法によるCuInTe ₂ バルク結晶の成長	103
田代龍一、吉野 賢二	
(宮崎大学 工学部)	
P-22 RF マグネトロンスパッタ法によるc面サファイア基板上のGaN:Eu薄膜の評価	107
藤井孝信、弓達新治、宮田 晃、白方 祥	
(愛媛大学大学院)	
P-23 真空蒸着装置を用いたCIGS薄膜作製における蒸着源と光学的その場観察の検討	111
松永浩明、弓達新治、宮田 晃、白方 祥	
(愛媛大学大学院)	
P-24 窒素炭素ナノ粒子	115
寒川匡哉、隅谷隆洋、木村真実、松尾公啓、財部健一	
(岡山理科大学)	
P-25 分子線エピタキシャル法による窒素添加ZnSe薄膜成長	119
金重直人、河原輝和、米山和孝、晩田雄斗、大石正和、米田 稔	
(岡山理科大学)	

備前焼模様「緋襷」の微構造および形成過程

Microstructure and formation process of hidasuki on Bizen stoneware

倉敷芸術科学大学 芸術学部 美術工芸学科

草野圭弘

Yoshihiro Kusano

Department of Fine and Applied Arts, College of the Arts,

Kurashiki University of Science and the Arts

Abstract

A reddish hidasuki pattern was formed by a reaction between Bizen clay and rice straw. Owing to the presence of potassium in the rice straw, mullite ($(\text{Al,Fe})_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), the major phase formed in the absence of rice straw, was replaced by corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), and a liquid phase in the surface region. The corundum precipitated as hexagonal plate-like crystals, and on the edges of these crystals the hematite grew epitaxially.

1. はじめに

備前焼は、古墳時代の須恵器が発展したもので、約 1000 年の歴史を有する伝統的なやきものである。備前焼は、釉薬を施さずに焼かれるが、焼成後の作品の表面には様々な色模様が現れるため「土と炎の芸術」とも称され、そのシンプルな美しさから茶道や華道で珍重されてきた。備前焼を代表する模様の一つに、特徴的な赤色模様の「緋襷(ひだすき)」がある。「緋襷」の名前は、緋色の襷模様由来するが、炎のよう

な模様であることから「火襷」とも表記される。備前焼は無釉で焼かれるため、作品を詰めて重ねて焼かれる。その際、作品を置く棚板や他の作品との接触を避けるため稲ワラが使用される(Fig. 1(a))。これらを 1200°C 付近で焼成すると、稲ワラと接触していた部分に赤色の「緋襷」模様が現れる(Fig. 1(b))。この赤色は、柿右衛門様式などの赤絵(上絵)に用いられる材料と同じく、ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)に起因することは良く知られていた。上絵の場合、赤色の色調は塗布する絵の具の厚さ、それに含まれるヘマタイトの粒子径や焼成温度によって大きく変化する[1,2]。特に、1000°C 以上で熱処理するとヘマタイトの粒成長が起こり、鮮やかな赤色が損なわれてしまう。しかし、備前焼の場合は、約 1200°C という高温で熱処理され、しかも上絵具を用いるのではなく、稲ワラを巻くだけで赤色模様が現れる。この「緋襷」模様の微構造と形成機構について、モデル実験により検討

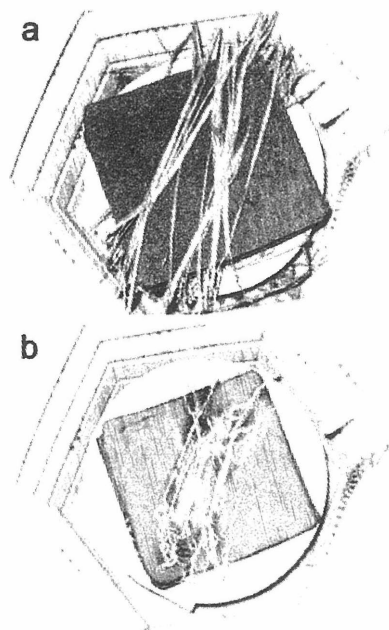


Fig. 1 Green Bizen stoneware inside a kiln (a) and a reddish hidasuki pattern after heating (b).

した結果、大変ユニークな結晶成長を経由して模様が形成することがわかった。本報告では、これまでの研究結果の一部を紹介する[3-6]。

2. 実験方法

備前市観音地区で採掘された粘土を乾燥後、粉碎・混合した後、メッシュを用いて分級した $100\mu\text{m}$ 以下の粒子を備前焼粘土として本研究で用いた。備前焼粘土を加圧・成型により直径 20mm のペレット状試料とし、これらの上に稲ワラを置き、種々の酸素分圧下で 1250°C まで $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温後、 800°C まで種々の速度で冷却した後、炉冷を行った。得られた試料について、蛍光X線分析(XFS)、粉末X線回折(XRD)、電子顕微鏡観察(SEMおよびTEM)およびメスバウアー分光を行い評価した。

3. 結果および考察

備前焼粘土中には鉄分が多く含まれ、酸化鉄(Fe_2O_3)に換算して約 $3\text{wt}\%$ も含まれている。一方、稲ワラ中にはカリウムが多く含まれ、 1000°C で熱処理した灰中には酸化カリウム(K_2O)に換算して約 $13\text{wt}\%$ 含まれている。「緋襷」模様は、鉄分を多く含む備前焼粘土と稲ワラのカリウムが反応することにより現れる。

Fig.2に、備前焼粘土のペレットに稲ワラを置き、 1250°C で焼成した後、種々の速度で冷却した試料表面写真を示す。Fig.2(a)は、備前焼粘土のみを焼成した試料である。稲ワラと焼成した後、急冷した試料(b)は赤色を示さなかったが、表面には光沢透明のガラス相が生成していた。一方、毎分 10°C で徐冷した試料表面(c)は赤色となり、毎分 1°C で冷却した試料表面(d)は深い赤色となった。これらのことから、「緋襷」模様は冷却過程で形成することが明らかとなった。

これらの試料表面のTEM観察結果をFig. 3に示す。備前焼粘土のみを焼成した試料(a)には、やきものの骨格となる針状のムライト

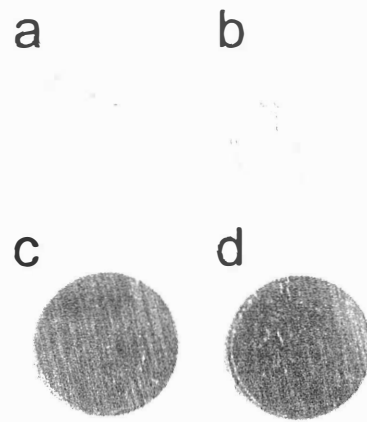


Fig. 2 Colors of samples heated with or without rice straw. Sample (a) was heated without rice straw at 1250°C in air and then cooled to 800°C at a rate of $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Samples (b-d) were heated with rice straw in air at 1250°C and then (b) quenched, (c) cooled to 800°C at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$, and (d) cooled to 800°C at $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

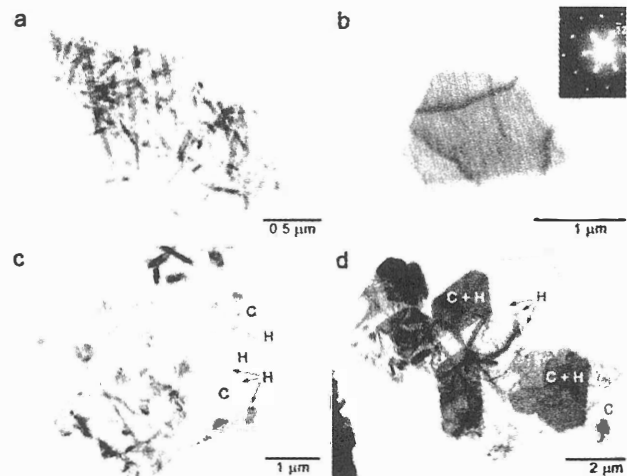


Fig. 3 TEM images of crystalline phases obtained from the sample surfaces shown in Fig. 2.

$((\text{Al,Fe})_6\text{Si}_2\text{O}_{13})$ 粒子が観察された。備前焼粘土と稲ワラを焼成後、急冷した試料(b)には、ムライトに代わり主に約 $1\mu\text{m}$ 径の板状粒子が観察された。元素分析および電子線回折から、この粒子はコランダムであることがわかった。稲ワラと備前焼粘土を 1250°C で熱処理後、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却した試料(c)では、約 $1\mu\text{m}$ 径のコランダム粒子(図中C)の周囲に、約 $0.3\mu\text{m}$ 径の小さなヘマタイト(図中H)が付着しているのがわかる。冷却速度が更に遅い試料(d)では、ヘマタイトの結晶成長が進み、やがてはコランダムを完全に覆い尽くした粒子(図中C+H)を形成することが明らかとなった。このように、「緋櫛」模様の赤色は、先に析出するコランダム粒子に、ヘマタイトがエピタキシャル成長することにより形成することが明らかとなった。

実際に備前焼が焼かれる登り窯内部の雰囲気は均一でなく、焼成場所によって作品表面の色は大きく変化する。これは、雰囲気によって鉄の化学状態が変化するためである。そこで、備前焼と稲ワラの反応について、酸素分圧の影響を検討した。Fig. 4に、種々の酸素分圧下で熱処理した試料の表面写真を示す。試料は、 1250°C まで $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温後、 800°C まで $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却した後、室温まで炉冷した。窒素中で熱処理した試料表面および内部は黒色であった。この黒色は、還元雰囲気下で熱処理して作製される「青備前」と称される模様の黒色部分に相当する。 $\text{N}_2/\text{O}_2=99/1$ の混合ガス中で熱処理した試料は、オレンジ色を示し、この色は「窯変」と称される模様のオレンジ部に相当する。備前焼は釉薬を施さずに焼成されるため、焼成後に形成した模様は全て「窯変」であるが、備前焼では黒ーグレーーオレンジから成るグラデーション模様を「窯変」と呼んでいる。酸素2%以上の混合ガス中で熱処理した試料は赤色を示し、「緋櫛」模様は窯内の酸素分圧が2%以上で形成することがわかった。このように、酸素分圧が僅か2%変化するだけで、試料表面の色が大きく変化することが明らかになった。

Fig. 5に、酸素1%以上の混合ガス中で熱処理した

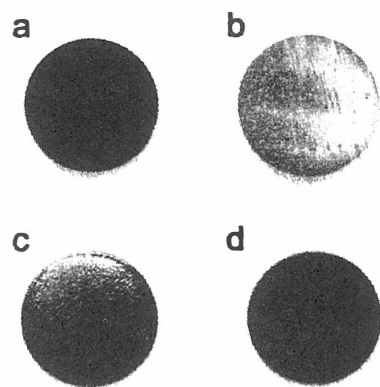


Fig. 4 Colors of sample pellets heated with rice straw at 1250°C in N_2/O_2 gas mixtures of (a) 100/0, (b) 99/1, (c) 98/2 and (d) 95/5 vol%.

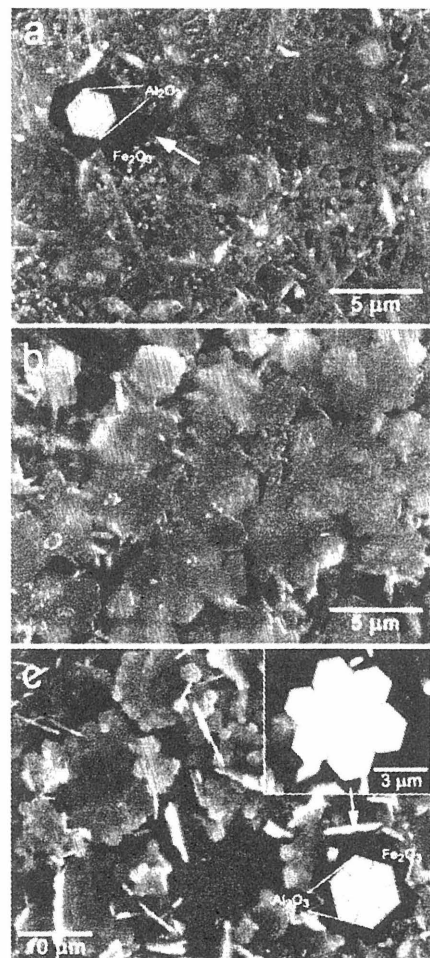


Fig. 5 SEM images of the samples heated in N_2/O_2 gas mixtures of (a) 99/1, (b) 98/2 and (c) 95/5 vol%.

試料表面のSEM観察結果を示す。酸素分圧の上昇とともに、赤色の原因となるコランダムにヘマタイトがエピタキシャル成長したコンポジット粒子の生成量が多くなり、また粒子径も大きくなるため、試料表面の色調はオレンジから赤色になることがわかった。酸素5%の混合ガス中で熱処理した試料では、ムライトの生成量は減少し、コランダム粒子が著しく粒成長している。そのため、ヘマタイトはコランダムを完全に覆うことができず、花のような粒子(図中の挿入図および模式図)が生成したと思われる。

4. まとめ

備前焼模様「緋櫨」は、備前焼粘土と稲ワラの反応により形成する。即ち、稲ワラとの反応により生成する液相中にコランダムが生成し、このコランダムにヘマタイトが冷却過程において析出することにより赤色模様となる。また、酸素分圧によって鉄の化学形態が変化し、色調も著しく変化する。

本報告で紹介できなかったが、備前焼模様中には他にも酸化鉄の面白い結晶成長が存在する。詳細は文献をご覧ください[4]。

謝辞

本稿で紹介した研究は、倉敷芸術科学大学 土井 章 教授、岡山理科大学 福原 実教授、岡山大学大学院 高田 潤 教授、同 藤井達生 准教授、京都大学 高野幹夫 教授、同 池田靖訓 博士、京都国立博物館 村上 隆 博士の共同研究による成果である。あらためて感謝の意を表したい。

文献

- [1] 高田利夫, 粉体および粉末冶金, **4**, 160 (1958).
- [2] 高田利夫, 粉体および粉末冶金, **4**, 169 (1958).
- [3] Y.Kusano, M.Fukuhara, T.Fujii, J.Takada, R.Murakami, A.Doi, L.Anthony, Y.Ikeda, M.Takano, Chem. Mater. **16**, 3641 (2004).
- [4] Y.Kusano, T.Fujii, J.Takada, M.Fukuhara, A.Doi, Y.Ikeda, M.Takano, Chem. Mater. **20**, 151 (2008).
- [5] Y.Kusano, M. Fukuhara, T. Fujii, J. Takada, A. Doi, Y. Ikea, M. Takano, Acta Cryst. A **64**, C165 (2008).
- [6] Y.Kusano, A.Doi, M.Fukuhara, M.Nakanishi, T.Fujii, J.Takada, Y.Ikeda, M.Takano, C.Henrist, R.Cloots, A.Rulmont, M.Ausloos, J. Am. Ceram. Soc., **92**, 1840 (2009).

ZnMnO/ZnO ヘテロ構造の作製とその磁気輸送特性

Fabrication and magneto-transport properties of ZnMnO/ZnO heterostructures

大阪府立大学大学院 工学研究科 電子物理工学分野

益子 慶一郎、芦田 淳、吉村 武、藤村 紀文

Keiichiro Masuko, Atsushi Ashida, Takeshi Yoshimura, Norifumi Fujimura
Department of Physics and Electronics, Graduate School of Engineering,
Osaka Prefecture University

Abstract For diluted magnetic semiconductor (DMS) based heterostructures, versatile magneto-transport properties in heterointerface are of great interest. In this work, we have focused the magneto-transport properties in a ZnMnO/ZnO heterostructure having a magnetic barrier. The ZnMnO/ZnO heterostructures with atomically flat surface and interface were fabricated using ZnO single crystal substrates. The magneto-transport properties were investigated.

1. はじめに

次世代半導体デバイスとして、従来利用されてきた電子の有する「電荷」という性質だけでなく、「スピン」の性質も利用するスピントロニクスデバイスが注目されており、高密度不揮発性高速情報処理ロジックデバイスとして期待されている。このデバイスの一つとしてゲート電圧で電子スピンの向きを制御し、演算処理を行う不揮発性スピントランジスタが提案されている。スピントランジスタの実現には半導体チャネル層におけるスピン歳差運動の制御や電子スピン注入が重要な要素技術としてあげられる。これまでに主として、室温で強磁性を有する金属(Fe, NiFe, CoFeB 等)をスピン注入電極として用いた検討が行われてきた。この場合、強磁性金属と半導体の界面の状態が非常に重要となる。最近、この界面制御技術は飛躍的に向上し、室温でも半導体層へ高い効率でスピン注入を行うことが可能となっている。このような背景のもと、昨年スピントランジスタ動作に関する報告がなされた¹。一方、電極に半導体の結晶の一部を磁性元素で置換した希薄磁性半導体を用いた場合、同種物質ヘテロ界面（疑ホモ界面）の形成が可能であることから高品質な界面が形成でき、半導体への高効率な偏極スピン注入が期待できる。

ワイドバンドギャップ半導体の酸化亜鉛(ZnO, $E_g=3.4$ eV)にマンガンを追加した希薄磁性半導体 ZnMnO は p 型の場合において室温以上の転移温度を有する強磁性となり得ることが理論的に予言されており、室温動作が可能なデバイスとして非常に有望な材料の候補である²。これまでに、

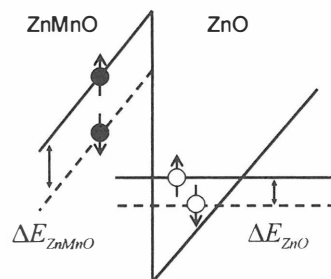


FIG.1 Illustration diagram of band alignment of the conduction band for ZnMnO/ZnO heterostructure. The spin splitting of ZnMnO magnetic barrier (ΔE_{ZnMnO}) leads to the spin splitting of subband in ZnO (ΔE_{ZnO}).

サファイア基板上に作製した n 型 $\text{Zn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}/\text{ZnO}$ 変調ドーブ型ヘテロ構造の電子伝導特性や深さ方向のキャリア濃度分布の評価から $\text{Zn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}/\text{ZnO}$ 界面に高濃度電子蓄積層が形成する事を明らかにした³。また量子干渉効果に起因した磁気抵抗を観測した。FIG. 1に示すようにこのヘテロ構造において電子伝導層は非磁性半導体 ZnO であり、希薄磁性半導体 $\text{Zn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}$ は障壁層である。さらに、 n 型 ZnMnO/ZnO ヘテロ構造の ZnMnO 障壁層と ZnO 伝導層の間に生じるスピン-キャリア相関現象を評価するため、疑ホモ界面を形成することが可能な ZnO 単結晶基板を用いて、原子レベルで平坦な $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}/\text{ZnO}$ ヘテロ構造を作製することについて検討を行った^{4,5}。その結果、 ZnO 単結晶基板上で $x=0.14$ 以下の Mn 濃度において $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 層の二次元成長に成功した。本稿では、その構造解析、磁気特性とともに $\text{Zn}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}/\text{ZnO}$ 変調ドーブ型ヘテロ構造のキャリア輸送特性評価を行った結果を解説する。

2. 実験方法

試料の作製には、パルスレーザー堆積(PLD)法を用いた。FIG. 2に $\text{Zn}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}/\text{ZnO}$ 変調ドーブ型ヘテロ構造の試料構造を示す。 ZnO 、 $\text{Zn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}:0.001\%\text{Al}$ セラミックスターゲットに KrF レーザー($\lambda = 248 \text{ nm}$, $f = 5 \text{ Hz}$)を照射し、酸素極性面 ZnO 基板上に堆積した。成長温度は $640^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ 、酸素分圧は 10^{-4} Torr とした。さらに、 ZnMnO 層の構造解析及び磁気特性の評価を詳細に行うために、 ZnMnO:Al 層を積層していない ZnMnO 層のみの試料(膜厚: 100 nm)も作製した。また、 Mn 濃度に対する構造や磁気特性の変化を評価するために Mn 濃度が異なる試料についても作製を行った。以下、変調ドーブ型ヘテロ構造と区別するためにこれらの試料を ZnMnO 薄膜とする。詳細な基板表面処理や製膜プロセスには参考文献(4)と(5)に記載しているので参考にいただきたい。エネルギー分散形 X 線分光器(EDX)を用いた組成分析により ZnMnO 層の Mn 濃度を算出した。 ZnMnO/ZnO 変調ドーブ型ヘテロ構造の $1.8 - 300 \text{ K}$ におけるホール測定及び磁気抵抗測定を行うために、試料表面に In 電極をはんだ付けした。

ZnMnO:Al 16nm
ZnMnO 64nm
ZnO Buffer 180nm
ZnO Substrate

FIG. 2 Schematic of the $\text{Zn}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}/\text{ZnO}$ modulation-doped heterostructure.

3. 結果及び考察

FIG. 3に ZnO 基板、 ZnO 層(成長温度 670°C 、膜厚: 250 nm)、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 層(Mn 濃度: $x=0.035$, 成長温度: 640°C , 膜厚: 100 nm)の表面原子間力顕微鏡(AFM)像を示す。 ZnO 層及び ZnMnO 層が ZnO 基板と同様のステップ&テラス構造を示しており、そのステップ高さは ZnO の c 軸長の半分に相当する 0.26 nm であった。他の Mn 濃度の ZnMnO 薄膜についても評価した結果、 $x=0.14$ 以下の Mn 濃度までステップ&テラス構造が確認された。X 線回折(XRD)逆格子マッピング測定によって ZnMnO 薄膜の a 軸長は ZnO 基板と一致していることがわかり、 ZnMnO 層が ZnO 上にシェードモルフィック成長していることが明らかになった。FIG. 3に c 軸長の Mn 濃度依存性を示す。 Mn 濃度に対して ZnMnO 薄膜の c 軸長は線形に増加している。さらに、X 線吸収端微細構造(XAFS)測定及び広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)解析によって、各構成イオンの配位数は Mn イオンが完全にランダムに固溶している場合の理想的な値と一致することがわかった⁶。これらのことから、XRD と EXAFS の解析の結果は、 Mn イオンが ZnO 中に均一に固溶しているという点において一致しており、磁氣的性質を議論するに有効な試料が作成できたと考えられる。

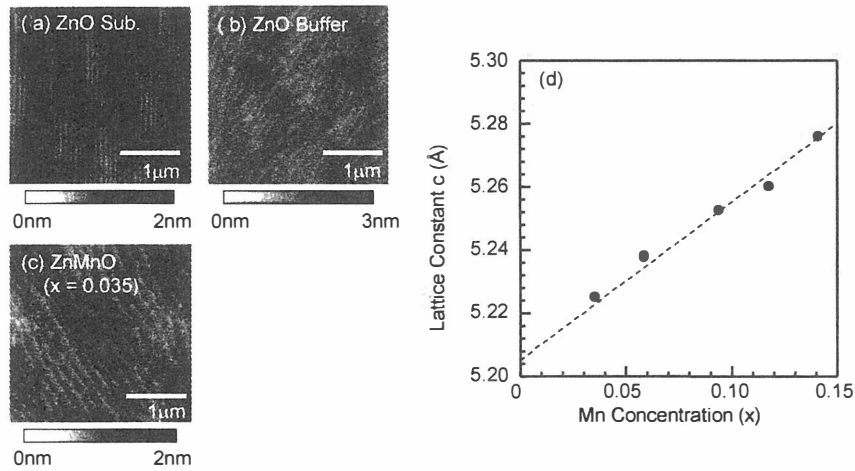


FIG 3 AFM images of the surfaces for (a) ZnO substrate, (b) ZnO buffer and (b) $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ layers ($x=0.035$). (c) Mn concentration dependence of lattice constant along c -axis.

キャリア輸送特性に希薄磁性半導体 ZnMnO 障壁層がおよぼす磁気的影響を評価するため、まず $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜の磁化挙動について評価した。FIG. 4に1.85 Kにおける $x=0.14$ の Mn 濃度の $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜の磁化曲線を示す。Mn イオン1個あたりの飽和磁気モーメントは $1.35\mu_B$ と、 Mn^{2+} イオンの飽和磁気モーメントの理論値 $5\mu_B$ より小さかった。この飽和磁気モーメントは Mn 濃度の増加に伴って低下した。Mn イオンがランダムに Zn サイトに置換していると仮定し、最近接 Mn イオン間の反強磁性相互作用を考慮して理論飽和磁化値を計算すると理論飽和磁化値は $1.58\mu_B$ と算出され⁴、実験値とほぼ同等の値であることがわかった。また、Mn 濃度の増加に伴う磁気モーメントの減少の傾向も説明できた。さらに、下記の式と飽和磁化モーメント $M_{S,\text{exp}}$ に実験値を用いて計算した常磁性体の理論磁化挙動(実線)を実験結果と比較した。

$$M_S = M_{S,\text{exp}} B_S \left(\frac{g\mu_B JH}{k_B T} \right) \quad (1)$$

$$B_S = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (2)$$

B_S はブリルアン関数、 g ($=2$) は Lande の g 因子、 J ($=5/2$) は全角運動量子数、 μ_B はボーア磁子、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。計算値(実線)と実験値は良い一致を示している。従って、 n 型 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜中の Mn イオンは少なくとも 1.85 K 以上では孤立イオンとして振る舞い、試料は常磁性の磁化挙動を示すものの最近接 Mn イオン間では超交換相互作用による反強磁性相互作用が働いていると言うことが強く示唆される。この結果は、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜の磁気特性からも XRD 及び EXAFS 解析から得られた Mn イオンがランダムに Zn サイトに置換していると言う結果を支持している。

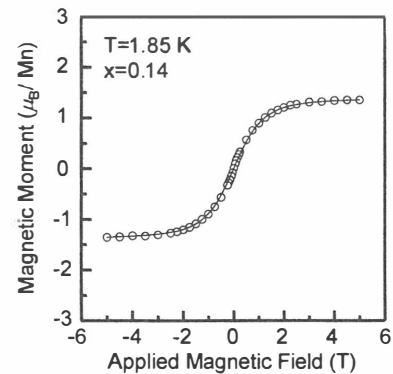


FIG. 4 Magnetization behavior of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x=0.14$) at 1.85 K. Solid line represent modified Brillouin function.

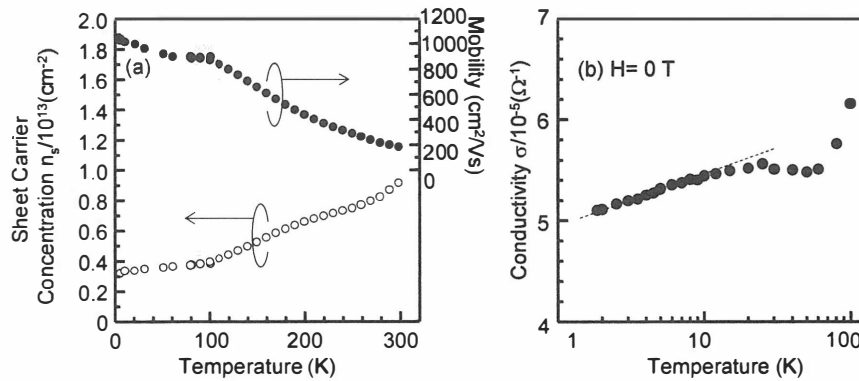


FIG.5 (a) Electron mobility (closed circles) and sheet carrier concentration (open circles) as function of temperature. (b) Temperature dependence of the zero-field conductance.

次に $\text{Zn}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}/\text{ZnO}$ 変調ドープ型ヘテロ構造の低温下のキャリア輸送特性を評価した。FIG. 5 (a), (b) にホール効果測定(印加磁場: 0.5 T)を行った結果を示す。通常、 ZnO 単結晶薄膜の電子移動度は100 K 以下でイオン化不純物散乱によって急激に低下する。しかしながら、 $\text{Zn}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}/\text{ZnO}$ 変調ドープ型ヘテロ構造の電子移動度は、温度の低下に伴って増加し、10 K で $1020 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する。シートキャリア濃度は温度が低下するにつれて減少しているものの、その減少幅は非常に小さく金属的な挙動を示している。そのシートキャリア濃度は、10 K で $3.21 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ である。以上の結果から、 ZnO 基板上に作製した $\text{Zn}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}/\text{ZnO}$ ヘテロ構造においてもサファイア基板上に作製したヘテロ構造と同様に ZnMnO/ZnO ヘテロ界面に擬二次元電子層が形成している事が明らかになった。さらに、100 K 以下の伝導率の変化に注目した。その結果をFIG. 5 (c)に示す。伝導率は10 K 以下で温度の対数に比例して減少している。従って、低温下ではキャリア間の量子干渉による弱局在が生じている事が考えられる。

高磁場下のキャリア輸送特性について評価した。まず、磁場を試料面の垂直方向に印加して縦磁気抵抗 ρ_{xx} の測定を行った。FIG. 6に3.24 Kにおける縦磁気抵抗 ρ_{xx} を示す。磁気抵抗 ρ_{xx} は0.80 T までほとんど変化していないが、1.00 T 以上で正の磁気抵抗を示している。また、5.91, 6.90, 8.35 T 近傍で徐々に振幅が大きくなる磁気抵抗の振動(矢印)が存在する。これらの振動は磁場の逆数に対して同じ間隔(0.025 T^{-1})を有しており、この振動がシュブニコフドハー

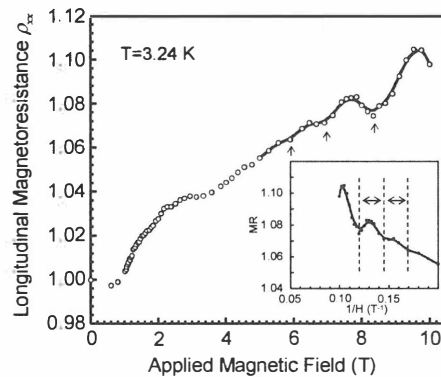


FIG. 6 Longitudinal magnetoresistance (MR) as function of applied magnetic field. Arrows represent magnetic fields having a minimum MR value. Inset: MR as function of inverse of magnetic field.

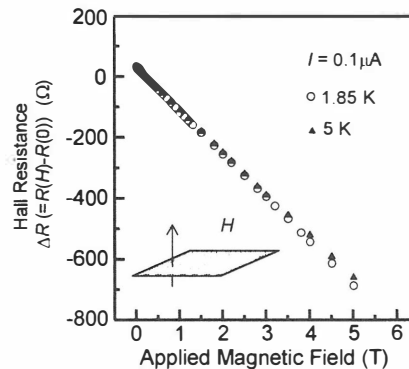


FIG. 7 Applied magnetic field dependence of the Hall resistance at 1.85 K and 5 K.

ス振動に起因していると考えている。また、振動の谷の間隔からシートキャリア濃度が $1.95 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ と算出され、ホール効果測定から得られた値($3.21 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)より少し小さい値を示した。これは、二次元閉じ込め効果が十分ではなく、三次元方向に伝導する電子が存在する事が影響していると考えられる。

さらに、ホール抵抗の磁場依存性を評価した。FIG. 7に1.85, 5 Kのホール抵抗の磁場依存性を示す。5 T以下の磁場では1.85 Kでも量子ホール効果の存在を示唆するプラトーを観測することはできなかった。量子効果を観測できる試料を作製するためには、試料の高純度化や閉じ込め効果を増加するためのバンド構造を最適化すること(より大きなバンドオフセットを確保する)が必要であると考えられる。さらに、ZnOをベースとした希薄磁性半導体薄膜では、異常ホール効果を示す報告がいくつかあるが、本試料では確認できなかった。

ρ_{xx} にはローレンツ力による正の磁気抵抗、量子効果(シュブニコフドハース振動、弱局在)による磁気抵抗が含まれる。キャリア輸送特性に希薄磁性半導体 ZnMnO 障壁層がおよぼす磁気的影響を評価するためにはこれらの効果を磁気抵抗から排除する必要がある。そこで、試料面及び電流に対して平行に磁場を印加して面内磁気抵抗の測定を行った。FIG. 8に1.85, 5, 10, 100 Kの面内磁気抵抗を示す。1.85 Kと5 Kにおいて0 Tから約5 Tまで正の磁気抵抗を示している。印加磁場1 T以下の領域では、FIG. 6の磁気抵抗と異なり、正の磁気抵抗を表している。FIG. 6に示した ρ_{xx} で表す磁気抵抗が小さい理由は、弱局在効果による負の磁気抵抗が大きく寄与しているためと考えられる。さらに測定温度を増加させると正の磁気抵抗の増加率は減少し、100 Kでは磁気抵抗はほとんど消失する。また、1.85 Kから100 Kまでの磁気抵抗はブリルアン関数(式(2)、FIG. 8中には点線で示している)の振る舞いと良く一致する。磁気抵抗 MR と印加磁場 H の間には、次式(3)のような関係式が成立する。

$$MR(H) \propto Bs(H) \quad (3)$$

ZnMnO 薄膜の磁化挙動は少なくとも1.85 K以上では常磁性体の磁化挙動を示すことから、キャリア輸送に $\text{Zn}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}$ 障壁層の *s-d* 交換相互作用が影響していることが考えられる。筆者らは、スピン分裂による電子間相互作用を考慮した磁気抵抗の解析を行った結果、ZnMnO/ZnO ヘテロ界面において ZnMnO 障壁層のスピン分裂によって ZnO 伝導層中のアップスピンとダウンスピンの各波動関数のしみだし確率に変化し、ZnO 層中にスピン分裂が生じている事に起因している事を明らかにした⁷。これは $\text{Zn}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}$ 障壁層のスピン分裂によって生じる ZnO 伝導層の磁気伝導現象を実験的に確かめた最初の報告である。

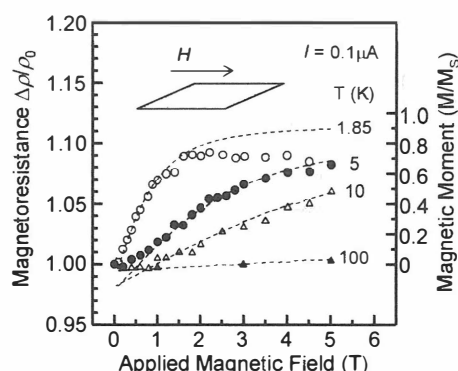


FIG. 8 The in-plane MR measured at 1.85 K (open circles), 5 K (closed circles), 10 K (open triangles), and 100 K (closed circles). The broken lines represent a Brillouin function.

4. まとめと今後の展望

ZnO 単結晶基板上に $\text{Zn}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}/\text{ZnO}$ 変調ドーブ型ヘテロ構造の作製について検討した。粒界がない原子レベルで平坦な表面及び界面の形成に成功した。また、その試料中にドーピングされた Mn イオンがランダムに Zn サイトに置換していることが、XRD および EXAFS 解析から明らかになった。また、磁化測定の結果から、 n 型 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜中の Mn イオンは少なくとも 1.85 K 以上では孤立イオンとして振る舞い、試料は常磁性の磁化挙動を示すものの最近接 Mn イオン間では超交換相互作用による反強磁性相互作用が働いていることも明らかになった。この超交換相互作用によって減少する磁化値を最近接 Mn イオンがランダムに配置されていると仮定して計算すると実験値と良い位置を示した。このように磁化特性からも Mn イオンがランダムに Zn サイトに置換していることが明らかになり、XRD および EXAFS 解析の結果を支持している。

低温キャリア輸送特性を評価した結果、 ZnMnO/ZnO ヘテロ構造の電子移動度は 10 K で $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超え、界面に擬二次元電子層が形成している事がわかった。さらに、10 K 以下では弱局在や ZnMnO 障壁層の s - d 交換相互作用によるスピン分裂が ZnO 層のキャリア輸送に影響を与えていることが明らかになった。

近年、ZnO の品質は飛躍的に向上し、ZnO p-i-n 接合を用いた室温における電流注入発光や $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ を障壁層として用いたヘテロ構造の移動度は $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超えており、スピンの性質を付加した電子または光デバイスへの応用を目指した研究の発展が期待される。

謝辞

X 線吸収端微細構造(XAFS)測定及び広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)の測定および解析は、名古屋大学工学研究科 大学院生小田泰史氏、竹田美和教授、エコトピア科学研究所 田淵雅夫准教授、強磁場下の縦磁気抵抗測定の実験は、大阪府立産業技術研究所 筧 芳治博士、佐藤和郎博士にご協力頂きました。ここに感謝致します。

本研究の一部は、日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究 B No. 21360153、特別研究員奨励研究に No. 20-5643 の補助によって遂行されました。

参考文献

- 1) H. C. Koo, J. H. Kwon, J. Eom, J. Chang, S. H. Han, and M. Johnson, Science 325, 1515 (2009).
- 2) T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Science 287, 1019 (2000).
- 3) T. Eda, N. Fujimura, and T. Ito, J. Appl. Phys. 93, 7673(2003).
- 4) K. Masuko, A. Ashida, T. Yoshimura, N. Fujimura, J. Appl. Phys., 103, 043714 (2008).
- 5) K. Masuko, A. Ashida, T. Yoshimura and N. Fujimura, J. Vac. Sci. Technol. B, 27, 1760 (2009).
- 6) Y. Oda, K. Masuko, M. Tabuchi, N. Fujimura, and Y. Takeda, Extended Abstracts of the 54th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics, Aoyama Gakuin University, 2007, No. 2, p. 1027.
- 7) K. Masuko, A. Ashida, T. Yoshimura and N. Fujimura, Phys. Rev. B 80, 125313 (2009).

CaGa₂S₄ 中の Mn²⁺ 及び Eu²⁺ の置換サイトの ESR 測定による考察

日本大学文理学部 生内俊光、日高千晴、滝沢武男

東京理科大学 野村重孝

Nihon University, Toshimitsu OBONAI, Chiharu HIDAKA, Takeo TAKIZAWA

Tokyo University of Science, Shigetaka NOMURA

Abstract The red emission caused by Mn²⁺ doped in CaGa₂S₄ is enhanced by co-doping with a REE. To clarify its mechanism, the substitution site of Mn²⁺ in CaGa₂S₄ is investigated through ESR measurements. ESR spectra of Eu²⁺ doped sample are also measured in order to study the symmetry of the Ca site. Comparing D-tensors observed at Mn measurements with those of Eu ones, it is considered that the Mn ion is likely to enter the Ca site.

1. 研究目的

CaGa₂S₄、及び SrGa₂S₄ は、希土類元素添加により可視領域に様々な発光を示す蛍光体である。なかでも、Eu²⁺ と Ce³⁺ を添加すると、それぞれ、緑色、青色に強い発光が得られ、これらを蛍光材料に応用するための研究がなされている[1,2]。蛍光材料として有用となる特性のひとつに、同一母体での三原色の実現があげられるが、この化合物においては、このうち唯一赤色だけが得られていない。そのため我々は、多くの化合物中で発光が知られ、KMgF₃ 等で赤色発光が観測されている[3]Mn に着目し、(Ca, Sr)Ga₂S₄:Mn²⁺ の発光を調査した。その結果、両化合物において 700nm にピークをもつブロードな赤色発光を得たが、強度は、Eu、Ce と比較して弱いものであった。しかし、Mn²⁺ と共に希土類元素(REE)を添加することで、この発光を約 10 倍以上増感させることができた[4,5]。この増感効果のメカニズムとして、我々は、REE³⁺ の 5d 準位と Mn²⁺ の 3d 準位の混成を予想した。これを確かめるために、相対論 DV-X α 法による計算を行ったが確証を得るためには Mn²⁺ の置換サイトの決定が必要であった。本研究では、まず、この増感効果の予想されるメカニズムについて述べ、次に、そのメカニズムの確証を得るために、Mn²⁺ の置換サイトを、ESR 測定の結果から考察する。比較のために、CaGa₂S₄ 中で Ca サイトを置換していると考えられている[6]Eu²⁺ を添加した試料の ESR の結果についてもあわせて報告する。

2. REE による Mn²⁺ 赤色発光の増感と予想されるメカニズム

Fig.1 に REE による Mn 赤色発光の増倍率を示す。増倍率は、La 共添加で最も大きく、濃度を最適化すると約 20 倍の増感が得られた。Fig.2 には、A.Bessiere らにより報告され

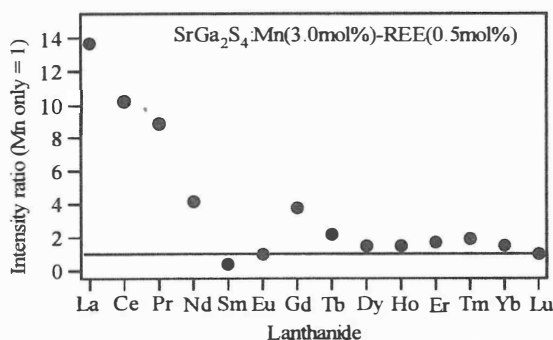


Fig. 1: Enhancement factors of the Mn red emission.

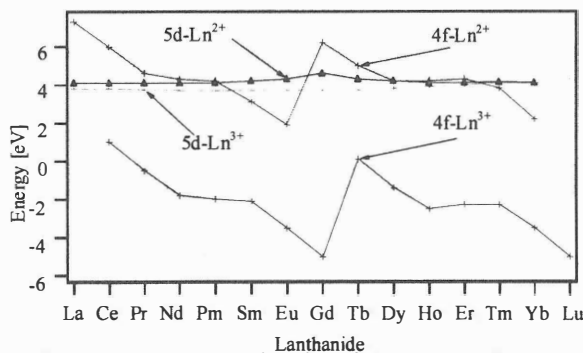


Fig. 2: The energy levels of REEs in CaGa₂S₄ reported by A.Bessiere et al [7].

た CaGa_2S_4 中の REE のエネルギー準位を示す。この図から、赤色発光の増感が 2 価の REE の 4f 準位と同じ傾向を持っていることに気づく。よって、以下のような増感効果のメカニズムを予想した。La 共添加の場合、1) La^{3+} が価電子帯から $5d\text{-La}^{2+}$ に電子が励起される(電荷移動状態)。2) La^{2+} の 5d と Mn^{2+} の 3d との準位の相互作用により、電子が $3d\text{-Mn}^{2+}$ に移動する。3) そして Mn^{2+} の基底準位でホールと再結合し、赤色発光が増感される。REE による増感効果の変化は次のように説明できる。価電子帯から励起された電子は REE の 5d あるいは 4f 準位に存在する確率があるが、La の場合、4f 準位が、5d 準位よりも高い位置にあるため、励起された電子は 5d 準位に存在する確率が高い。しかし、4f 準位の位置が下がり 5d に近くなると、4f 準位に電子が励起される確率が高くなる。従って Mn の 3d 準位と相互作用をしにくくなり、増感効果が減少する。

3. 相対論 DV- $X\alpha$ 法による電子状態計算

我々は、上述したメカニズムの確証を得るために、相対論 DV- $X\alpha$ 法による電子状態計算を行った。ここでの計算は、Mn の置換サイトが不明なため、La を Sr サイトに固定し、Mn は Sr サイトと Ga サイトの 2 パターンのクラスターモデルを用いた。その結果、予想した 5d-La と 3d-Mn の直接の混成はみられないが、Mn の 4s4p 準位を経由しての間接的な結びつきがみられた。さらに、この混成は、Mn を Sr 置換にしたモデルのほうがより強いものであった[8]。

4. ESR 測定による Mn^{2+} 置換サイトの調査

相対論 DV- $X\alpha$ 法による計算によって、La、Mn 間の間接的なつながりが示唆されたが、これは、置換サイトを仮定したモデルである。これを決定するために、我々は、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Mn}^{2+}$ の単結晶を用いて ESR 測定を行った。 Mn^{2+} の ESR スペクトルは、電子スピ

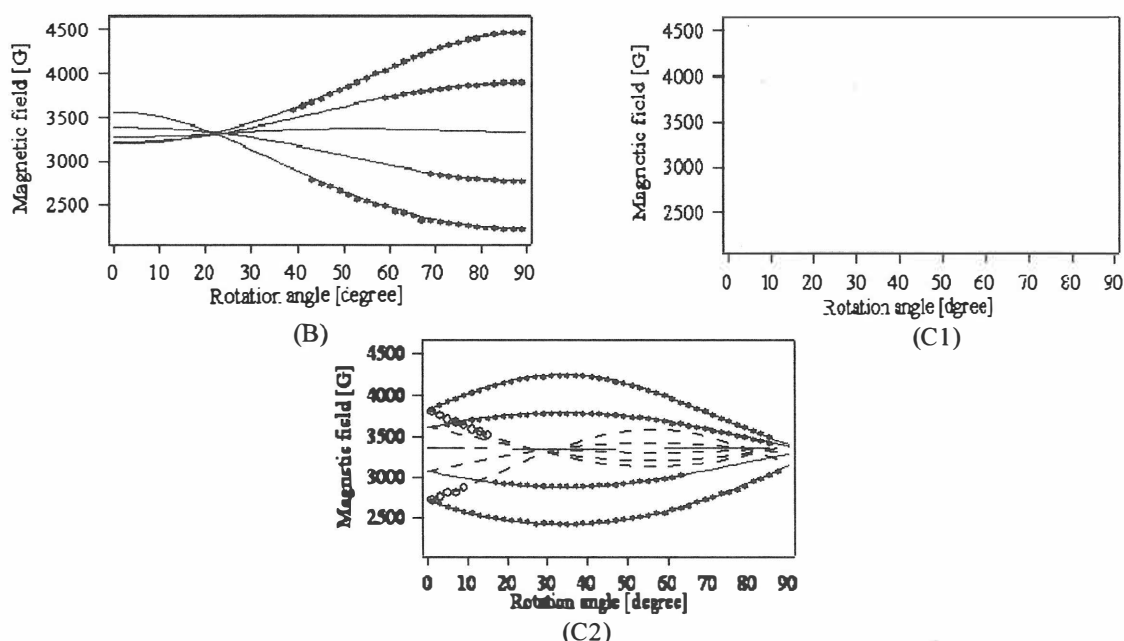


Fig.3: The angular dependences of the FS in the Mn^{2+} ESR spectra. The symbols B, C-1, and C-2 designate the set of signals originating from Mn^{2+} at different three sites.

ン($S=5/2$)、核スピン($I=5/2$)のため、5つの微細構造(FS)が、6本の超微細構造(HFS)を伴って観測される。 Mn^{2+} イオンの置換サイトは、 Ca^{2+} サイトと Ga^{3+} サイトが考えられ、それぞれSと8配位、4配位の構造で対称性が異なる。また、Ca、Gaサイトは、非等価なサイトがそれぞれ、3及び、2個存在する。このようなサイトの違いがESR測定によって区別されると予想される。次に結果を示す。観測されたESRスペクトルのFSの角度依存性は、スピンハミルトニアン(SH)の計算によってFig.3に示したように3つのサイトからの信号に分離することができた。Fig.3の各グラフの下に、それぞれのサイトをあらわす記号を付けた。これは、Dテンソルの主軸方向をあらわしている。各サイトのSHのパラメーターをTable1に示す。パラメーターのgは等方的とした。Dは、1軸性、Eは2軸性の結晶場を現わすパラメーターで、主軸方向は、Dテンソルの主軸方向である。また、AはHFS定数である。Dテンソルによる置換サイトの考察は、後述する Eu^{2+} の結果と比較し考察する。ここでは、HFS定数について考察する。

Mn^{2+} のHFS定数と、結合の共有性とは、直線的な関係があることが知られている[9]。この関係から、観測された3つのサイトは、どれも約13%程度の共有性であることがわかる。また、あるイオンAとBの間の結合の共有性は以下のように計算される。

$$C = 1 - 0.16(X_A - X_B) - 0.035(X_A - X_B)^2 \quad (1)$$

ここで、 X_A 、 X_B はそれぞれのイオンの電気陰性度である。クラスターの場合の共有性は、配位数nで割って、 C/n である。 Mn とSの場合は、8配位(Caサイト)とすると9.8%、4配位(Gaサイト)とすると19.6%である。よって、8配位(Caサイト)とした方がこの関係に合う。

Table1: SH parameters of three sites observed Mn and Eu measurements. g are isotropic. D, E and A are in $10^4 cm^{-1}$.

site	Mn				Eu	
	B	C1	C2	A	C1	C2
g	2.01412	2.02054	2.01758	2.0	2.0	2.0
D	268	287	214	580	720	500
E	-58.5	36.0	-35.0	-140	80	-160
主軸方向	b	c	$c \rightarrow b \pm 34^\circ$	a	c	$c \rightarrow b \pm 34^\circ$
A	76.6	76.0	76.5	-	-	-

5. $CaGa_2S_4:Eu^{2+}$ のESR測定

前述したように、 Eu^{2+} はCaサイトを置換していることと考えられている。よって、この測定において、Caサイトの情報が得られると予想される。以下に結果を示す。

Mn同様、FSの角度依存性をSHの計算により、シグナルの分離を行った(Fig.4)。それぞれのサイトは、Dテンソルの主軸方向を表す名前を付け、SHパラメーターはTable1に示す。Euにおいても、Mn同様、3つのサイトが観測された。このシグナルは、Caサイトの3つの非等価なサイトに置換した Eu^{2+} のシグナルであると考えられる。Mnの測定と比較するとc軸方向と $c \rightarrow b \pm 34^\circ$ 方向に主軸を持つDテンソル(C1とC2)が共通にあることが分かる。よって、Mnの測定でのC1とC2はCaサイトであると考えられる。しかし、Mnの測定で観測されたb軸に主軸があるシグナルは観測されず、a軸に主軸があるものが観測された。このシグナルもCaサイトに入ったMnによるものだとすると、

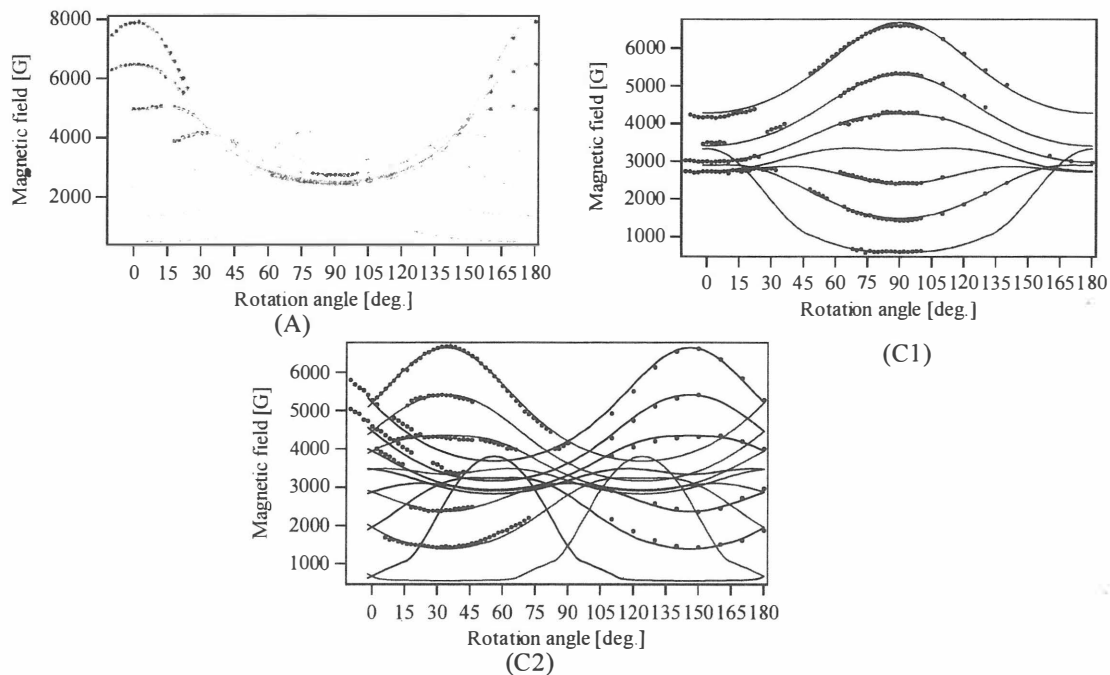


Fig.4: The angular dependences of the FS in the Eu^{2+} ESR spectra. The symbols A, C-1, and C-2 designate the set of signals originating from Eu^{2+} at different three sites.

Mn の添加によるサイトの変形が、D テンソルの主軸方向を変えたかと予想できるが、詳細は不明である。

6. まとめ

REE による Mn の赤色発光増感は、REE と Mn の d 準位の重なりが原因であると予想される。これを確かめるために、DV-X α 法による計算を行ったが、Mn の置換サイトが不明なため確証は、得られなかった。そのため、置換サイトを解明するために、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}$ の ESR 測定を行った。その結果、Mn は、3 つの異なるサイトに置換していることが分かった。 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ の ESR の結果を比較すると、Mn において観測された 3 つのサイトうち 2 つは Ca サイトだと考えられるが、b 軸に D テンソルの主軸があるサイトがどのサイトであるかは現在のところ不明である。

7. 参考文献

- [1] T.E.Peters and J.A.Baglio, J. electrochem. Soc. (1972), p. 230-236.
- [2] C.Chartier, C.Barthou, P.Benalloul and J.M.Friggerio, Journal of Luminescence, 111, (2005), p. 147-158
- [3] Stefan Küick and Irena Sokólska. J.Phys.:Condens. Matter 18 (2006), p.544-5457
- [4] Fabien Boitier, Chiharu Hidaka, Takeo Takizawa, J. Luminescence **129** (2009) 554
- [5] T. Obonai, C. Hidaka, and T Takizawa, Phys. Status Solidi A, **206** (2009) 1026-1029
- [6] S.Iida, A.Kato, M.Tanaka, H. Najafov, H. Ikuno, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003), 1815-1819
- [7] A. Bessière, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, E. Yamagishi, C. Hidaka and T. Takizawa, J. electrochem. Soc.151, (2004), H254-H260
- [8] S. Nomura, T. Takizawa, M. Kai, and S. Ando, Phys. Status Solidi C **6** (2009) 1317
- [9] E.ŠIMÁNEK and MÜLLER, J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press, (1979).Vol.31, pp. 1027-1040

カルコパイライト型半導体AgGaSe₂バルク結晶の

線膨張係数の温度依存性

Temperature dependence of liner thermal expansion of AgGaSe₂ crystals

宮崎大学 工学部 電気電子工学科

永岡 章、吉野 賢二

A. Nagaoka, K. Yoshino

Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Miyazaki

Abstract AgGaSe₂ crystals were grown by Hot-Press method at 400~700°C under 25MPa for 1 hour. We measured temperature dependent X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) of AgGaSe₂ crystal provided at 700°C. Using each lattice constants calculated by XRD, it was found that a liner thermal expansion decreased for $T < 70$ K. Due to band gap energy E_g increased for $T < 70$ K, the E_g coefficient dE_g/dT showed positive behavior. In the PL spectra, free exciton peaks showed to increase for $T < 70$ K as well as the liner thermal expansion.

1. はじめに

I-III-VI₂族化合物は、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示す。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、光学特性に優れており、非線形光学素子等でも期待されている^{2,3)}。このように材料として非常に有益な特性を持つが、Cu-III-VI₂系材料と比べてAg-III-VI₂系材料は基礎物性値の報告が少ない。本研究では、基礎物性値の一つである線膨張係数の温度依存性について評価を行った。

2. 実験方法

本研究では、ホットプレス法によりAgGaSe₂バルク結晶の成長を行った。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^{4,5)}。

サンプルを粉末にし、10~300Kの間で変化させ、X線回折(XRD)によって結晶構造と格子定数を測定し評価し、線膨張係数とバンドギャップの温度依存性を調べた。

3. 実験結果・考察

3.1 X線回折測定

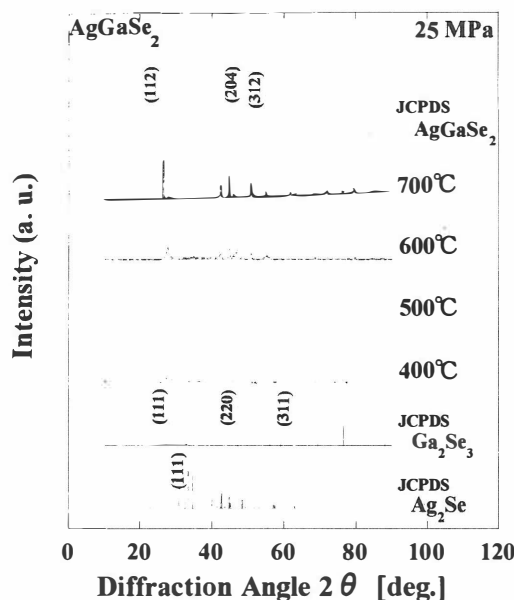


Fig. 1 XRD スペクトル

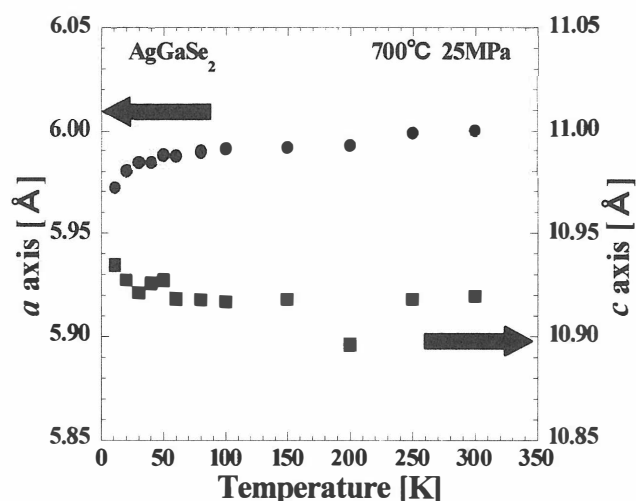


Fig. 2 格子定数の温度変化

圧力 25 MPa, 成長温度 400°C から 700°C で作製した AgGaSe_2 バルク結晶の X 線回折スペクトルを Fig. 1 に示す。参考として AgGaSe_2 ⁶⁾ と原料である Ag_2Se ⁷⁾ と Ga_2Se_3 ⁸⁾ の JCPDS も示す。面方位の異なるピークが多数観察されたことから作製した AgGaSe_2 バルク結晶は多結晶である。400°C, 500°C と成長温度が低温で作製したサンプルは、原料である Ga_2Se_3 と Ag_2Se の相が強く観察される。しかし、原料の相は成長温度が増加するにしたがって減少し、代わって AgGaSe_2 の相が強く観察されるようになった。圧力 25 MPa、成長温度 700°C では低温で見られた原料の相は観察されず AgGaSe_2 の単層が得られた。このことから圧力 25 MPa、成長温度 700°C、成長時間 1 時間という成長条件で AgGaSe_2 バルク結晶の作製に成功した。

次に単層が得られた 700°C、圧力 25 MPa で作製した AgGaSe_2 バルク結晶サンプルを用いて測定温度 10 K ~ 300 K まで変化させ XRD の温度変化測定を行い、各軸の格子定数を算出した。Fig. 2 に XRD 温度変化スペクトル、Fig. 3 に格子定数の温度変化を示す。 a 軸の格子定数は、温度上昇とともに増加し、 c 軸の格子定数は温度上昇とともに減少傾向を示した。カルコパイライト型構造は、閃亜鉛構造を二つ積み重ねた構造をしているが c 軸は a 軸の二倍にはならない。 c 軸を基準にとり c 軸と a 軸の比 c/a を 2 から引くことにより c 軸方向にどれだけ歪んでいるかという指標になる⁹⁾。これを歪み率 $\delta = 2 - c/a$ とする。歪み率は、温度上昇とともに大きくなっている。つまり、温度が高くなるにしたがって c 軸方向の歪みが大きくなっていることを示している。これが、温度上昇とともに c 軸方向が減少する傾向になる原因と考えられる。

3.2 線膨張係数

XRD の温度変化のピークより求めた格子定数の値より式(1)を用いて a 軸、 c 軸それぞれの線膨張係数を求めた。

$$\alpha_{a,c} = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dT} \quad (1) \quad \alpha_{th} = \frac{\alpha_a + 2\alpha_c}{3} \quad (2)$$

300 K 時の各軸の格子定数を基準に各温度での膨張係数を算出し、それらを用いて (2) 式から全体の膨張係数を算出した。Fig. 4 に a 軸、 c 軸の線膨張係数、Fig. 5 に全体の線膨張係数を示す。Fig. 5 の全体の線膨張係数の点線の Ref line は式(3)で求められる。

$$\alpha_{th}(T) = \sum_{i=1}^3 X_i \frac{(\theta_i/T)^2 \exp(\theta_i/T)}{[\exp(\theta_i/T) - 1]^2} \quad (3)$$

$X_1 = -1.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ $\theta_1 = 80 \text{ K}$, $X_2 = 1.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ $\theta_2 = 200 \text{ K}$, $X_3 = 0.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ $\theta_3 = 900 \text{ K}$ で与えられる。また Ref date は測定値である^{10,11)}。丸のプロットは本研究結果より算出した計算値であり、Fitting line は (8) 式を用いて計算値プロットにフィッティングし、最適な Fitting parameter X_i θ_i を求めた。 c 軸の低温側 ($T < 70 \text{ K}$) の線膨張係数に注目すると、Fig. 4 中の囲線内ではマイナスの線膨張係数値を示した。この c 軸の異方性は、Ag-III-VI₂ 系の特徴であると報告されている。

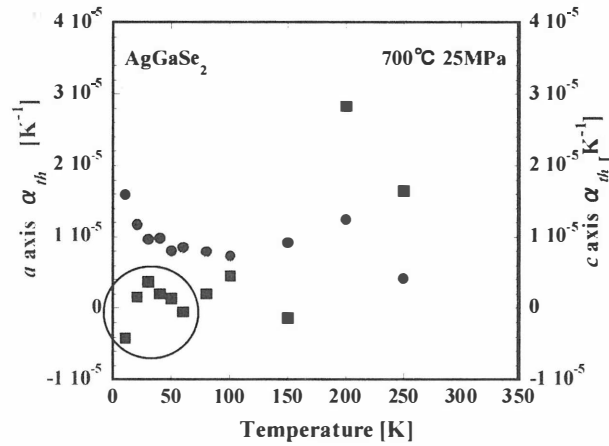


Fig. 3 各軸の線膨張係数

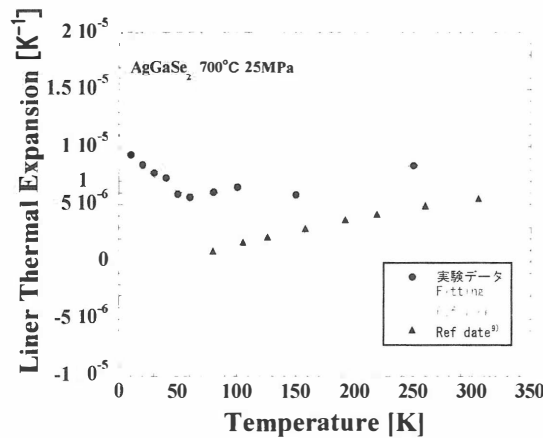


Fig. 4 結晶全体の線膨張係数

4. 結論

本研究では、粉末二元系材料 Ag_2Se 、 Ga_2Se_3 を用いて、ホットプレス法により、 AgGaSe_2 バルク結晶の作成を試みた。作製したバルク結晶は、成長温度 400°C では、表面は粗く、且つ脆いものであった。また、サンプル内部には、小さな気孔が見られた。成長温度増加とともに、サンプルの状態は変化し、成長温度 700°C のとき表面が滑らかになり、光沢が見られるようになった。また、サンプル内部に気孔は見られなかった。X線回折の結果より、面方位の異なるピークが多数観察されたことから作成したサンプルは多結晶であった。成長温度が 400°C 、 500°C の低温時では原料である Ag_2Se 、 Ga_2Se_3 の相が強く観察されたが、成長温度が増加するにしたがって観察されなくなり成長温度 700°C 、圧力 25 MPa で AgGaSe_2 の単層が得られた。

700°C 、圧力 25 MPa、成長時間 1 時間で作成したサンプルを用いて、温度を 10 K から 300 K まで変化させ XRD 温度変化測定を行った。各温度での XRD スペクトルより各軸の格子定数を算出した。 a 軸の格子定数は温度増加とともに増加したが、 c 軸の格子定数は温度増加とともに減少傾向を示した。これは、 c 軸方向の歪み率が温度上昇とともに大きくなっていることが原因だと考えられる。次に、各温度での格子定数より各軸の膨張係数を求め、そこから膨張係数 α_{th} を求めた。膨張係数は 70 K 以下では減少傾向を確認した。これは、70 K 以下では、 c 軸の膨張係数がマイナスの値を持つため、全体の膨張係数が減少したと考えられる。

引用文献

- 1) M. A. Contreras et al, Prog. Photovolt. Res. Appl. **13** (2005) 209.
- 2) R. S. Feigelson, R. K. Route, Opti. Eng. **26** (1987) 113.
- 3) H. Matsushima, O. Shino, S. Endo and T. Irie, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 5556.
- 4) H. Komaki, K. Yoshino, S. Seto, M. Yoneta, Y. Akaki and T. Ikari, J. Crystal Growth **236** (2002) 253.
- 5) K. Yoshino, H. Komaki, T. Kakeno, Y. Akaki and T. Ikari, J. Phys. and Chem. Sol. **64** (2003) 1839.
- 6) JCPDS No. 311240 (AgGaSe_2)
- 7) JCPDS No. 50724 (Ag_2Se)
- 8) JCPDS No. 241041 (Ga_2Se_3)
- 9) 山本信行、新しい機能性半導体をめざして p.42(アイピーシー出版部 1998).
- 10) S. Ozaki, M. Sasaki and S. Adachi, Phys. Stat. Sol. (a) **203** (2006) 2648.
- 11) N. S. Orlova and I. V. Bodnar, Inorg. Mater. **23** (1987) 680.

第一原理計算によるIII-V 族半導体の窒素ドーピングにおける バンド構造の解析

First-principles study of band-gap reduction of III-V semiconductors by N dopings

横河電機半導体開発センター¹, 千葉大理学部²

○石川 真人¹, 中山 隆史²

○M.Ishikawa¹, T.Nakayama²

Semiconductor Headquarters, Yokogawa Electric Corp¹

, Department of Physics, Chiba Univ²

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

Abstract Nitrogen doping often induces the band-gap reduction for III-V semiconductors. To understand its origin, the chemical trend of reduction is studied by the first-principles calculation with comparing the cases of various III-V compounds. We found that III-V semiconductors are categorized into two groups; the large band-gap reduction occurs for InP and GaAs, while there is little reduction and appears a deep level of nitrogen in the band gap for AlAs, AlP, and GaP. It is shown that such difference reflects the order of energy positions of III-atom s-orbital state and nitrogen 3s-orbital state.

1. 背景・目的

III-V 族半導体に窒素をドーピング(以下、Nドーピング)するとバンド構造はリダクション(縮む)を起こすことが実験的・理論的に知られている。[1-4] しかし、リダクション状態のメカニズムについては一部の構成元素のみで研究がなされており、バンドを形成する窒素原子(以下、N原子)とV族原子のエネルギー準位との相関をIII-V族全体で見た解析はなされていない。そこで我々は数値計算を用いて理論的にNドーピングによるバンド構造のリダクションの解析を行った。

2. 方法

数値計算は密度汎関数法に基づいた第1原理計算を使用した。用いた結晶のモデルはIII族原子を 32 個、V族原子 32 個の計 64 個から構成される ジンクブレンド構造のバルクのV族サイトに 窒素を1原子置換してドーピングの状態とした(Fig. 1)。数値計算の結果からバンド構造、 Γ 点における電子状態の考察を行う。[5,6]

計算したIII-V族結晶はGaAs, GaP, GaSb, AlP, AlAs, AlSb, InAs, InP, InSbの9種類の組み合わせを用いて結晶の構成原子の違いによるバンド構造の比較を行う。さらにNドーピングの濃度を変更させた場合のバンド構造の変化についても解析を行う。

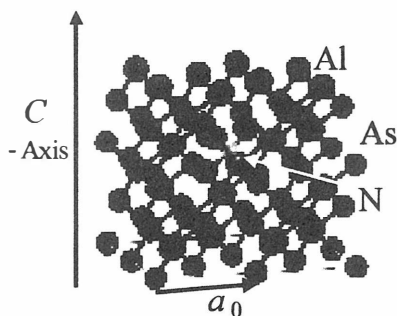


Fig. 1. Schematic cubic unit cell system adopted in the present calculation, in the case of N doped AlAs. This unit has 32 Al, 31 As, and 1 N atoms. The atoms on the boundary are fixed at the AlAs bulk positions, while positions of other atoms are optimized. Doped N atom is located at the center.

3. 結果

9種類の結晶で窒素をドーピングしたバンド構造では全ての系でリダクションが確認できた。このリダクションの形式は2種類に分類できる。

Fig. 2はInPのバルク(a)とドーピング(b)でのバンド構造の比較である。価電子帯ではドーピングによる影響は見られないが、伝導帯のバンドが下がり、バンドギャップのリダクションが確認できる次にバンド構造の Γ 点における波動関数の解析をFig4で行った。(a)は価電子帯最上端のバンドであり、Pのp軌道を示している。(b)は伝導帯下端(Fig2(b)-b)であり、中央のN原子とその周りのIn原子に電荷が集中していることが分かる。またその1つ上のバンド(Fig2(b)-c)でも同様な傾向を示す。この理由として構成する III 族原子のs軌道とN原子の3s 軌道の準位が近いため、伝導帯の下部全体が低下する構造を示す。

次に AlAs のバンド構造の結果をFig. 3 に示す。(b)のドーピング状態での伝導帯のバンドでは、伝導帯最下端のバンド(図中b)の降下を確認出来が、それ以上のバンドではバルクの(a)と比べて変化は見られない。Fig5の波動関数の結果で、伝導帯下端のバンドbでは電荷はN原子のみに局在していることが分かる。それに対し、1つ上のバンドcではAlとAs原子のみで形成される通常の伝導帯の軌道を示す。これは III 族原子のs軌道の準位がN原子の3s 軌道より高い位置にいるため、伝導帯下端では、N原子の準位に局在したバンド構造を示すと考えられる。

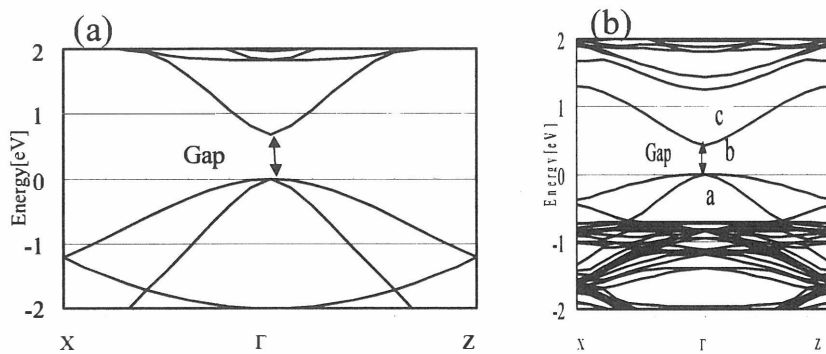


Fig. 2. Calculated band structures of (a) bulk InP and (b) N-doped InP. The bands below 0.0 eV are valence bands. For comparison, doubled unit cell is adopted in (a).

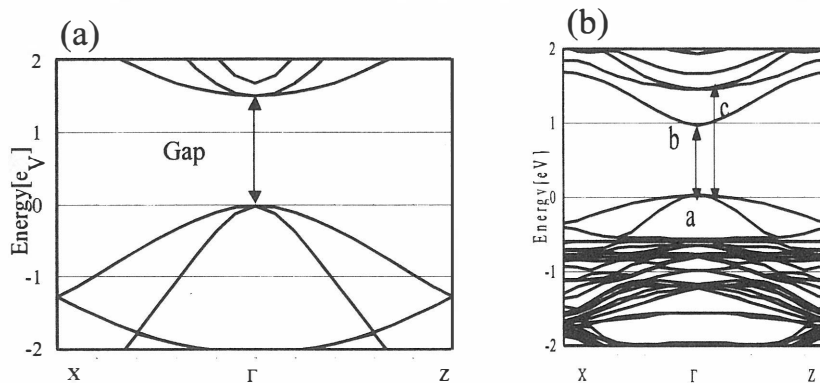


Fig. 3. Calculated band structures of (a) bulk AlAs and (b) N-doped AlAs. The bands below 0.0 eV are valence bands. Due to the adoption of doubled unit cell, the lowest conduction band in (a) corresponds to the state at X point in the bulk fcc

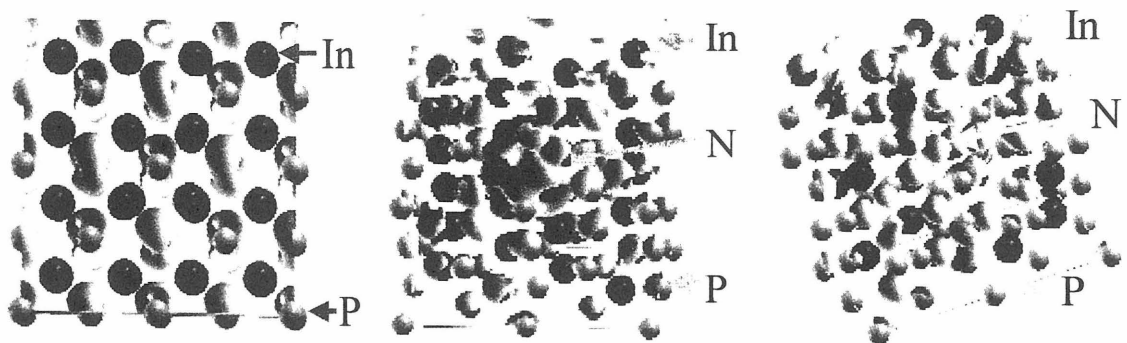


Fig.4. Calculated wavefunctions of Γ -point states of N-doped InP, (a) a, (b) b, and (c) c states shown in Fig. 2(b). a is a valence-band state of InP, while b and c are hybridized conduction-band states between N and In.

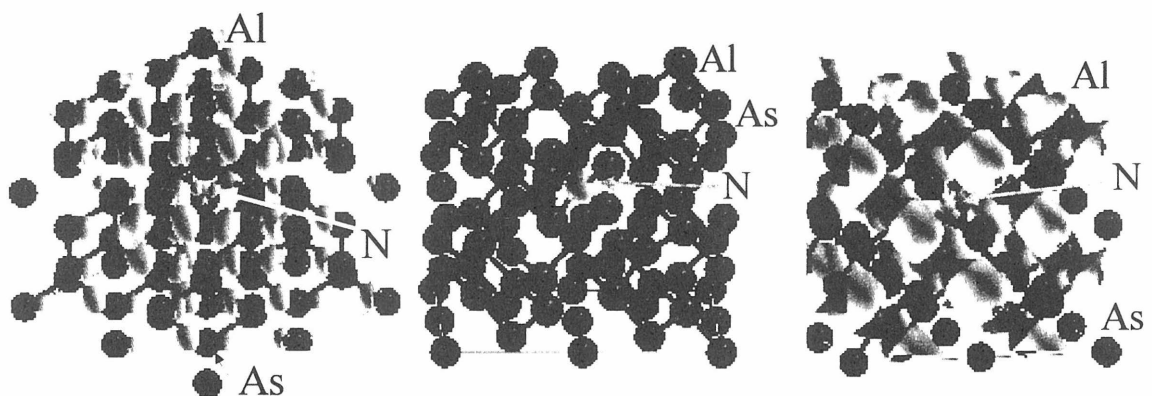


Fig.5. Calculated wavefunctions of Γ -point states of N-doped AlAs, (a) a, (b) b, and (c) c states shown in Fig. 3(b). a is a valence-band state of AlAs, c is a conduction-band state of AlAs, while b is a localise N-2s orbital state.

構成原子によるバンド構造の比較を行った。InPのように伝導帯バンドが下がる構造はGaAs, InAs, InSb, GaSbで確認出来る。これらは全てDirect band Gapである。これらはNの3s軌道がIII族原子で形成される伝導帯のバンドに近く存在するためである(Fig.6(a))。これに対し、AlAs, AlP, AlSb, GaPのindirect band gapの系では伝導帯のバンドはN原子の3s軌道よりも高い位置に存在するため、伝導帯の下端のバンドではN原子に強く局在し Deep Level を形成する(Fig.6(b))。

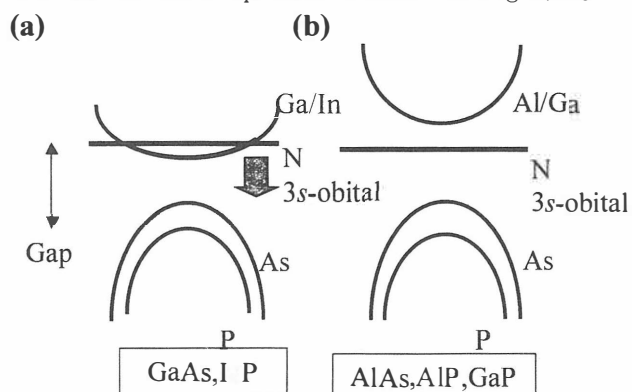


Fig.6. Schematic views of two characteristic band-gap reductions in N-doped III-V compounds. (a) case of conduction-band lowering and (b) case of N-originated deep level production.

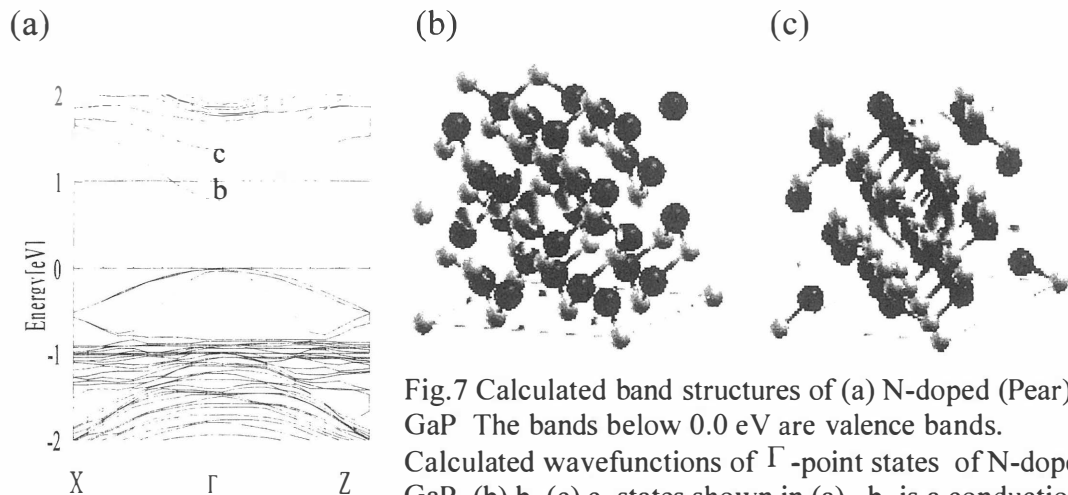


Fig.7 Calculated band structures of (a) N-doped (Pear) GaP. The bands below 0.0 eV are valence bands. Calculated wavefunctions of Γ -point states of N-doped GaP, (b) b, (c) c, states shown in (a). b is a conduction-band state of GaP, while c is a anti-bonding N-atoms state.

N のドーピング量の変化によるバンド構造の解析として indirect band gap の GaP で N 原子を2個ドーピングした系 (ペア型) でのバンド構造を Fig.7 に示す。伝導帯下端の2つのバンドが N 原子により形成されており、さらに Γ 点における伝導帯下端の波動関数の解析では最下端が N 原子同士の結合、その1つ上のバンドでは非結合状態を示している。これから N ドーピング量が増すにつれて準位が幅をもち、その結果リダクションが大きくなる傾向を示す。この結果は光学吸収による実験結果[7]と同じ傾向を示す。

4. まとめ

数値計算 (第1原理計算) を用いて N ドーピングによるバンド構造のリダクションの解析を行った。その結果、III-V 族の Direct band gap の系ではリダクションは構成する III 族原子の s 軌道と N 原子の 3s 軌道の準位が近いいため、伝導帯の低下を起こす。一方、AlAs のような Indirect band gap の系では III 族原子の s 軌道の準位が N の 3s 軌道より高い位置にいるため、伝導帯下端では、N 原子の準位に局在したバンド構造を示す。Indirect band gap の GaP でドーピング量を変更させたバンド構造においては伝導帯下端で N の準位に幅が見られる。これは光学吸収に実験結果と同じ傾向を示すことが分かった。

References

- [1] L. Bellaiche, S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 54 (1996) 17568.
- [2] L. Bellaiche, S.-H. Wei, A. Zunger, Appl. Phys. Lett. 70(26), 30 (1997) 3558.
- [3] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Auger III, E.E. Haller, J.F. Geisz, et al, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 1221.
- [4] P.H. Jefferson, T.D. Veal, L.F.J. Piper, B.R. Bennett, C.F. McConville, B.N. Murdin, L. Buckle, G.W. Smith, T. Ashley, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 111921.
- [5] M. Ishikawa, T. Nakayama, Phys. Status Solidi (c) 1 (2004) 823.
- [6] M. Ishikawa, T. Nakayama, Microelectronics Journal 40 (2009) 824.
- [7] H. Yaguchi, S. Miyoshi, G. Biwa, M. Kibune, K. Onabe, Y. Shiraki, R. Ito, J. Crystal Growth 189/190 (1998) 496.

ゾル-ゲル・硫化法を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の硫化温度依存性

Dependence on annealing temperature of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared
by sol-gel sulfurizing method

前田 和也、田中 久仁彦、福井 雄貴、打木 久雄
(長岡技術科学大学)

Kazuya Maeda, Kunihiko Tanaka, Yuki Fukui and Hisao Uchiki
Nagaoka University of Technology

Abstract

CZTS thin films were fabricated by sulfurization from the precursors prepared by sol-gel method. Precursors were sulfurized in the atmosphere of $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{S}(5\%)$ gaseous mixture for 10 min with different temperatures from 500°C to 600°C after the samples were preheated at 250°C for 10 min. XRD studies showed all sulfurized samples had the CZTS structure. With increasing sulfurization temperature, the chemical composition ratio of sulfur/metal which was obtained by EPMA was increased and the grain size of CZTS thin films was increased. For $(\alpha h\nu)^2$ plot, all CZTS films had a band gap of ~ 1.5 eV.

1. 研究背景

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (以下 CZTS) 薄膜は、バンドギャップが約 1.5 eV 前後と単接合型太陽電池の理想値に近く、光吸収係数も 10^4 cm^{-1} 台の大きさを示す。次世代薄膜太陽電池として期待されている $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (CIGS) 系薄膜と比較して、CZTS 薄膜は希少元素の Ga、In、有毒性元素の Se を含有せず、資源上の制約が少ない、地球環境に優しいという利点を持っている。

我々は CZTS 薄膜太陽電池の更なる低コスト化、製造プロセスの簡略化を目指し、ゾル-ゲル・硫化法を用いた非真空下での CZTS 薄膜太陽電池作製に関する研究を行っている[1-3]。前回、福井らが CdS 界面層に関する最適化の報告を行った[3]。その結果、CdS を 23 min 堆積させた CZTS 薄膜太陽電池において短絡電流 $I_{sc} = 8.66 \text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧 $V_{oc} = 546 \text{ mV}$ 、曲線因子 $FF = 0.40$ 、変換効率 $\eta = 1.89\%$ を得た。CdS の最適化によって変換効率は増加したが、未だ太陽電池として十分な値とは云えない。その原因として CZTS 結晶粒が小さいことが考えられる。そこで今回は CZTS の結晶性向上を目的とし、CZTS の硫化温度依存性について調査した。

2. 実験方法

ソーダライムガラス (SLG) 基板の上にゾルゲル溶液をスピンコート法により塗布し、プリカーサを作製した。我々は CZTS 薄膜太陽電池を作製する場合、基板に Mo/SLG を用いる。吸収層用の濃い溶液による Mo の劣化を防ぐため、ゾルゲル溶液には Mo の劣化防止層用と吸収層用の 2 種類を用いる[3]。今回、基板は SLG を使用しているが、素子化する場合と条件を一致させるため、ゾルゲル溶液は Mo/SLG 基板の場合と

同様に2種類を用いた。劣化防止層用のゾルゲル溶液は酢酸アンモニウムと水を安定剤として、2-メトキシエタノール(2-metho)中に酢酸銅、酢酸亜鉛、塩化錫を金属モル比 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.87$ 、 $\text{Zn}/\text{Sn}=1.15$ 、金属濃度 0.35M で溶解させ作製した。

吸収層用のゾルゲル溶液はモノエタノールアミンを安定剤として、2-metho 中に劣化防止層と同じ金属組成比で酢酸銅、酸化亜鉛、塩化錫を金属濃度 1.75M で溶解させ作製した。プリカーサは SLG 基板上に劣化防止層溶液をスピコートで3回塗布、乾燥(300°C 、 5min)し、吸収層溶液を5回塗布・乾燥(300°C 、 5min)することで形成した。このプリカーサを $\text{N}_2+\text{H}_2\text{S}(5\%)$ 雰囲気中で硫化し、CZTS 薄膜を作製した。薄膜の剥離を防ぐため 250°C で 10min プレ

アニールし、その後高温で 10min 硫化した。昇温速度は $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 一定とし、硫化温度を 500°C から 600°C まで変化させた。Fig. 1 に硫化温度のプロファイルを示す。

薄膜の組成は電子線プローブ微小分析(EPMA)、構造・結晶性は X 線回折(XRD)、表面・断面形状は走査型電子顕微鏡(SEM)、透過率・反射率は紫外・可視分光法(UV-VIS)により評価した。

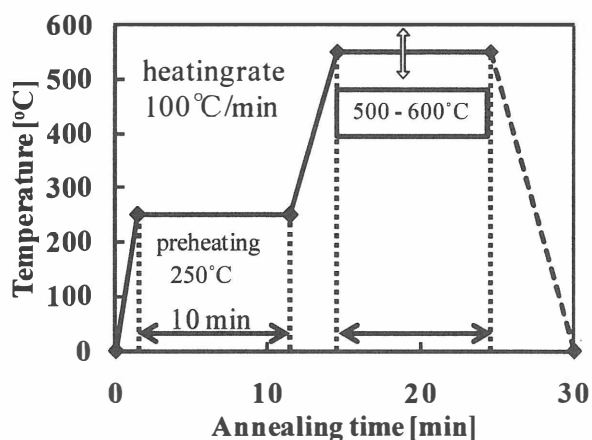


Fig. 1. Scheme of the entire annealing process.

3. 結果

X 線回折により薄膜の結晶性を評価した。各サンプルからの X 線回折パターンを Fig. 2 に示す。 $250^\circ\text{C}-10\text{min}$ でプレアニールのみ行ったサンプル(a)からの X 線回折で CZTS の(112)からのピークを確認した。しかし、回折パターンは高い強度を持つ異相成分を含んでおり、プレアニールのみでは CZTS と異相が混在していることが分かった。プレアニール後、高温で硫化したすべてのサンプルで CZTS と一致する回折ピークを確認した。しかし、 $550^\circ\text{C}-10\text{min}$ (c)及び $580^\circ\text{C}-10\text{min}$ (d)で硫化した

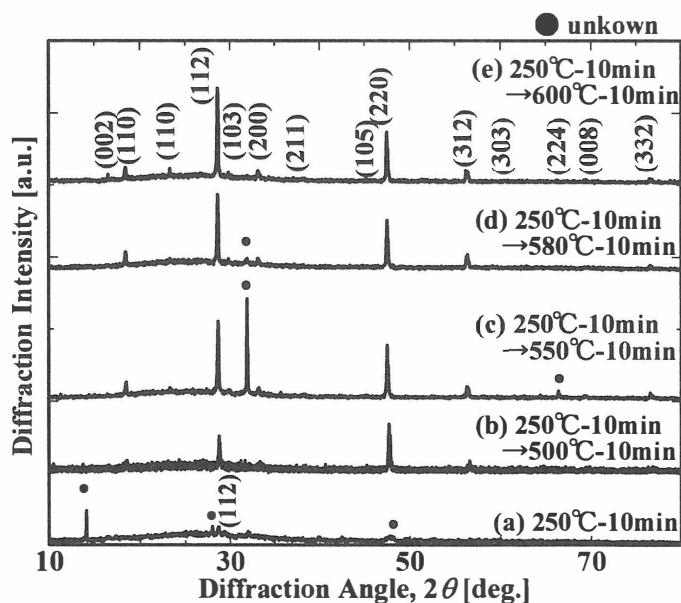


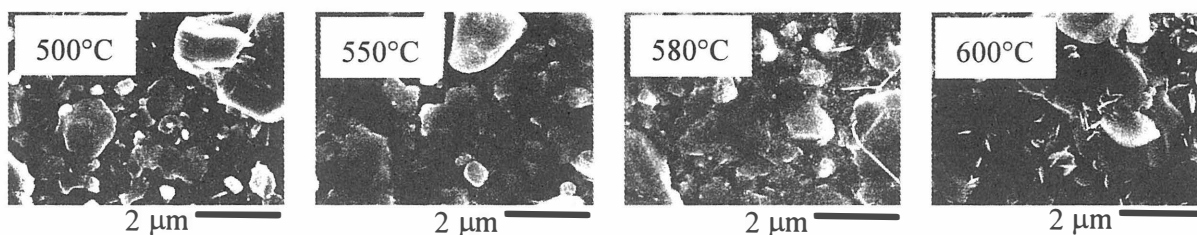
Fig. 2. XRD patterns of samples prepared in this work: preheating for 10min at 250°C (a), sulfurizing for 10min at 500°C (b), 550°C (c), 580°C (d) and 600°C (e).

サンプルでは異相ピークを確認した。異相ピークは硫化温度の上昇に伴い減少し、硫化温度 600°C のサンプル(e)で完全に消滅した。サンプル(e)では CZTS 単相の良好な結

晶が得られた。

Fig. 3 に硫化温度 500°C、550°C、580°C、600°C で作製した試料の表面 SEM 写真および断面写真を示す。硫化温度が上がるにつれて CZTS の結晶は大きくなり、550°C および 580°C で硫化した結晶の粒径は 1–2 μm の大きさであることが判明した。また、断面 SEM 写真より 550°C、580°C で硫化した CZTS 薄膜は 500°C、600°C で硫化した薄膜より均質で平坦であることが判明した。

(a) Surface images



(b) Cross-section images

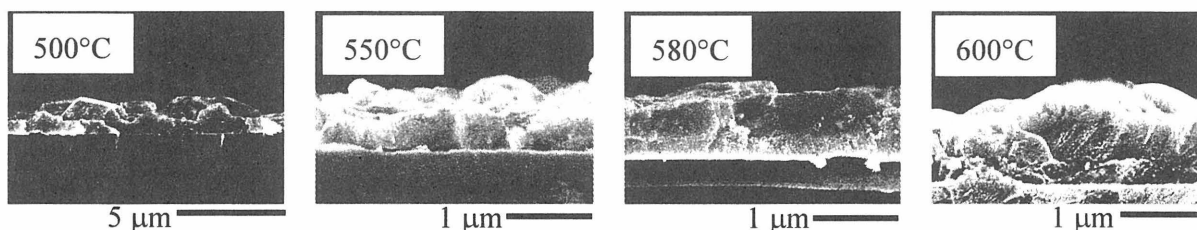


Fig. 3. Sulfurization temperatures dependence of surface SEM images (a) and cross-section SEM images (b).

Fig. 4 に EPMA によって得られた薄膜の金属組成比を示す。500°C で硫化した場合、薄膜の Sulfur/Metal は 0.85 であり、十分硫化されていないことが分かった。しかし、550°C 以上の温度で硫化した場合 Sulfur/Metal はほぼ 1 に近い値を示し、550°C 以上の硫化温度で薄膜は十分に硫化されることが分かった。硫化温度に関わらず薄膜は Cu-poor、Zn-rich の組成比を示したが、これはゾルゲル溶液の金属イオン比が $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.87$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.15$ と Cu-poor, Zn-rich であることに起因する。

Fig. 5 に 500°C、580°C で硫化した薄膜の透過率・反射率測定結果を示す。500°C で硫化した薄膜の透過率は長波長側で緩やかな立下りを示した。これは S 欠陥による吸収であると考えている。S が十分に供給された 580°C ではこのような吸収は確認されなかった。Fig. 6 に作製した薄膜の $(\alpha h\nu)^2$ プロットを示す。 $(\alpha h\nu)^2$ プロットは透過率・反射率測定と断面 SEM 写真より算出した膜厚から求めた。 $(\alpha h\nu)^2$

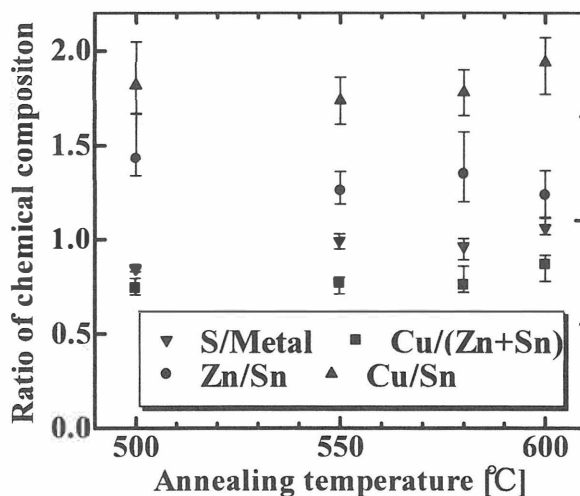


Fig. 4. Dependence of the ratio of film composition determined by EPMA on annealing temperatures.

プロットより作製した CZTS 薄膜のバンドギャップは約 1.5 eV であることが分かった。

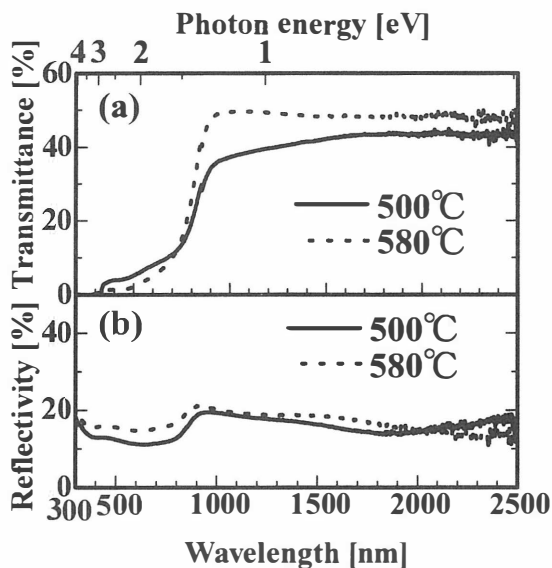


Fig. 5. Dependence of annealing temperature on transmission spectra (a) and reflection spectra (b).

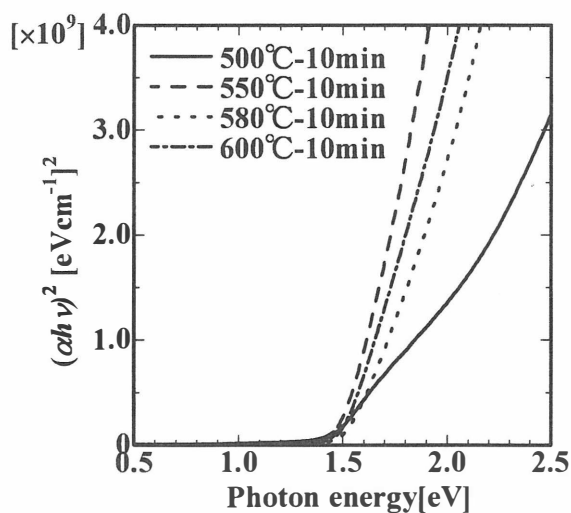


Fig. 6. Plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs. photon energy: samples were sulfurized for 10 min with different temperatures from 500°C to 600°C.

4. まとめ

CZTS 薄膜に対する硫化温度依存性について検討した。プリカーサを 250°C、10 min プレアニールした薄膜で CZTS が部分的に形成され始めることが XRD より分かった。硫化温度の上昇に伴い結晶性は向上し、硫化温度 600°C で CZTS 単相の薄膜を得た。表面 SEM 写真より硫化温度の上昇に伴い、CZTS の結晶粒径が増大することが判明した。EPMA より薄膜の組成比は Cu-poor、Zn-rich であることが確認された。また、S/Metal よりプリカーサを十分に硫化するためには硫化温度 550°C 以上で CZTS を形成する必要があることが分かった。以上より、10 min の短時間硫化でも 550°C 以上の高温で硫化することで高品質の CZTS 薄膜が得られることが分かった。また、得られた CZTS 薄膜のバンドギャップは約 1.5 eV の値を示した。

謝辞

本研究の一部は内田エネルギー科学振興財団試験研究費助成と科学研究費補助金 (21760231) の援助を受けております。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] K. Tanaka, N. Moritake, and H. Uchiki: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **91** (2007) 1199.
- [2] N. Moritake, Y. Fukui, M. Oonuki, K. Tanaka, and H. Uchiki: Phys. Status Solidi C **6** (2009), 1233.
- [3] 応用物理学会多元機能材料研究会 平成 20 年度成果報告集 pp. 67 – 70.

CuInS₂ エピタキシャル薄膜の結晶構造と格子歪みの評価

Characterization of crystal structures and lattice strain in CuInS₂ epitaxial films on GaAs substrates

○田母神崇¹⁾, 坪井望^{2,3)}, 大石耕一郎⁴⁾, 金子双男¹⁻³⁾, 小林敏志²⁾

1)新潟大院自然科学研究科, 2)新潟大工, 3)新潟大超域研究機構,

4)長岡工業高等専門学校

T. Tamogami¹⁾, N. Tsuboi^{2,3)}, K. Oishi⁴⁾, F. Kaneko¹⁻³⁾, S. Kobayashi²⁾

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

³⁾Cen. for Transdisciplinary Research, Niigata Univ., ⁴⁾Nagaoka Nat. Coll. of Tech.

Abstract Crystal structures and lattice strain in CuInS₂ epitaxial films of various thicknesses, which were grown on GaAs (001) substrates by three-source evaporation method, were characterized by X-ray diffraction and reflection high energy electron diffraction. Thinner films had *c*-axis oriented chalcopyrite ordering structure with partially relaxed tensile-mismatch-strain. On the other hand, thicker films seemed to be almost strain-free, and had Cu-Au ordering, chalcopyrite ordering and twin structures. Relaxation of lattice strain in the thicker films is considered to be due to defects related with the coexistence of some structures.

1. はじめに

太陽光スペクトルにほぼ適合する直接遷移型の禁制帯幅(1.5eV)を有する CuInS₂ は、薄膜太陽電池材料として注目されている。既に小面積セルで 13% 程度の変換効率が報告されており、大面積モジュールの作製も行われている^{1,2)}。CuInS₂ の高品質エピタキシャル薄膜の作製と基礎物性評価の試みは、多結晶薄膜による太陽電池デバイスにおける効率向上のための有用な知見や、単結晶薄膜による次世代高効率太陽電池デバイス開発の基礎的データにもつながる興味深い研究と位置付けられる。

CuInS₂ は、バルク結晶ではカルコパイライト構造（閃亜鉛鉱構造での金属サイトにおける Cu 原子と In 原子の交互配列に対応：以後 CH と略記）を有するが、薄膜では Cu-Au 構造（閃亜鉛鉱構造での金属サイト Cu 原子と In 原子の層状配列に対応：以後 CA と略記）やスファレライト構造（閃亜鉛鉱構造の金属サイトにおける Cu 原子と In 原子のランダム配列に対応：以後 SP と略記）も有することが知られている^{3,4)}。一方、安定相 CH と準安定相 CA の形成エネルギーについての理論計算研究が、Ag 系カルコパイライト半導体において行われており、格子定数 *a* に対して圧縮格子歪みが生じた場合において CA の形成エネルギーが CH の形成エネルギーより小さくなる（すなわち CA が生じやすくなる）という結果が報告されている⁵⁾。

我々は *c* 軸成長 CH が生じやすくなることを期待し、格子定数 *a* に対する引張り格子歪みが期待される GaAs(001)基板(格子不整合率：+2.4%)を用いて CuInS₂ 薄膜作製を試みている。既に、やや Cu-rich な薄膜（膜厚 0.3μm 程度）において *c* 軸成長 CH が支配的に現れているものの、CA や双晶が混在していたことを報告した⁶⁾。本研究ではこ

の c 軸成長 CH が支配的に現れるやや Cu-rich の組成付近において様々な膜厚の CuInS_2 薄膜を作製し、結晶構造及び格子歪みの変化を調べた。

2. 作製と評価方法

多元蒸着法を用いて Cu 原料セル 1080°C, In 原料セル 690°C, S 原料セル 150°C, 基板温度 570°C の条件で CuInS_2 薄膜を GaAs(001) 基板上に作製した。作製した薄膜の膜厚は、1~6 時間の蒸着時間に対応して約 0.07~0.31 μm で増加した。薄膜の組成分析および結晶構造評価はそれぞれ電子プローブマイクロアナリシス (EPMA) 及び X 線回折 (XRD) ・反射高速電子線回折 (RHEED) により行った。

3. 結果と考察

作製した薄膜の $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ は 1.4~1.9 であり、これまでの研究で CH が出現しやすいことが分かっているやや Cu-rich な組成範囲にほぼ対応していた。すべての薄膜で CuInS_2 の CH, CA および SP 構造のエピタキシャル成長方向に対応すると解釈できる XRD ピークが観測され、硫化銅や硫化インジウムのバルク結晶で報告されている XRD ピークは観測されなかった。

Fig.1 に、 CuInS_2 の CH, CA 及び SP に対応する特徴的な XRD ピークが隣接して強く現れることが予想される $2\theta=32^\circ\sim34^\circ$ 付近における薄膜の典型的 XRD スペクトルを示す。なお、破線で示す 2θ 値は、CH の CuInS_2 バルク結晶の格子定数⁷⁾, CA の CuInS_2 薄膜の格子定数⁴⁾, SP の CuInS_2 薄膜の格子定数³⁾の報告値を用いて概算された a 軸成長 CH(◆)及び c 軸成長 CH(■), a 軸成長 CA(+)及び c 軸成長 CA(×)及び SP(●)のそれぞれに対応する回折角度値である。また、実線の MS で示す 2θ 値は、格子不整合歪

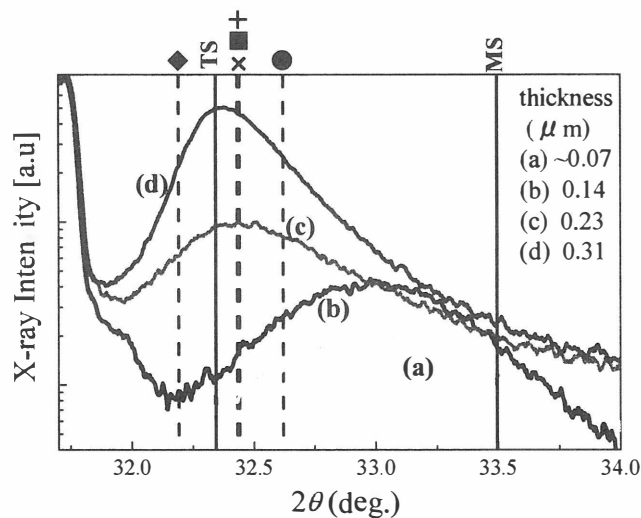


Fig. 1. XRD spectra of CuInS_2 films with various thicknesses around $2\theta=32^\circ\sim34^\circ$. Dashed lines of c -axis oriented chalcopyrite (◆), a -axis oriented chalcopyrite (■), c -axis oriented Cu-Au type (+), a -axis oriented Cu-Au type (×) and sphalerite (●) structures show the 2θ values estimated from the reported lattice constants of CH bulk samples and CA and SP film samples. The estimated 2θ values for c -axis oriented chalcopyrite structure with mismatch-strain (MS) and thermal-strain (TS) are also shown by solid lines.

みの無緩和状態（コヒーレント成長状態）を考慮した場合の c 軸成長 CH に対応する回折角度を, CuInS_2 の類似化合物である CuInSe_2 の弾性定数($C_{11}=9.70 \times 10^{10} [\text{Nm}^{-1}]$, $C_{33}=10.89 \times 10^{10} [\text{Nm}^{-1}]$)⁸⁾を用いて概算した値である。実線の TS で示す 2θ 値は, 熱膨張係数差による格子歪みを考慮した場合の c 軸成長 CH に対応する回折角度を, CuInS_2 の熱膨張係数($11.65 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)¹⁰⁾と GaAs の熱膨張係数($5.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)⁹⁾及び前述の弾性定数を用いて概算した値である。

膜厚 $0.14 \mu\text{m}$ 以下の薄膜のブロードな XRD ピーク (Fig.1(a)(b)) の 2θ 値は, 格子不整合歪みの無緩和状態を考慮した概算 2θ 値より低角度であるが, 熱膨張係数差による格子歪みを考慮して概算された 2θ 値およびバルクや薄膜で報告されている格子定数から概算された 2θ 値よりも高角度である。この事実は, 格子不整合による引張り方向の格子歪みが, やや緩和しているものの, 薄膜中に内在していることを示唆している。

一方, 膜厚 $0.23 \sim 0.31 \mu\text{m}$ の薄膜の XRD ピーク (Fig.1(c)(d)) の 2θ 値は, 熱膨張係数差による格子歪みのみを考慮して概算された 2θ 値およびバルクや薄膜で報告されている格子定数から概算された 2θ 値に対応しているように見える。この事実は, 熱膨張係数差による歪みが内在している可能性または格子歪みが緩和した複数の結晶構造が混在している可能性を示唆している。

Fig.2 に様々な膜厚を有する薄膜の表面における典型的な RHEED パターンを示す。膜厚 $0.14 \mu\text{m}$ 以下の薄膜の RHEED パターン (Fig.2(a)(b)) では, c 軸成長 CH に対応したスポットのみが現れている。一方, 膜厚 $0.23 \mu\text{m}$ の薄膜の RHEED パターン (Fig.2(c)) では c 軸成長 CH に対応したスポットに加え, a 軸成長 CH, c 軸及び a 軸成長 CA に対応したスポットも現れている。膜厚 $0.31 \mu\text{m}$ の薄膜の RHEED パターン (Fig.2(d)) においても c 軸成長 CH に加え, c 軸及び a 軸成長 CA, 双晶に対応した複数の結晶構造のスポットが現れている。

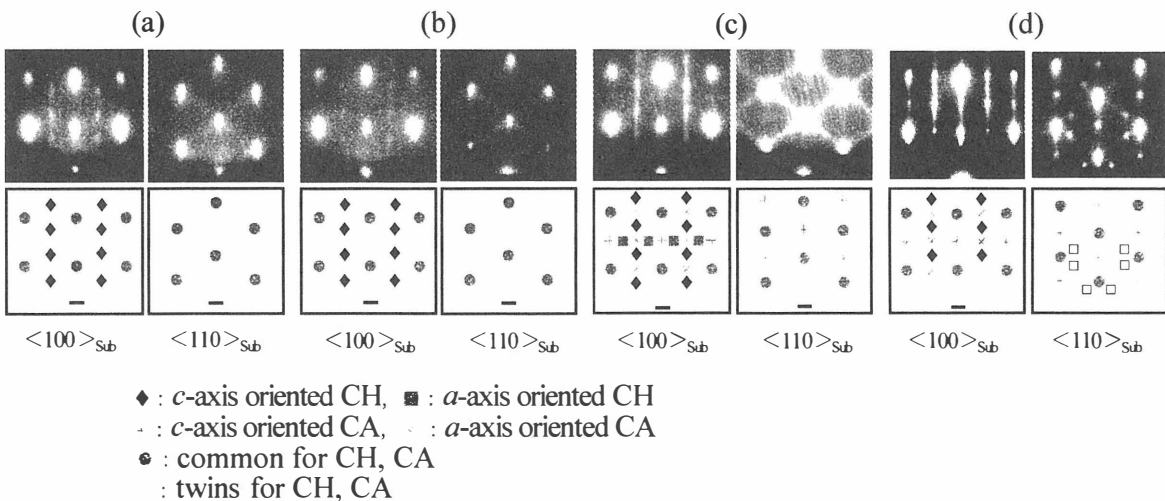


Fig. 2. Typical RHEED patterns of films with various thicknesses ((a) $\sim 0.07 \mu\text{m}$, (b) $0.14 \mu\text{m}$, (c) $0.23 \mu\text{m}$ and (d) $0.31 \mu\text{m}$) and their respective schematic diagrams. The incident electron beam is directed along $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ of GaAs (001) substrate.

XRD および RHEED の測定結果から、膜厚 $0.14\mu\text{m}$ 程度以下の薄い薄膜は、部分的に緩和した引張り格子不整合歪みを内在した c 軸成長 CH 構造のみのエピタキシャル薄膜と考えられる。なお、XRD ピークがブロードであったことは異なる大きさの格子歪みが混在していることを示しており、成長初期の引張り格子不整合歪みが徐々に緩和しながら薄膜成長していると解釈可能である。一方、膜厚 $0.23\sim 0.31\mu\text{m}$ 程度の厚い薄膜においては、複数の結晶構造の混在による格子欠陥が格子歪みの緩和を引き起こしていることと予想されることから、格子不整合歪みに加えて、熱膨張係数差による歪みも緩和しているものと考えられる。

4. まとめ

GaAs(001)基板上の CuInS_2 エピタキシャル薄膜は、薄い場合($0.14\mu\text{m}$ 程度以下)ではやや緩和した引張り格子不整合歪みを有する c 軸成長 CH のみのエピタキシャル薄膜であり、厚い場合($0.23\sim 0.31\mu\text{m}$)では引張り格子不整合歪みがほぼ緩和している複数の結晶構造が混在した薄膜であった。これらの事実は、膜厚の増加に伴って引張り格子不整合歪みの緩和がすすむこと、そしてその緩和により生じる格子欠陥が c 軸成長 CH 以外の結晶構造の出現に関連していることを示している。すなわち、 CuInS_2 薄膜における Cu 原子と In 原子の周期的配列に対して $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ 組成比のみならず、格子歪みの緩和過程も関連している可能性が明らかとなった。

参考文献

- 1) J. Klaer, R.Klenk, H-W.schock: Semicond. Sci. Technol. **13** 1456 (1998).
- 2) J. Klaer, R.Klenk, H-W.schock: Thin Solid Films **515** 5929 (2007).
- 3) T. Hahn, H. Metzner, B. Plikatb, M. Seibt: Thin Solid Films **387** 83 (2001).
- 4) J. Cieslak, Th. Hahn, H. Metzner, J. Eberhardt, W. Witthuhn: Phys. Rev. B **75** 245306 (2007).
- 5) A. Janotti, Su-Huai Wei: J.Phys. Chem. Sol. **64** 1881 (2003).
- 6) 田母神崇, 坪井望, 大石耕一郎, 金子双男, 小林敏志: 2009 年春季応用物理講演会予稿集 2aP18-21.
- 7) Powder Diffraction File Number 47-1372 of International Center for Diffraction Data (ICDD).
- 8) R. Fouret, B. Hennion, J. Gonzalez, S.M.Wasim: Phys. Rev. B **47** 8269 (1993).
- 9) S. Nam, Y-M. Yu, B. O, K-S. Lee, Y. D. Choi, Y-J. Jung: Applied Surface Science. **151** 203 (1999).
- 10) V. Kumar, B.S.R.Sastry: J.Phys. Chem. Sol. **63** 107 (2002).

ヘリコン波励起プラズマ法により成長した窓層を用いた バッファレス Cu(In,Ga)Se_2 太陽電池の試作

Fabrication of bufferless Cu(In,Ga)Se_2 thin film solar cells using window layer
that grow up by helicon-wave-excited-plasma sputtering method

¹⁾東京理科大学 理工学部 電気電子情報工学科
総合研究機構 先端デバイス研究部門

²⁾東北大学 多元物質科学研究所

佐藤友昭¹⁾、深山敦¹⁾、村田芳綱¹⁾、中西久幸¹⁾、秩父重英²⁾、杉山睦¹⁾

T. Sato¹⁾, A. Miyama¹⁾, Y. Murata¹⁾, H. Nakanishi¹⁾, S. F. Chichibu²⁾, and M. Sugiyama¹⁾

¹⁾Advanced Device Laboratories, Department of Electrical Engineering,
Tokyo University of Science

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

Abstract Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) was fabricated by thermal diffusion of Zn into p-type CIGS films using dimethylzinc $[(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2, \text{DMZn}]$ vapor, in order to form CIGS pn-homojunction. This method requires no additional equipment, because diffusion can be carried out subsequent to the CIGS growth. ZnO:Ga/MgZnO window layer was deposited by helicon-wave-excited plasma sputtering. The average conversion efficiency of CIGS solar cells consisting of n-type MgZnO film and n-CIGS:Zn/p-CIGS structure (4%) was improved by a factor of two in comparison with the case for undoped CIGS absorbing layer (2%). The appropriate flow time of DMZn was 3s, from which the diffusion length is estimated as about 150 nm. The method is highly advantageous for development of low-cost solar modules.

1. はじめに

現在、 CuInGaSe_2 (CIGS)[1]薄膜太陽電池のバッファ層として主に用いられている CdS の役割は、 ZnO スパッタ時のプラズマダメージの低減、 NH_3 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[2,3]など多岐にわたる。しかし、CIGS 太陽電池製造プロセスにおける低コスト化のためには、プロセスの簡略化やオールドライプロセス化が望まれている。そこで、バッファ層を用いずに、熱拡散により Zn 添加した CIGS 薄膜を用いて太陽電池の作製が試みられている[4,5]。

一般に ZnO などの透明導電膜を堆積するスパッタ法は、成長中の薄膜表面への損傷や再スパッタ等の根本的な問題を抱えている。我々はこの問題を克服するためにヘリコン波励起プラズマスパッタ(HWPS)法[6]を考案した。Fig. 1 に HWPS 装置の概略図を示す。この手法は基板-ターゲット間にプラズマを発生させずにターゲットのみをスパッタするため、成長膜へのプラズマ損傷を低減できる。また、ヘリコン波励起プラズマ(HWP)は高密度、低エネルギープラズマであるため、従来の製膜レートを保ちつつ非常にソフトな製膜が可能であり、比較的高真空プロセスであるため不純物の混入を防ぐことができる。

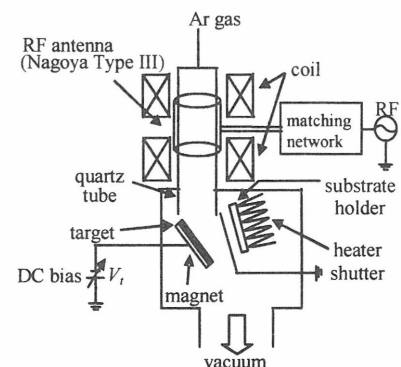


Fig.1 Schematic diagram of HWPS apparatus.

また、これまで我々は有機金属のジエチルセレン $[(C_2H_5)_2Se: DESe]$ を用いた気相セレン化法[7]で p-CIGS 薄膜を成長した後、同反応管内において有機金属のジメチル亜鉛 $[(CH_3)_2Zn: DMZn]$ を用いて CIGS 薄膜へ Zn の熱拡散を行う事で、バッファ層を用いない Zn 拡散 CIGS 薄膜を作成し、研究を行ってきた[8]。しかし、窓層をスパッタ法で成長する際に光吸収層を保護するバッファ層がないため、CIGS 表面にスパッタダメージを与えてしまう。そこで、スパッタダメージ低減が期待できる HWPS 法を用いることで高効率な CIGS 薄膜太陽電池を作成できると考えた。

本研究では HWPS 法により作成した窓層を用いて作成したバッファレス CIGS 薄膜太陽電池の試作を研究目的とした。

2. 実験方法

Se 化法及び三段階法により Mo/SLG 基板上に製膜した CIGS 薄膜に対して、DMZn を用い熱処理時間 1~300sec、熱処理温度 300°C、DMZn 流量 65 μ mol/min、総ガス流量 2L/min の条件下で Zn 雰囲気中における熱処理を行った。太陽電池セルは、HWPS 法を用いて、MgZnO 及び ZnO:Ga を堆積した。Zn 雰囲気中で熱処理した CIGS 薄膜に対して、X 線回折(XRD)測定、グロー放電発光分光分析(GDOES)、フォトルミネッセンス(PL)測定、ホットプローブ法による薄膜表面の pn 判定、電流電圧(I - V)測定及び容量電圧(C - V)測定をそれぞれ行った。また、作製した太陽電池セルに対して光照射時(AM1.5、100mW/cm²)において I - V 測定を、暗条件下において C - V 測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 HWPS 法により堆積した ZnO:Ga

Fig.2 に、ZnO:Ga (膜厚 200nm) の室温における光学透過スペクトルを示す。可視光領域 450~700nm で 80%以上の透過率が確認できた。また、1000nm 以上の長波長側でも透過率が減少していないことが確認できた。そのため、太陽電池の窓層として用いた場合、変換効率向上が期待できる。さらに、干渉が見られることから、薄膜表面が平坦であることが分かる。Fig.3 に AFM 像を示す。これより測定された表面粗さ(RMS)は 3.8nm であった。したがって、HWPS 法は下地を傷付けることなく、薄膜の成長が可能であることが分かる。

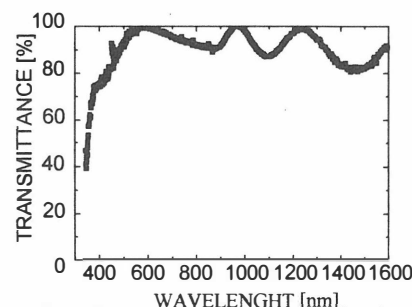


Fig.2 Representative optical transmittance spectrum of ZnO:Ga.

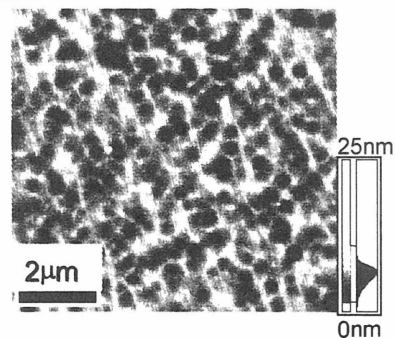


Fig.3 AFM image of the ZnO:Ga.

3.2 Zn 拡散 CIGS 薄膜太陽電池の試作

DMZn を用いて Zn 雰囲気中にて熱処理した CuInSe₂(CIS)薄膜に対して、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。Fig4 に Zn 雰囲気中で熱処理温度 300°C、DMZn 供給時間 300 sec として熱処理した CIS:Zn/Mo/SLG の I/C^3 - V 及び I - V 特性(挿入図)を示す。Fig.4 の挿入図に示すように、 I - V 特性から整流性を確認した。したがって、p-CIS 薄膜を Zn 雰囲気中にて熱処理温度 300°C、DMZn 供給時間 300 sec として熱処理することで、pn ホモ接合が形成されたと考えられる。さらに、Fig.4 の C - V 測定より、 I/C^3 プロットが線形であることから、CIS 薄膜へ Zn が熱拡散したことで

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。

Fig.5にMgZnO/CIGS:Zn及びMgZnO/CdS/CIGS構造を有するCIGS薄膜太陽電池の電流密度電圧(J - V)特性を示す。Zn拡散CIGS薄膜を用いた太陽電池セルはCdSを用いたものと比較して開放電圧(V_{oc})が約20%向上した。これは、CIGS薄膜表面におけるpnホモ接合の形成による空乏層内再結合の減少や、ヘテロ界面の減少による界面再結合の減少などの効果によるものと考えられる。

Fig.6に短絡電流密度(J_{sc})、開放電圧(V_{oc})、曲線因子(FF)、変換効率(η)のDMZn供給時間依存性を示す。参考のために、MgZnO/CIGS及びMgZnO/CdS/CIGS構造を有するCIGS薄膜太陽電池のセル特性を同図に示す。熱処理温度300°C、DMZn供給時間3secとしてZn拡散したCIGS薄膜を用いた太陽電池セルにおいて、全てのセル特性が最も高い値となり、Zn拡散を施さなかった太陽電池セルと比較して、 E_{ff} が2%から4%へ向上した。一方、DMZn供給時間を長くするにしたがって、変換効率が低下することを確認した。これは、過剰なZn拡散による影響であると考えられる。

DMZn供給時間によるセル特性の変化について、エネルギーバンド図より考察した。Fig.7に、熱処理温度300°C、DMZn供給時間(a)3sec(b)300secとしてZn拡散したCIGS薄膜を用いて作製したCIGS薄膜太陽電池のエネルギーバンドの概略図を示す。拡散電位は、太陽電池セルのC-V測定より得られた印加電圧と $1/C^3$ の関係より見積もり、理論計算によりエネルギーバンド図を推測した。DMZn供給時間により拡散電位が変化したことから、DMZn供給時間によりpn界面の位置を制御可能であると推測した。DMZn供給時間を3secとした時、pn界面がCIGS内部に移動していることがわかる。Zn拡散を施さなかった時と比較して、ヘテロ界面における再結合中心による影響が低減され、空乏層内再結合が減少したために、変換効率が向上したと考えられる。一方、DMZn供給時間を300secとした時、3secの

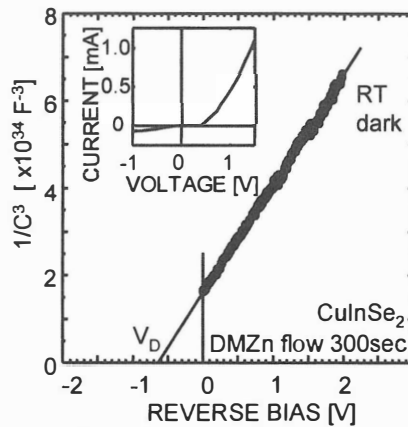


Fig. 4 Representative $1/C^3$ -V curves of the Zn-doped CIS/Mo/SLG, which is a component of a solar cell structure. The inset of I-V curves.

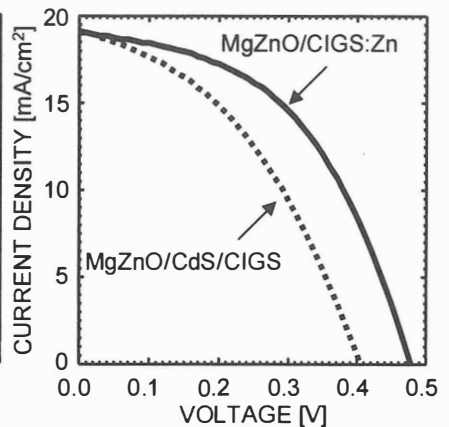


Fig. 5 Representative current density - voltage curves of CIGS solar cells with MgZnO/CIGS:Zn and with a conventional CdS buffer layer (MgZnO/CdS/CIGS) structure.

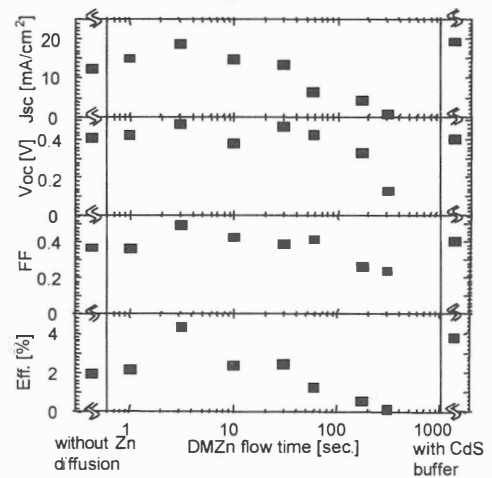


Fig.6 Performance parameters of solar cells— V_{oc} , J_{sc} , FF , and solar cell efficiency—using CIGS:Zn films as a function of the DMZn gas flow. The respective performance parameters of CIGS solar cells without Zn-diffused CIGS or CdS layer (MgZnO/CIGS) and with a conventional CdS buffer layer (MgZnO/CdS/CIGS) are also shown.

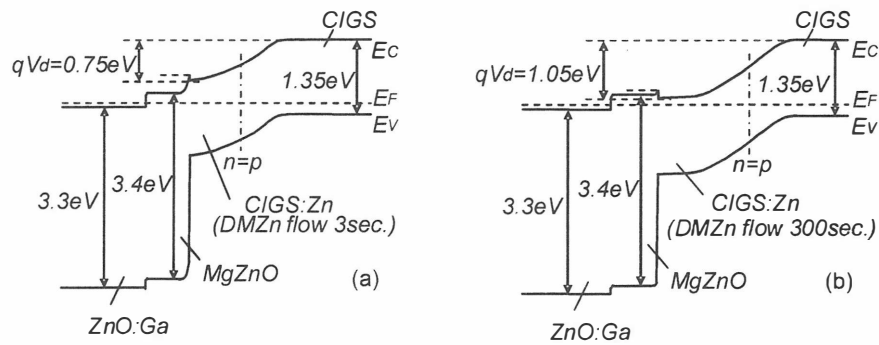


Fig.7 Schematics energy band diagram of CIGS solar cell using Zn-doped CIGS layer. DMZn flow times of (a) 3 and (b) 200s.

時と比較して、空乏層が CIGS 内部のより深い位置まで移動していることがわかる。入射光が空乏層に達するまでの間に、n-CIGS 層による光吸収損失が生じたために、変換効率が低下したと考えられる。

4 結論

HWPS 法にてガラス基板上に成長した ZnO:Ga は下地を傷付けることなく、膜の成長が可能であることがわかった。また、工業的利点の多い有機金属を用いた Se 化及び Zn 拡散により CIS ホモ接合形成が可能であることを確認した。CdS などのバッファ層の代わりにバッファレス Zn 拡散 CIGS 薄膜を光吸収層として用いることで、CIGS 薄膜太陽電池の V_{OC} の向上が可能であることを示した。DMZn 供給時間による拡散電位の変化から、DMZn 供給時間により pn 界面の位置を制御可能であると推測した。以上の結果は、DMZn を用いて Zn 拡散した CIGS 薄膜太陽電池の作製が、工業的及び理学的に大きな利点を持ち、CIGS 薄膜太陽電池の製造プロセスの簡略化及び高効率化に向けて非常に有用であることを示している。

参考文献

- 1) J. L. Shay and J. H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications (Pergamon, Oxford, 1975).
- 2) T. Nakada and A. Kunioka, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 2444.
- 3) T. Nakada, Thin Solid Films **361-362** (2000) 346.
- 4) S. Nishiwaki, T. Satoh, Y. Hashimoto, S. Shimakawa, S. Hayashi, T. Negami, and T. Wada, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **77** (2003) 359.
- 5) T. Sugiyama, S. Chaisitsak, A. Yamada, M. Konagai, Y. Kudriavtsev, A. Godines, A. Villegas, and R. Asomoza, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 4816.
- 6) K. Yamaya, Y. Yamaki, H. Nakanishi, and S. Chichibu, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 235.
- 7) Our group. J. Cryst. Growth **243** (2002) 404; J. Phys. Chem. Sol. **64** (2003) 1855; J. Cryst. Growth **294** (2006) 214; Phys. Stat. Sol. (c) **3** (2006) 2539; Thin Solid Films **515** (2007) 5867; Thin Solid Films **517** (2009) 2175.
- 8) M. Sugiyama, A. Kinoshita, A. Miyama, H. Nakanishi, and S. F. Chichibu, J. Crystal Growth **310** (2008) 794.

二元酸化物 BaTiO_3 と BaTi_2O_5 の強誘電物性の理論解析

Theoretical analysis of ferroelectric properties of binary oxides BaTiO_3 and BaTi_2O_5

日立製作所 基礎研究所/中央研究所 *

岡本政邦, 松元隆夫 *

Masakuni Okamoto, Takao Matsumoto*

ARL/CRL*, Hitachi, Ltd.

Abstract We have theoretically calculated electric domain structures and piezoelectric coefficients of binary oxides BaTiO_3 and BaTi_2O_5 in order to propose new lead-free ferroelectric materials. Time-evolution of the domain structures of the tetragonal BaTiO_3 was calculated using the time-dependent Ginzburg-Landau equation, while the ferroelectric properties were analyzed using first-principles density functional theory calculations. For BaTi_2O_5 , we obtained spontaneous polarization 0.092 C/m^2 along b axis and piezoelectric coefficient $d_{22} = 13.66 \text{ pC/N}$.

1 はじめに

環境問題に対する意識が近年急速に高まっている。2006 年 7 月より欧州連合 (EU) 内で施行された RoHS (Restriction of Hazardous Substances) 指令では、すべての電気・電子機器において特定有害物質の使用が制限された。電子部品において鉛を含まない (鉛フリー) はんだの実用化など代替材料への転換が進められているものの、圧電セラミックス材料に関しては鉛を含む PZT とよばれる $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ に匹敵する代替鉛圧電材料はまだ得られていない。求められているのは PZT のように高キュリー温度と高圧電定数を両立する圧電材料である。我々は PZT 代替圧電材料を探索/解析する目的で理論と実験の両面から研究を進めている [1]。今回は理論に関する結果を報告する。

キュリー温度を高くするには構成元素や結晶構造を変えたり不純物を制御する方法が考えられる。一方、圧電定数に関しては、上記の方法に加えて分極の作るドメインを制御することも有効であることがわかってきている [2]。以上のことから、我々は次の二つの方法を用いて研究を進めている。一つはドメインの解析を行うための時間依存 Ginzburg-Landau (TDGL) 方程式にもとづく現象論的で巨視的な方法、もう一つは、圧電定数やキュリー温度などの解析を行うための第一原理計算にもとづく微視的な方法である。

我々は最初の解析対象を従来型の正方晶 BaTiO_3 と新規材料である単斜晶 BaTi_2O_5 とした。 BaTi_2O_5 の強誘電性は、鉛フリー強誘電体探索の過程で 2003 年に島根大の秋重氏 [3] と東北大の明石氏 [4] により相次いで発見されたものであり、キュリー温度 (約 750K) が高いことが魅力とされている。圧電性に関しては、Waghmare ら [5] による圧電 e 定数の理論計算があるが、実用上必要となる圧電 d 定数の値はまだ報告されていない。

このような背景のもとで、正方晶 BaTiO_3 の分極ドメインと単斜晶 BaTi_2O_5 の圧電特

性を計算した結果を報告する。

2 計算方法

2.1 時間依存 Ginzburg-Landau 方程式

ユニットセル内での電気分極を $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ としたときの系全体での GL 自由エネルギー F_{tot} は

$$F_{tot} = F_c + F_s + F_g + F_{pp} + F_e^{ext} + F_s^{ext} \quad (1)$$

のように表すことができる。ここで、 F_c は化学エネルギー、 F_s はひずみエネルギー、 F_g は界面エネルギー、 F_{pp} は双極子相互作用エネルギー、 F_e^{ext} は外部電場エネルギー、 F_s^{ext} は外部応力エネルギーである。電気分極とひずみの相互作用エネルギー項は、この表式では、 F_c と F_s の中に繰り込まれている。

分極 $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ の空間時間発展は次の TDGL 方程式で記述する。

$$\frac{\partial P_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta F_{tot}[\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)]}{\delta P_\alpha(\mathbf{r}, t)} \quad (2)$$

ここで、 $\alpha = x, y, z$ である。また、係数 L は変化の時間スケールを決めるパラメータであり実験に合わせる。BaTiO₃ に対するパラメータは Li, Cross and Chen [6] を用いた。

2.2 第一原理計算

第一原理計算には、主に、CIAO [7], PHASE [8], UVSOR というプログラム群を利用した。これらは文部科学省 IT プログラム「戦略的基盤ソフトウェアの開発」で開発され無料公開されている。CIAO は原子に対して、PHASE は結晶に対して密度汎関数法に基づく第一原理計算を行うことができる。UVSOR では、Berry 位相 [9] から誘電物性や圧電物性などを第一原理計算する。

今回の計算では、Ba, Ti, O 原子に対してウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた。カットオフエネルギーは波動関数に対して 25 Ry (= 340 eV), 電荷密度分布に対して 324 Ry (= 4408 eV) とした。 k 点メッシュは Monkhorst-Pack 型で $2 \times 6 \times 2$ とした。交換相関汎関数は LDA-PW91 で近似した。

3 結果および考察

3.1 分極ドメイン

正方晶 BaTiO₃ に対して TDGL 方程式を用いて分極の時間発展を計算した結果の一例を図 1 に示す。図は分極 $\mathbf{P}$ のドメイン構造であり、境界条件として $x - y$ 両方向を固定端にした場合に形成された分極である。 y 方向の分極 (単位 C/m²) の大きさを色の違いで表している。図中の矢印は分極ベクトルの方向を表していて、この境界条件では 90 度ドメインや 180 度ドメインが同時に形成された。

図 2 は自由端において得られた分極の履歴曲線である。縦軸は x 方向の分極 $P_{[10]}$, 横軸は x 方向の電場 $E_{[10]}$ である。

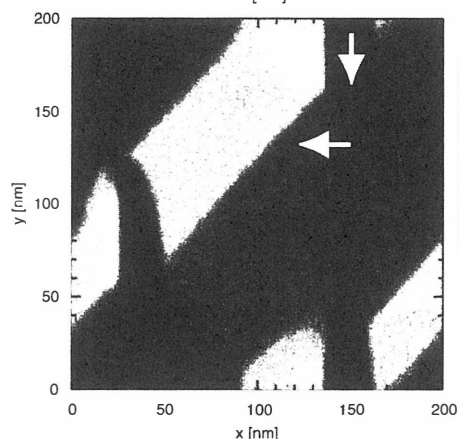


図 1 分極ドメイン構造

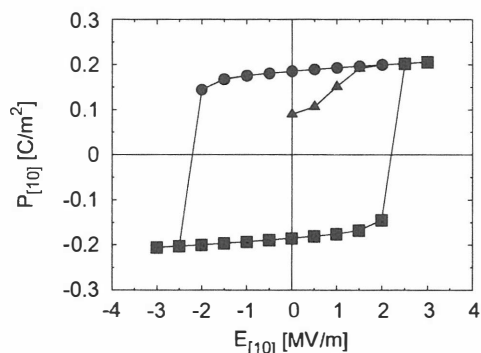


図 2 分極の履歴曲線

3.2 圧電特性

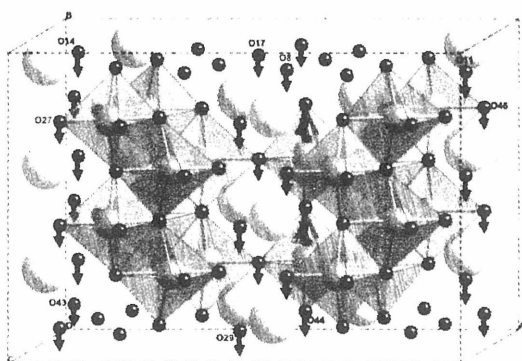


図 3 BaTi_2O_5 の結晶構造

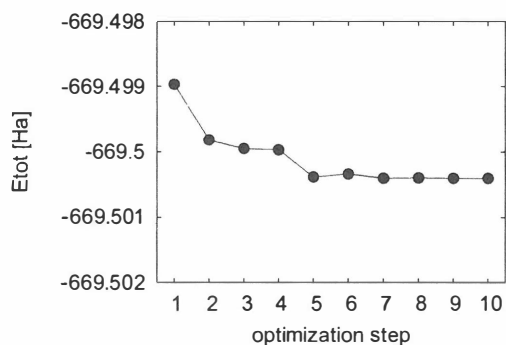


図 4 構造最適化

単斜晶 BaTi_2O_5 の圧電特性を第一原理計算した。計算手順は次の通りである。

1. 最安定構造：単斜晶 BaTi_2O_5 を b 軸方向 (上方向) に 3 段重ねたものを図 3 に表示した。八面体の中心は Ti 原子, 小さい球が O 原子, 大きい球が Ba 原子である。矢印は反転対称のある構造からない最安定構造への変位ベクトルである。最安定構造はユニットセル体積と a 軸と c 軸の間の角度 β を交互に最適化することで求めた。全エネルギー E_{tot} が減少する様子を図 4 に示した。ただし, $1 \text{ Ha} = 27.3 \text{ eV}$ である。各ステップでは原子位置の緩和も行っている。 $a = 1.671 \text{ nm}$, $b = 0.386 \text{ nm}$, $c = 0.936 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 103.16^\circ$ を得た。
2. 弾性定数：13 個の独立な定数から構成される。GPa 単位で表して $C_{11} = 265.3$, $C_{22} = 273.0$, $C_{33} = 172.5$, $C_{44} = 98.7$, $C_{55} = 81.1$, $C_{66} = 88.2$, $C_{12} = 110.5$, $C_{23} = 109.8$, $C_{31} = 101.8$, $C_{51} = 17.3$, $C_{52} = -11.6$, $C_{53} = 0.1$, $C_{46} = -18.0$ を得た。

3. 振動解析：振動モードを計算した。鞍点でないことも確認した。
4. Berry 位相：Berry 位相と Born 有効電荷を計算した。
5. 電気分極：自発分極は b 軸方向に $P_2 = 0.092 \text{ C/m}^2$ となった。この値は Waghmare らによる計算値 0.087 C/m^2 と近い。
6. 圧電定数：圧電 e 定数は $e_{22} = 2.63 \text{ C/m}^2$ ，また，圧電 d 定数として $d_{22} = 13.66 \text{ pC/N}$ を得た。

4 結論

鉛フリー圧電材料の探索を行うための2つの計算技術を立ち上げた。一つは電気分極ドメインの時間発展を解析するための時間依存 Ginzburg-Landau 方程式に基づく技術，もう一つは強誘電物性を解析するための第一原理計算に基づく技術である。

まず，正方晶 BaTiO_3 に対してドメイン構造を解析した結果，各種境界条件に依存して90度ドメインや180度ドメインが形成された。分極－電場の履歴曲線も計算された。

次に，単斜晶 BaTi_2O_5 に対して強誘電物性を計算した。結晶の最安定構造を計算した後，Berry 位相の計算を通して Born 有効電荷，自発分極，圧電定数などの物性値を評価した。その結果，独立な13個の弾性定数，自発分極は b 軸方向に 0.092 C/m^2 ，圧電 d 定数は $d_{22} = 13.66 \text{ pC/N}$ を得た。

圧電定数の値は目標としていた 100 pC/N に届かなかったが，今回立ち上げた技術を用いてさらなる材料探索を進める予定である。

参考文献

- [1] T. Matsumoto, M. Kiguchi, K. Suzuki, H. Nishimura, Y. Motoyoshi, and N. Wada, Appl. Phys. Lett. **92**, 072902 (2008).
- [2] S. Wada, K. Yako, H. Kakemoto, T. Tsurumi, and T. Kiguchi, J. Appl. Phys. **98**, 014109 (2005).
- [3] Y. Akishige, K. Fukano, and H. Shigematsu, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L946–L948 (2003).
- [4] T. Akashi, H. Iwata, and T. Goto, Mater. Trans. **44**, 802–804 (2003).
- [5] U. Waghmare, M. H. F. Sluiter, T. Kimura, T. Goto, and Y. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. **84**, 4917 (2004).
- [6] Y. L. Li, L. E. Cross, and L. Q. Chen : A phenomenological thermodynamic potential for BaTiO_3 single crystals : J. Appl. Phys. **98**, 064101 (2005)
- [7] 岡本政邦, 「CIAO による擬ポテンシャルデータベース」：アドバンスソフト (2005), ISBN 4-9902143-7-4.
- [8] 山本武範, 濱田智之, 山崎隆浩, 岡本政邦, 大野隆央, 宇田毅, 「第一原理シミュレーション入門 – PHASE & CIAO –」：アドバンスソフト (2004), ISBN 4-9902143-2-3.
- [9] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt : Theory of polarization of crystalline solids : Phys. Rev. B **47**, R1651 (1993).

CaGa₂S₄:Mn²⁺,RE³⁺における赤色発光の減衰特性

Property of decay of the red luminescence in CaGa₂S₄:Mn²⁺,RE³⁺

日本大学 文理学部 物理学科

鈴木昭宏 生内俊光 日高千晴 滝沢武男

Akihiro Suzuki, Toshimitsu Obonai, Chiharu Hidaka, Takeo Takizawa

Department of Physics, College of Humanities and Science, Nihon University, 3-25-40

Sakurajosui, Setagaya-ku, Tokyo, 156-8550, Japan

Abstract Decay of the Mn red emission in CaGa₂S₄:Mn²⁺,RE³⁺ prepared by the solid-state reaction has been investigated. We derived a rate equation based on the detailed balance between the valence band and the excited d-level of Mn²⁺ by taking into account of the trap levels due to RE³⁺ ions. The solution of this equation indicated two processes; one is rapid decay and the other long afterglow. Enhancing effect of the Mn red emission in CaGa₂S₄:Mn²⁺, RE³⁺ is thought to be caused by increase in the transition probability of the Mn d-d levels.

1.序

CaGa₂S₄ は、添加希土類元素によって様々な発光色を示す[1,2]。特に、発光強度が大きく、発光寿命の短い Eu²⁺(緑色)や Ce³⁺(青色)添加の CaGa₂S₄ はディスプレイパネルへの応用が可能であり、多くの研究が進められている。しかし、同一母体で基本三原色を実現するには赤色発光が欠けている。そこで我々は、赤色発光を示す CaGa₂S₄:Mn に着目した。この赤色発光は非常に弱い、Mn と希土類元素を共添加すると強度が増加する[3]。一般に強度の増加は遷移確率の変化によると考えられるので、発光の減衰時間に何らかの影響があると予想される。今回は、CaGa₂S₄:Mn²⁺,RE³⁺ の赤色発光の減衰と希土類元素添加効果の相関について報告する。

2.実験方法

試料は、CaS, Ga₂S₃, Mn, RE₂S₃ を出発原料とし、1105℃で 1h 固相反応法で作製した。Mn と RE のモル濃度は、それぞれ 2.0, 0.1mol%である。残光測定は、325nm の He-Cd レーザー(Omnichrome 3056-15M,23mV)を 10ms 照射後に、単色分光器(NIKON,G250)で 700nm の発光を光電子増倍管(HAMAMATSU,R562)を用いて室温で測定した。

3.結果と考察

Fig.1 に、Mn のみ添加した場合と Mn と希土類元素(La)を共添加した場合の発光の減衰を示す。Mn 単独添加の場合には1つの指数関数で、また、共添加の場合には2つの指数関数で表された。これより、共添加物により残光の寿命が増加していることが分かった。

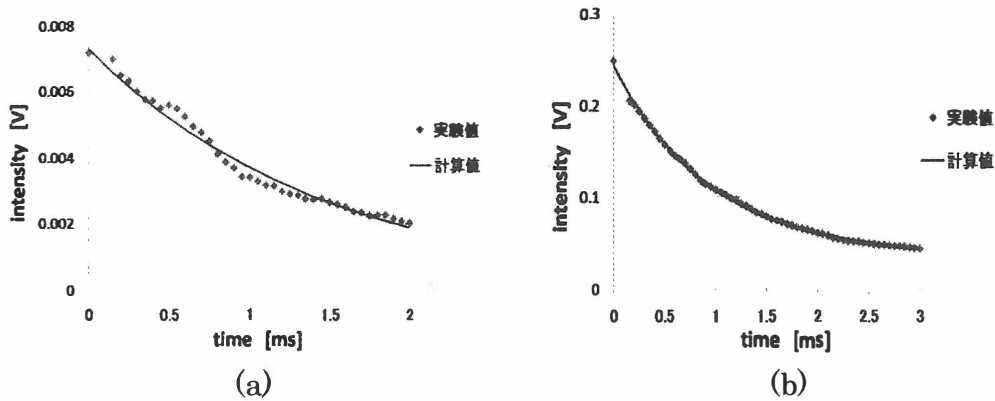


Fig.1 Decay curves of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}$ (a) and $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn, La}$ (b). Calculated value of (a) and (b) are showed by an exponential and sum of two exponential, respectively.

この現象を、基底状態と励起状態間で成立する詳細均衡 (detailed balance) のモデル (Fig.2) を用いて検討した。発光の寿命の増加を説明するために、Mn の d-d 遷移の他に希土類元素によるトラップ準位を考慮した。Fig2.において、 a, b, c, g は二準位間の遷移確率、 A, B は単位時間当たり励起される電子の数を表す。このモデルから速度方程式は、以下の様に記述される。

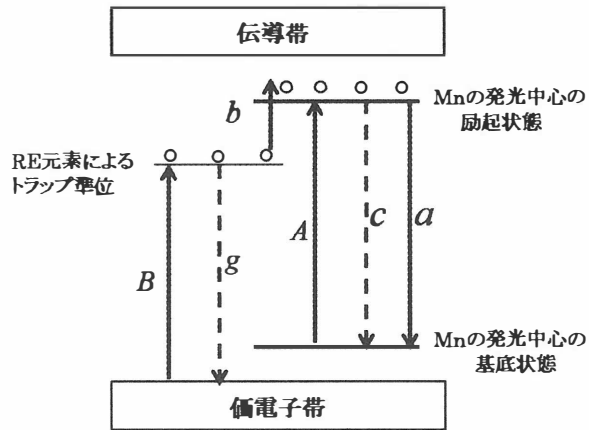


Fig.2. A model of emission in $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{RE}^{3+}$.

$$\frac{dn}{dt} = -an + bn_T - cn \quad (1)$$

$$\frac{dn_T}{dt} = -bn_T - gn_T \quad (2)$$

ここで、 n, n_T は、それぞれ Mn の発光中心の励起状態と希土類元素によるトラップ準位の電子数であり、点線の矢印は無輻射遷移を示している。

初期条件を、

$$dn = -an + bn_T - cn + A = 0 \quad (3)$$

$$dn_T = -bn_T - gn_T + B = 0 \quad (4)$$

として(1),(2)式を解くと次式を得る。

$$n = \left\{ \frac{A}{P_1} + \frac{bB}{P_2} \left(\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_1 - P_2} \right) \right\} \exp(-P_1 t) + \frac{bB}{(P_1 - P_2)P_2} \exp(-P_2 t) \quad (5)$$

ここで、式の簡単化のために $a + c = P_1$, $b + g = P_2$ と置いた。発光強度 I は、

$$I = an \quad (6)$$

である。これにより、Mn 単独添加の場合では第一項のみ、また、共添加の場合は第二項が現れ、二つの指数関数で表される。

次に、添加希土類元素の効果を調べるために、 P_1, P_2, aA, abB を変数として実験値とのフィッティングを行った。変数 P_1, P_2 は、それぞれ Mn の発光中心の励起状態とトラップ準位からの遷移確率であり、従って、2 種類の減衰時定数の逆数である。Fig.3 に、共添加希土類元素ごとのそれらの減衰時定数を示す。

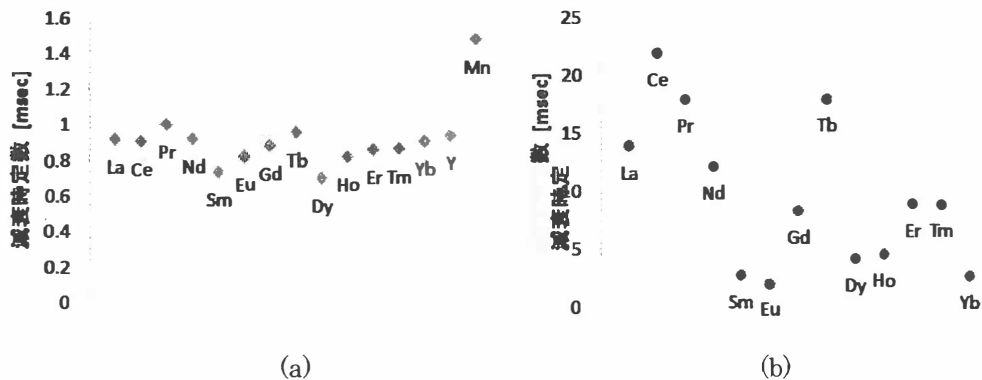


Fig.3 Decay times of the first (a) and second (b) terms in (5) as a function of the 4f electron number of co-dopants

(5)式において、第一項の減衰時定数($1/P_1$)は、共添加希土類元素の種類によらず、Mn 単独添加の場合より寿命が短い。第二項の減衰時定数($1/P_2$)は、共添加希土類元素の種類により大きく異なる。すなわち、希土類元素添加によって Mn の発光中心の遷移確率の増加が起こり、同時に、電子トラップにより寿命の増加が起ることがわかった。

変数 aA, abB は、それぞれ、Mn の励起状態にいる電子の発光遷移確率と、トラップに捕獲されていた電子の Mn の励起状態への移動確率を表す。Fig.4 に、共添加希土類元素ごとの aA, abB の値を示す。

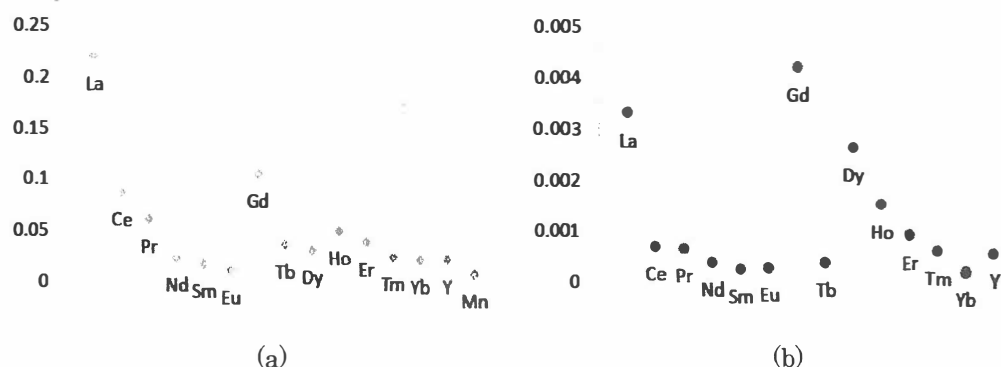


Fig.4 Values of aA and abB as a function of the 4f electron number of co-dopants.

どちらの変数も増感効果と同様の傾向を表しているが、変数 aA に比べて abB は値が小さい。ここで、 A は励起光の強度に依存する値なので、Mn の赤色発光の増感、添加希土類元素による Mn の発光中心の遷移確率 a の増加に起因していると言える。

4. 結論

固相反応法によって作製した $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ の赤色発光の減衰は、2つの指数関数では表現され、Mn 単独添加の場合に比べて寿命が増加した。これを説明するため、希土類元素添加による Mn の発光中心の遷移確率と寿命の増加を考えた発光のモデルを作成した。このモデルから記述される速度方程式の解として、Mn の赤色発光の減衰を表す式を得た。実験値とのフィッティングの結果、寿命が短い減衰項、長い減衰を表す項とに分類できた。この結果、Mn 赤色発光の増感効果は、添加希土類元素による Mn の発光中心の遷移確率の増加によると考えられる。

参考文献

- [1] A.Garcia, F.Guillen, C.Fouassier, J.Lumin **33** (1985) 15
- [2] A.N.Georgobiani, B.G.Tagiev, Inorganic Materials, **31** (1995) 16-19
- [3] F.Boitier, C.Hidaka, T.Takizawa, J.Lumin **129** (2009) 554-562

Se 化後連続ドライプロセスによる ZnSe 系バッファ層を用いた CIGS 太陽電池の試作

Fabrication of CIGS solar cell using Zn-Se buffer layer grown by
MOCVD process after selenization

¹⁾東京理科大学 理工学部 電気電子情報工学科
総合研究機構 先端デバイス研究部門

²⁾東北大学 多元物質科学研究所

川崎善史¹⁾、佐藤友昭¹⁾、中西久幸¹⁾、秩父重英²⁾、杉山睦¹⁾

Y. Kawasaki¹⁾, T. Sato¹⁾, H. Nakanishi¹⁾, S. F. Chichibu²⁾, and M. Sugiyama¹⁾

¹⁾Advanced Device Laboratories, Department of Electrical Engineering,
Tokyo University of Science

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

Abstract ZnSe buffer layer has been grown using diethylselenide [DESe] and dimethylzinc [DMZn] by MOCVD after selenization. This method is simple process using the same source as selenization. The film was deposited at different growth temperatures and timings that vary in the range, 300-500°C and 5-60 minutes respectively. The layer grown at a temperature of 500°C for a growth time of 10 minutes had a thickness of 30nm that exhibited an optical transmittance >70%. These layers demonstrated high normalized open circuit voltage and short circuit current density when grown on CIGS as a buffer.

1. はじめに

現在 Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)太陽電池用バッファ層として、化学溶液堆積(CBD)法により成長した CdS が主に用いられている。CBD-CdS には、Cd の拡散による CIGS 表面の *n* 型化、NH₃ のエッチング効果による CIGS 表面の低抵抗層の除去、高抵抗層形成によるシャントパスの低減など多くの利点があるものの、有毒な Cd の含有、複雑なウェットプロセス、開放電圧(*V*_{oc})の伸び悩みなどの課題がある。そこで気相成長法により ZnSe 系バッファ層を成長することで、無害な Zn を使用し、かつ簡単なドライプロセスによりバッファ層の作成が可能となる。さらに、CdS(*E*_g=2.4eV)に比べ ZnSe(*E*_g=2.7eV)のバンドギャップが大きいいため、短波長光の透過による太陽電池の効率向上も期待できる。ZnSe 系バッファ層の作成はこれまで多くのグループが、CBD 法[1]、蒸着法[2]、ALD 法[3]など様々な方法により行ってきた。

本グループはこれまでに、特定高圧ガスである H₂Se に比べ比較的安全・安価な、一般有機金属であるジエチルセレン(DESe)を用いた Se 化による CIGS 薄膜の作成[4]および、一般有機金属であるジメチル亜鉛(DMZn)を用いた Zn 拡散による CIGS 薄膜表面の *n* 型化によって、バッファレス太陽電池の作製を試みてきた[5]。

本研究では Se 化による CuInSe₂(CIS)および CIGS 成長後、同一の反応管内において DESe、DMZn を用い、連続してバッファ層の成長を行った。新たな装置を用いることなくバッファ層を作成することで、バッファ層作成プロセスの簡略化が可能になると考えられる。また、連続ドライプロセスにより成長した ZnSe 系

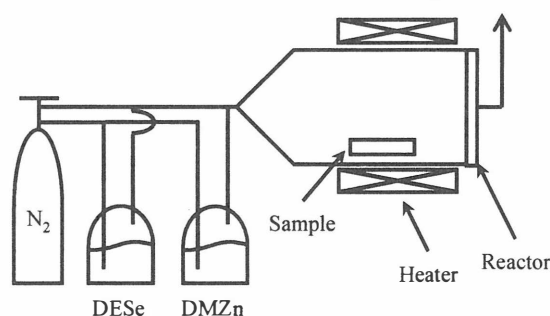


Fig.1 Schematic diagram of the selenization and the formation of ZnSe buffer layer equipment.

バッファ層を用いて太陽電池セルを作製し、電気特性を調査した。

2. 実験方法

Fig.1 に、Se 化及び ZnSe の成長を行った装置の概略図を示す。Mo/SLG 基板上に真空蒸着法で堆積した Cu-In プレカーサを Se 化した後、DESe、DMZn を用いて ZnSe 系バッファ層の成長を行った。Fig.2 に、Se 化及び ZnSe 系バッファ層の成長シーケンスを示す。Se 化は Se 化温度 515°C、Se 化時間 60min、DESe 流量 70 μ mol/min、総ガス流量 2L/min の条件下で行った。連続ドライプロセスによる ZnSe の成長は、成長温度 T_g =300~500°C、成長時間 t =5~60min、DESe 流量 70 μ mol/min、DMZn 流量 63 μ mol/min、総ガス流量 2L/min の条件下で行った。その後 RF スパッタ装置を用いて、*i*-ZnO 及び ZnO:Ga を堆積し太陽電池を試作した。また今回は、ZnSe 単膜の特性を調査するため同条件にて SLG 基板への成長も行った。

評価方法として、結晶性の確認に XRD、表面観察に SEM、組成分析に EDX、そして透過測定を行った。太陽電池セルに対しては、電流電圧測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 成長温度依存性

成長時間 t =60min 一定とし、成長温度 T_g =300~500°C と変化させ ZnSe 系バッファ層の成長を行った。Fig.3 に、SLG 基板上に成長した ZnSe の、成長温度依存性に対する透過スペクトルを示す。 T_g =500°C の試料において ZnSe のバンドギャップに起因する透過スペクトルの急峻な立ち上がりを確認できる。これは T_g が高温になることで ZnSe の堆積速度が増し、同成長時間において厚く成長したことで、短波長側の光がより吸収されたためであると考えられる。 T_g =500°C、 t =60min の条件で成長した ZnSe 薄膜の膜厚はおよそ 200nm であった。

Fig.4 に、CIS 上に成長した ZnSe の成

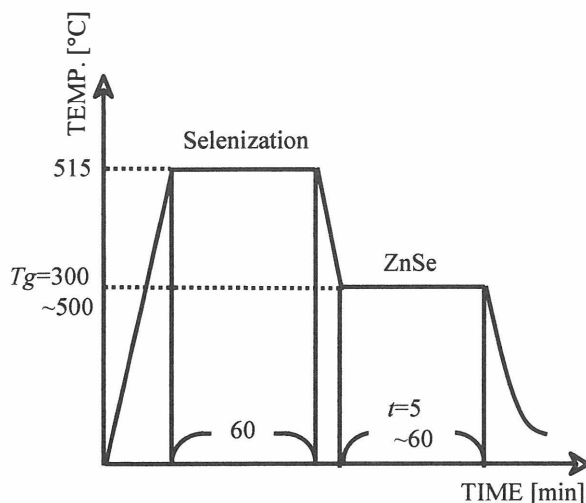


Fig.2 Temperature sequence for selenization and growing ZnSe.

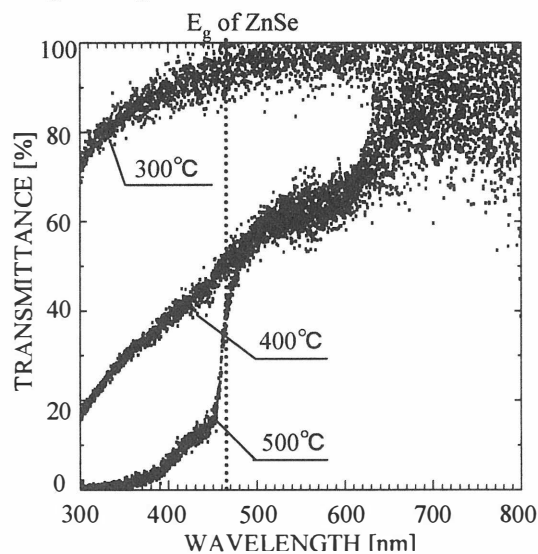


Fig.3 Transmittance spectrum of ZnSe/SLG as a function of growth temperature.

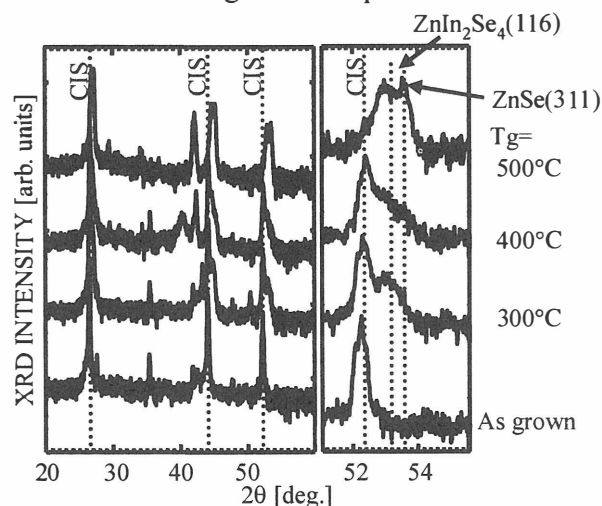


Fig.4 XRD pattern of ZnSe/CIS as a function of growth temperature.

長温度依存性に対する、広角および 53° 付近を拡大した XRD パターンを示す。Fig.4 より、すべての T_g において CIS に起因する回折ピークが高角度側に帯を引いており、拡大した XRD パターンより、CIS に起因する回折ピークとは別に、ZnSe に起因する回折ピークが確認できる。また T_g が高くなるほど ZnSe に起因する回折ピークの相対回折強度が大きくなる傾向にあると考えられる。このとき In の熱拡散の影響により形成されたとと思われる ZnIn_2Se_4 に起因する回折ピークも確認できるが、 ZnIn_2Se_4 もダイレクトバンドギャップ 3.4eV の n 型半導体なので、バッファ層として用いるには大きな問題はないと考えた。

以上の結果から、 $T_g=500^\circ\text{C}$ の条件が ZnSe の成長に適していると考えられる。しかし、 ZnIn_2Se_4 の形成も進んでしまうことから、成長時間を短くすることにより、 ZnIn_2Se_4 の形成が低減できると考えられる。

3.2 成長時間依存性

成長温度依存性の実験結果から、 $T_g=500^\circ\text{C}$ 一定とし、 $t=5\sim 60\text{min}$ と変化させ ZnSe 系バッファ層の成長を行った。

Fig.5 に、SLG 基板上に成長した ZnSe の、成長時間依存性に対する透過スペクトルを示す。 $t=15, 30, 60\text{min}$ の試料において、ZnSe のバンドギャップに起因する、透過スペクトルの立ち上がりが明瞭に確認できる。これは t が増加したことにより、ZnSe 薄膜が厚く成長したためであると考えられる。

Fig.6 に、CIS 上に成長した ZnSe の成長時間依存性に対する、広角および 53° 付近を拡大した XRD パターンを示す。拡大した XRD パターンより、 t の増加に従い、ZnSe に対して ZnIn_2Se_4 に起因する相対回折強度が大きくなる傾向にあることが確認できる。

以上の結果から、 $t=5\sim 15\text{min}$ 付近において ZnIn_2Se_4 による影響の少ない ZnSe 系バッファ層の作製が可能であると考えられる。

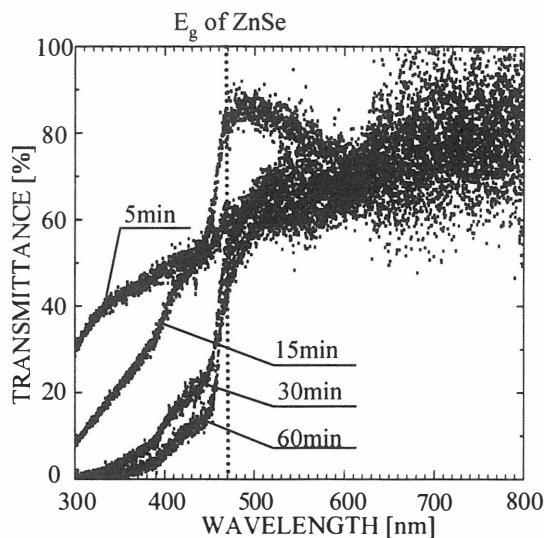


Fig.5 Transmittance spectrum of ZnSe/SLG as a function of growth time.

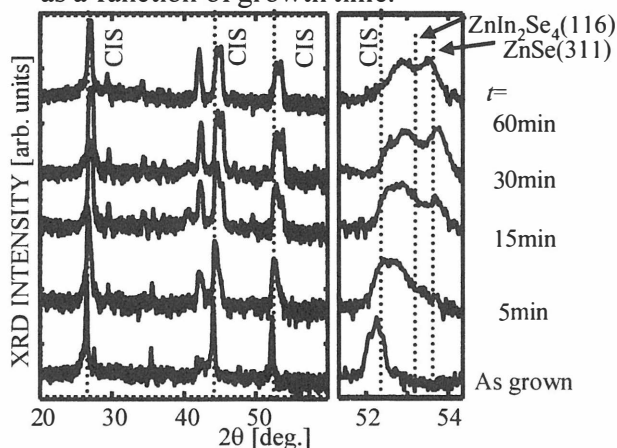


Fig.6 XRD pattern of ZnSe/CIS as a function of growth time.

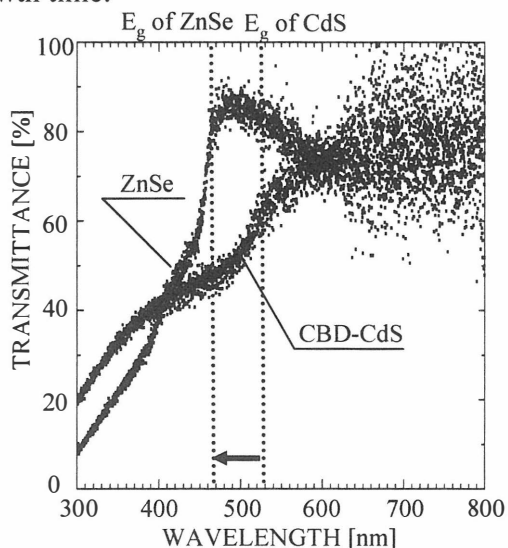


Fig.7 Transmittance spectrum of ZnSe and CBD-CdS

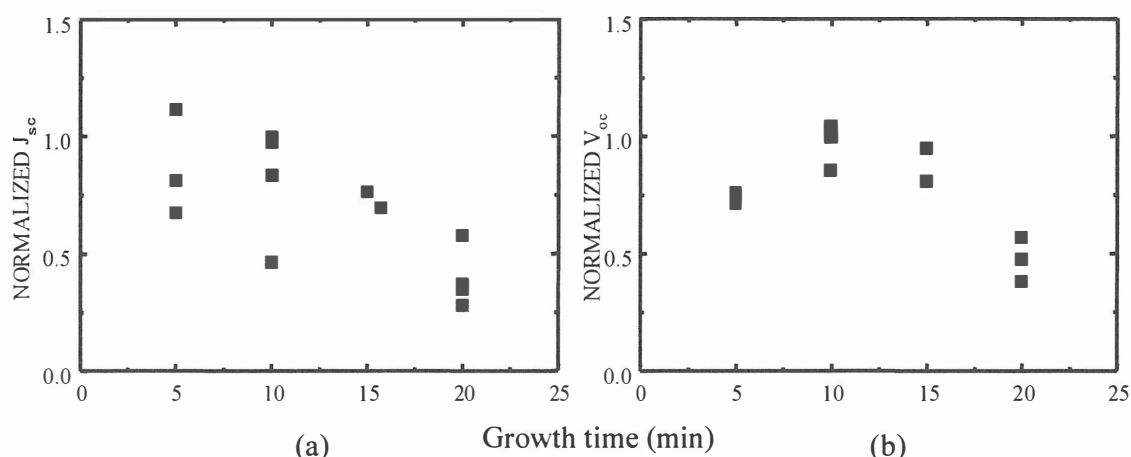


Fig.8 (a)Normalized Jsc, and (b)Normalized Voc at different growth time.

3.3 セル作成

成長温度依存性、成長時間依存性の実験結果より、本実験条件の範囲内においては、 $T_g=500^{\circ}\text{C}$ 、 $t=5\sim 15\text{min}$ 程度の場合 ZnSe 系バッファ層の成長に適していると考え、ZnO:Ga/i-ZnO/ZnSe/CIGS/Mo/SLG 構造を有する CdS 系バッファレス CIGS 太陽電池を試作した。

Fig.7 に $T_g=500^{\circ}\text{C}$ 、 $t=15\text{min}$ の条件で、SLG 基板上に今回の成長プロセスにて成長した ZnSe と、我々のグループで CBD 法により成長した CBD-CdS の透過スペクトルを示す。CdS に比べ ZnSe の E_g が大きいことに起因し、透過スペクトルの立ち上がり短波長側になっていることが確認できる。これより、セル構造に ZnSe 系バッファ層を用いることで効率向上が期待できる。

Fig.8 に、 $T_g=500^{\circ}\text{C}$ 、 $t=10\text{min}$ の条件で作成したセルの開放電圧(Voc)及び短絡電流密度(Jsc)で規格化した、Voc、Jsc の成長時間依存性結果を示す。Voc、Jsc どちらの場合においても $t=10\text{min}$ の条件が適していることが確認できる。この成長時間は ZnSe 膜厚 30nm 程度に相当する。この結果は、短時間の成長では膜厚が薄いため膜厚ムラの影響が増大し、長時間の成長では ZnIn_2Se_4 の形成が進んでしまい、それらがバッファ層内におけるキャリアの移動に影響したのではないかと考えられる。

4. 結論

有機金属を用いた Se 化後の連続ドライプロセスにより ZnSe 系バッファ層の作成が可能であることが確認できた。また In の熱拡散による ZnIn_2Se_4 の形成も確認されるが、 $T_g=500^{\circ}\text{C}$ 、 $t=10\text{min}$ の条件で成長することにより、 ZnIn_2Se_4 による影響の少ない ZnSe 系バッファ層の作成が可能であると考えられる。今回の条件で成長した ZnSe 系バッファ層では、膜厚をおよそ 30nm 程度におけるセル作成が適していると考えられる。

参考文献

- [1] A. Ennaoui *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **67** (2001) 31.
- [2,3] Y. Ohtake *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **34** (1995) 5949.
- [4] M. Sugiyama *et al.*, Thin Solid Films, **515** (2007) 5867.
- [5] A. Miyama *et al.*, Phys. Status Solidi C, **6** (2009) 1213.

簡便なドライプロセスを用いた SnS 薄膜の硫化成長

Sulfurization growth of SnS thin films using simple dry process

東京理科大学 理工学部 電気電子情報工学科

総合研究機構 先端デバイス研究部門

^{*)}インド スリ・ヴェーンカテーシュワラ大学

島本陽右、K.T. R. Reddy^{*)}、佐藤友昭、中西久幸、杉山睦、

Y. Shimamoto, K.T. R. Reddy^{*)}, T. Sato, H. Nakanishi, and M. Sugiyama,

Advanced Device Laboratory / Department of Electrical Engineering

Tokyo University of Science

^{*)} Sri Venkateswara University, Tirupati, India

Abstract

Sn precursors, deposited on soda-lime glass substrates using RF sputtering or evaporation technique, were sulfurized by S vapor. SnS films using RF-sputtered-Sn-precursor were obtained for 90 min at 330°C sulfurization. On the other hand, SnS films using evaporated-Sn-precursors were not obtained. These results may indicate that the orientation and density of Sn precursor reflect the sulfurized film quality.

1. はじめに

近年、環境問題対策の一環として、安価で環境に優しい太陽電池が求められている。現在、Si に代わる新しい太陽電池材料として高い変換効率が得られている Cu(In,Ga)Se₂ や CdTe が注目されているが、希少金属 In, Ga や有害元素 Se, Cd, Te 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。そこで我々は、Sn と S から構成される SnS に注目している。SnS はIV-VI族の斜方晶構造を持つ化合物半導体であり[1]、間接遷移型半導体と報告されているものの、 Γ 点(direct gap=1.3eV[2])での吸収係数が $\alpha \approx 10^5 \text{cm}^{-1}$ [2]と大きく、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ため、太陽電池材料に最適である。さらに、SnS の構成元素である Sn と S はクラーク数がそれぞれ 15 位、30 位と地殻中に豊富に存在し、安価に入手することができる。また、人体や環境への影響を与えない物質を使用していることから SnS は次世代の太陽電池材料として期待される。近年、SnS は様々な方法により成長が試みられており、CdS/SnS 構造の太陽電池セルにおいて変換効率 1.3% が得られている[3]。しかし、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、環境面で問題が残る。そこで我々は、工業的利点の多いドライプロセスである硫化法により、SnS 薄膜の成長を行ってきた[6]。しかし、まだ SnS 薄膜の成長のメカニズムは解明されていない点が多い。そこで、本報告では、簡便で、低コストでの成長が期待できる硫化法の、プレカーサの配向性と成長時間に対するメカニズムの解明を行った。

2. 実験方法

ソーダライムガラス (SLG) 基板上に、①RF スパッタ法、及び、②蒸着法にて Sn を約 200nm 程度堆積させ Sn プレカーサとした。その後、硫化装置を用いて Sn プレカーサを S 雰囲気

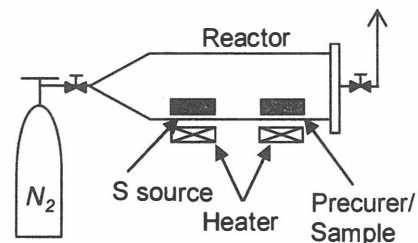


Fig.1 Schematic diagram of sulfurization equipment

気中に晒すことにより、SnS 薄膜の成長を行った。Fig.1 に硫化装置の概略図を示す。S 源として S 粉末 2.0g を石英ボートにて加熱させた。硫化条件は、成長温度を 330℃一定とし、リアクタ内を真空に保ち閉管の状態とした。成長時間は 30 分～150 分と変化させた。得られた試料の構造評価に XRD 測定、表面観察及び組成分析に SEM/EDX 測定を行った。

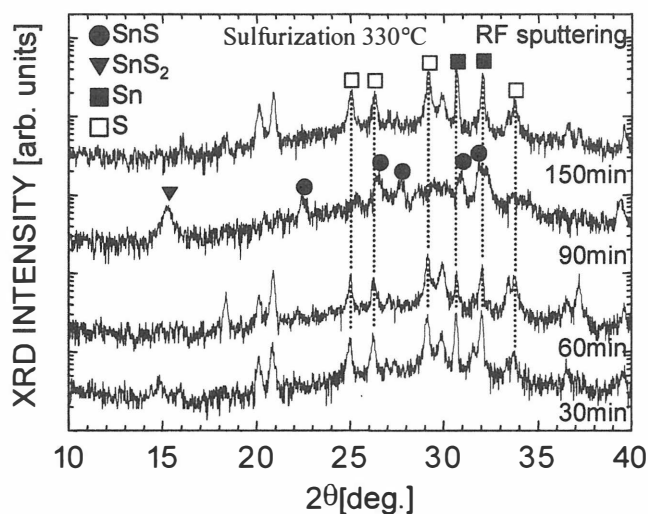
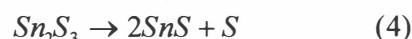
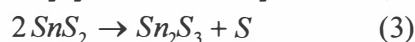


Fig.2 Representative XRD patterns of SnS films using RF-sputtered-Sn-precursor.

3. 結果および考察

3.1 RF スパッタ法で堆積した Sn プレカーサの硫化

Fig.2 に RF スパッタ法にて堆積した Sn プレカーサを硫化した試料の XRD パターンを示す。30 分及び 60 分間硫化した試料では、S 及び Sn 等に起因する回折ピークが確認された。90 分間硫化した試料では SnS₂ 等の異相も混入しているが、主として SnS に起因する回折ピークが確認された。150 分間硫化した試料では SnS に起因する回折ピークは確認されず、S 及び Sn 等に起因する回折ピークが確認された。Reddy らは、蒸着法の場合、以下に示す 4 つの過程を経て SnS が成長すると報告している[7]。



この考え方を硫化に適応させると、今回の結果は 90 分間硫化した試料では、SnS と SnS₂ が含まれるため(2)式と(4)式の状態が混在していると考えられる。一方 150 分間硫化した場合では、反応途中である SnS₂ が SnS に変化すると考えられるが、実際には S 及び Sn 等に起因する回折ピークが確認された。このことから、330℃で硫化した場合、時間が経ちすぎると SnS から S 及び Sn に変化すると考えられる。硫化法では蒸着法とは異なる過程があり、長時間の硫化では SnS を得ることができず、適切な硫化時間の検討が重要である。Table1 に EDX の結果を示す。S/Sn 比より 90 分間硫化した試料が最もストイキオメトリーに近いことがわかる。また 150 分間硫化した試料では S/Sn 比が一番低いことから、こちらからも長時間の硫化は適切ではないと考えられる。以上のことから、SnS は単純に Sn プレカ

Table1 Representative chemical composition of SnS films using RF-sputtered-Sn-precursor.

Time[min]	S/Sn ratio
30	0.79
60	0.81
90	0.88
150	0.72

Table2 Representative chemical composition of SnS films using evaporated-Sn-precursor.

Time[min]	S/Sn ratio
30	1.10
60	0.62
90	1.31
150	0.90

ーサに S が拡散して得られるのではなく、いくつかの成長プロセスを経て成長することが示唆された。

3.2 蒸着法で堆積した Sn プレカーサの硫化

Fig.3 に蒸着法にて堆積した Sn プレカーサを硫化した試料の XRD パターンを示す。30 分及び 60 分間硫化した試料では主として S に起因する回折ピークが確認された。90 分間硫化した試料では、SnS₂ に起因する回折ピークのみが確認された。更に 150 分硫化した試料からは回折ピークそのものが確認できなかった。いずれにしても、蒸着法で堆積した Sn を 330℃ で硫化した場合、SnS を得ることはできなかった。これらのことから、同じガラス基板上に同じ膜厚の Sn を堆積した Sn プレカーサを用いたにも関わらず、硫化後に得られた薄膜には大きな差異があった。Table2 に EDX の結果を示す。RF スパッタ法を用いた試料より S/Sn 比が高い傾向が確認できる。未反応の S が薄膜表面に堆積していることも考慮する必要があるが、蒸着法を用いた試料では S と反応しやすい傾向があると考えられる。

この理由を明らかにするため、Sn プレカーサの堆積方法により結果が違ったため、Fig.4 に RF スパッタ法及び蒸着法で SLG 上に堆積した Sn プレカーサの XRD パターンを示す。いずれも Sn に起因した回折のみが確認できた。しかし主ピークに着目すると、RF スパッタ法にて堆積した試料では(101)、蒸着法を用いて堆積した試料では(200)であり、配向性が違うことが確認できた。このことが今回、RF スパッタ法で堆積したプレカーサを硫化した試料からは SnS が確認

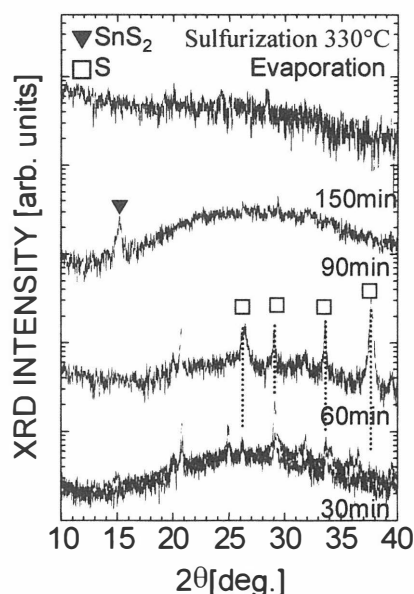


Fig.3 Representative XRD patterns of SnS films using evaporated-Sn-precursor.

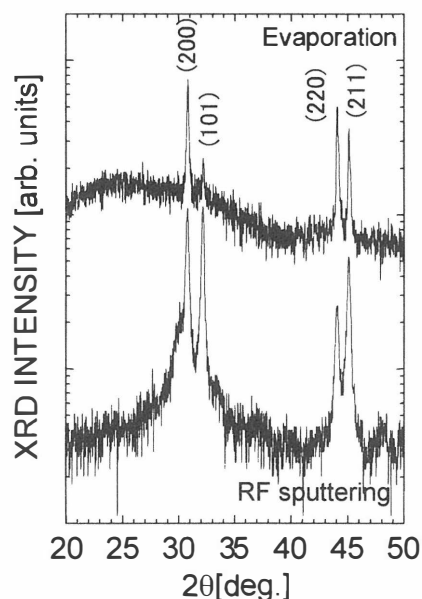


Fig.4 Representative XRD patterns of Sn films by RF sputtering and evaporation.

され、蒸着法で堆積したプレカーサを硫化した試料からは SnS が確認されなかった一因であると考えられる。また別の要因として Sn の堆積方法によってプレカーサの密度が違い、S との反応速度が異なった可能性も考えられる。

4. 結論

ドライプロセスである硫化法を用い、SLG 基板上に RF スパッタ法及び蒸着法を用いて堆積した Sn プレカーサを硫化し、次世代太陽電池材料 SnS 薄膜を成長した。Sn プレカーサの堆積方法が異なると、プレカーサの配向性や密度が異なることから、同一条件で硫化した場合でも得られる薄膜に差異があることがわかった。また、硫化時間に応じて異相が確認できることから、SnS は単純に Sn と S が反応して得られるのではなく、いくつかの成長プロセスを経て成長することが示唆された。今後は、簡便に高品質薄膜が得られるよう、SnS 薄膜の硫化プロセスを更に解明する必要がある。

謝辞

本研究を行なうにあたり援助を受けた、財団法人双葉電子記念財団「自然科学研究」に心より感謝します。御協力いただきました本研究室修士 1 年村田芳綱氏、藤原千佳女史に心より感謝します。

参考文献

- 1) W. Hofmann, *Zeitschrift für Kristallographie* **92**, 161 (1935).
- 2) G. Valiukonis *et al.*, *Phys. Status Solidi B* **135**, 299 (1986).
- 3) K. T. R. Reddy *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 3041 (2006).
- 4) D. Avellaneda *et al.*, *Thin Solid Films* **515**, 5771 (2007).
- 5) N. K. Reddy *et al.*, *Solid-State Electron.* **49**, 902 (2005).
- 6) M. Sugiyama *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 4494 (2008).
- 7) K. T. R. Reddy *et al.*, *Materials Letters* **56**, 108 (2002).

錯体重合硫化法によるEu添加チオガレート蛍光体の作製及び評価

Synthesis and characterization of Eu-doped thiogallate phosphors by polymerized complex sulfurization method

長岡技術科学大学 工学部 電気系
本多 辰也, 大野 桂慶, 加藤 有行

Tatsuya Honda, Katsuyoshi Ohno, Ariyuki Kato

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

Abstract

Eu-doped SrGa_2S_4 thiogallate phosphors were prepared by polymerized complex sulfurization method. XRD patterns show the existence of SrGa_2S_4 phase and green-yellow emissions due to Eu^{2+} ions were observed in all samples sulfurized at temperature range of 700 ~ 1000°C. Calcination and sulfurization temperature were optimized by XRD, EPMA, SEM and PL. The quantum efficiency of the sample synthesized under the optimized condition was 29% which was comparable to those of solid state reaction.

1.はじめに

緑-黄色領域の広いスペクトルの発光を示すEuを添加したチオガレート化合物 SrGa_2S_4 は高い発光効率を持つことが知られている[1]. 我々はこの材料に高濃度のEuを添加しても濃度消光が起こらない点に着目し, 超小型波長可変レーザー等への応用へ向けた研究を行ってきた[2]. その作製には母体の結晶性, 発光中心となるEuの均一な分布が重要になるが粒子間の接触点から反応が進む固相反応では固相状態での材料の均一分布が難しいため, 反応後もその組成にムラが残ってしまうという問題があった.

そこで我々は高濃度Eu添加したチオガレート化合物 SrGa_2S_4 の前駆体を組成ムラがなく材料を均一に分散でき, 比較的低温(1000°C以下)で合成できるクエン酸を用いた錯体重合法を採用した[3-5]. 錯体重合法で得た前駆体を硫化させるという手法でチオガレート化合物を作製し, Eu高濃度添加へ向けて作製条件の最適化を行った.

2.実験方法

$\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Eu}5\%$ を作製するため, Fig. 1に示すクエン酸を用いた錯体重合法で酸化前駆体の合成を行った. 出発材料である化学量論的に秤量した $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7.806\text{H}_2\text{O}$ [4], $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液にクエン酸を加え攪拌しキレート化させた. 120°Cで脱水, 重合させた後, 空気中で350°Cの温度で熱分解させることにより赤褐色の物質を得た. それを空気中で700°Cから900°Cで6時間焼成し白色の前駆体を得た. さらに前駆体粉末を直径1 cm, 厚さ1 mmのペレットにして硫化させた. 硫化温度は700°Cから1000°Cで行い, 硫化温度に達するまでは N_2 雰囲気温度上昇させ, 硫化温度に達した後は $\text{H}_2\text{S}(5\%) + \text{N}_2$ の雰囲気, 流量30 ccmの条件で3時間, 硫化を行った.

得られた試料はX線回折, EPMA, SEMで組成及び構造を評価し, PL, PLE, 量子効率の測定により発光特性を評価した.

XRD測定にはX線回折装置のRigaku RAD-3Aを用い、 θ - 2θ の連続走査で測定した。EPMA測定はShimadzu EPMA-1600を用いた。一つの試料に対し、三か所で定量分析を行い、その平均から組成を求めた。

PLスペクトルの測定は励起光源に波長が325 nmのHe-Cdレーザー(Omnichrome 3056, 15.0 mW)を用いて室温において測定した。試料からのPLは石英レンズ($f=100$ mm)で集光した後、分光器(Nalumi RM-23, $f=1$ m)で分光した。そして、光電子増倍管(浜松ホトニクス R943-02)と光子カウンタ(浜松ホトニクス C767)を用いて検出し、分光感度補正を行いスペクトルを得た。

PLEスペクトルは励起光源に150Wのキセノンランプからの光を差分散ダブル分光器(リッシー応用光学 MC-30NW)により単色光にしたものを用い、モニター波長を531 nmとして測定した。得られたPLEスペクトルに対しては、光源分布補正を行った。

室温における量子効率の測定には積分半球を用い、波長441.6 nmのHe-Cdレーザー(Omnichrome 4056, 41.0 mW)を励起光に用いて行った。積分半球内の励起光と試料からの発光を分けるため、バンドパスフィルタ(HOYA B390)とローパスフィルタ(東芝 Y49)を使用し、光電子増倍管とpAメーターを用いて検出した。

3.結果と考察

(i)前駆体焼成温度依存性

まず、前駆体焼成温度の最適化を行うために前駆体焼成温度を700°Cから900°Cで変化させ、得られた前駆体を800°Cで硫化した。Fig. 2に各試料のXRDパターンを示す。すべての試料で SrGa_2S_4 に対応する回折ピークが確認できたが SrGa_2O_4 , Ga_2O_3 のものとされる酸化物のピーク(↓で示す)も存在している。その中で800°Cで前駆体を焼成し、硫化させたものが酸化物のピークが最も小さかった。

PL測定の結果をFig. 3に示す。すべての試料から530 nm付近にピークを持つ緑-黄色のブロードな発光が見られた。この発光は SrGa_2S_4 内の Eu^{2+} からの発光であり、 $4f^65d-4f^7$ によるものである[1]。XRDで最も酸化物が少なかった800°Cでの試料による発光ピークが、固相反応法により作製されたものによるピーク(533 nm)に最も近く[6]、その前後の温度の試料の発光のピークはわずかに短波長側へシフトしている。Ceを添加した SrGa_2S_4 については、 O^{2-} が増加すると S^{2-} に比べ O^{2-} の配位子場が強いため、発光スペクトルが短波長側へのシフトするという現象が報告されており[7]、

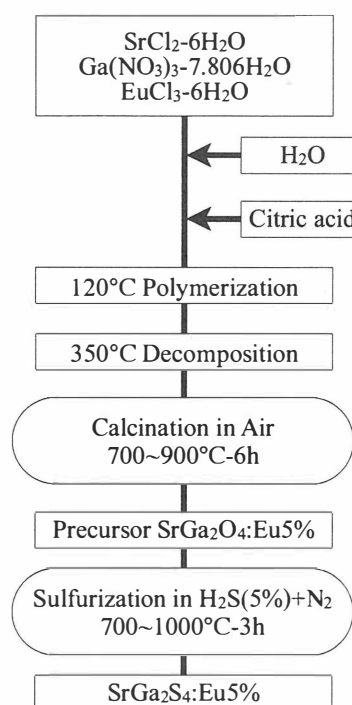


Fig. 1 Flow chart of synthesis process.

今回の試料でも残留した O^{2-} の影響で発光スペクトルが短波長側へのシフトした可能性がある。

以上の測定結果より硫化した試料には $SrGa_2O_4$, Ga_2O_3 の酸化物が $SrGa_2S_4$ 中に混在しているが前駆体焼成温度 $800^{\circ}C$ で最も少なくなることがわかった。そこで、前駆体焼成温度条件を $800^{\circ}C$ に決定した。

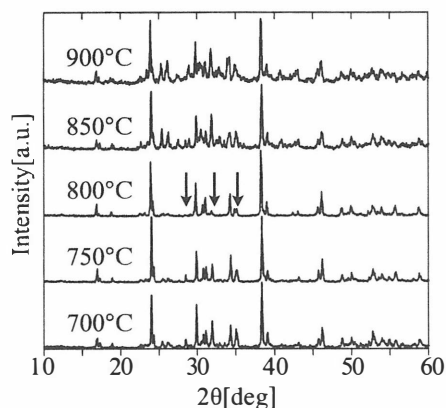


Fig. 2 XRD patterns of sulfurized samples at various calcination temperatures.

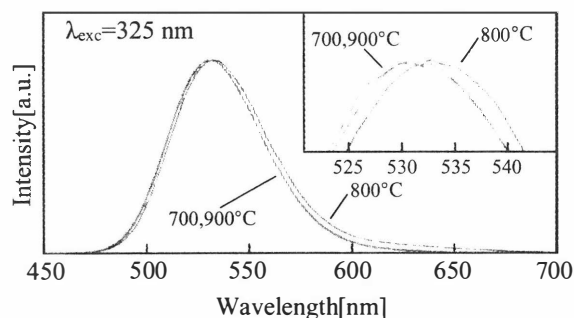


Fig. 3 Room temperature PL spectra of sulfurized samples at various calcination temperatures.

(ii)硫化温度依存性

次に前駆体の焼成温度を $800^{\circ}C$ に固定し、硫化温度を $700^{\circ}C$, $800^{\circ}C$, $900^{\circ}C$, $1000^{\circ}C$ に変化させ硫化した。Fig. 4に各硫化温度で得た試料のEPMAによる組成分析の結果を示す。各試料の組成と $SrGa_2S_4$ の理想点を示し、各点にある数値は酸素と硫黄の和(VI族元素)に対する酸素の比を表している。硫化温度が低い試料ほどVI族元素の組成比が高く、 $1000^{\circ}C$ で硫化したものが理想点に最も近いが、 $1000^{\circ}C$, $900^{\circ}C$ で硫化した試料はVI族元素に対する酸素の比が高い。

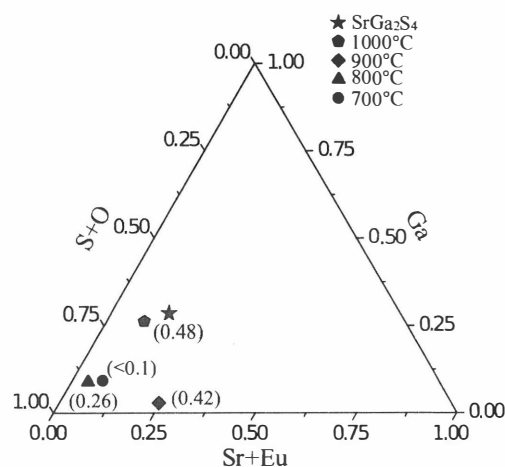


Fig. 4 Composition of samples at various sulfurization temperatures.

Fig. 5は各試料を10000倍に拡大したSEM像である。硫化温度の変化で粒形状が変化しており、 $700^{\circ}C$ での硫化で得た試料の粒径は最も小さく、比較的形状が均一であったが、それ以上の硫化温度では粒径が大きい。これは高温での固相反応による粒成長によると考えられる。高温での硫化ほど酸素の組成比が高かったが、これは硫化条件が高温であるほど硫化温度に達するまでの窒素雰囲気時間が長く、その間に粒子間の固相反応が硫化より先に進んでしまったことが原因で、その後の硫化が抑制されたと考えられる。

$1000^{\circ}C$ で硫化した試料のPL, PLEの結果をFig. 6に示す。比較のために $1000^{\circ}C$ で固相反応法により得た $SrGa_2S_4$ 多結晶粉末蛍光体の結果[6]も共に示してある。PL, PLEとも固相反応と同様のスペクトルが得られ、 $700^{\circ}C$ から $900^{\circ}C$ で硫化した試料の発光のバンド幅は固相反応法によるものとほぼ等しかった。一方、 $1000^{\circ}C$ で硫化し

たものは固相反応法による試料より若干狭くなった。この発光バンド幅の変化は試料のEuの周りの結晶場の変化による不均一幅の変化と考えられる。この結晶場は結晶性や組成ムラの影響を受けている。錯体重合硫化法を用いたものは同じ温度で作製した固相反応法による試料のものより発光バンドが狭かったことから、今回の方法で組成ムラが改善されている可能性がある。

室温での量子効率 η は29%に達し、固相反応法による試料の30%の量子効率に匹敵するものが得られた。錯体重合硫化法を用いることで短時間で従来の固相反応法による試料と同等の量子効率を得る試料が作製できた。今後はこの二つの手法でEu濃度を上げた試料を作製し、得られる試料の発光特性を調べる予定である。

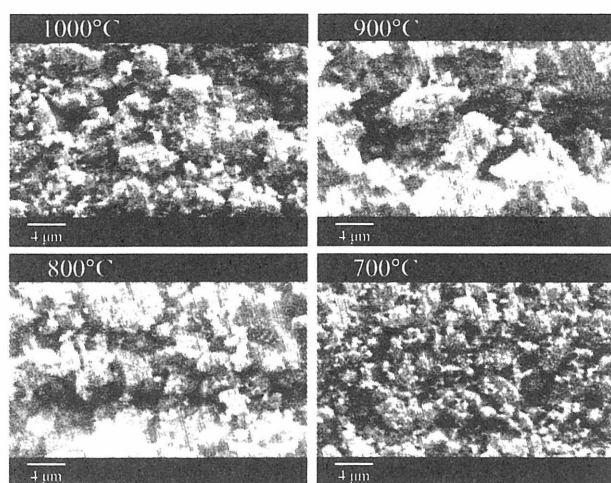


Fig. 5 SEM images of samples at various sulfurization temperatures.

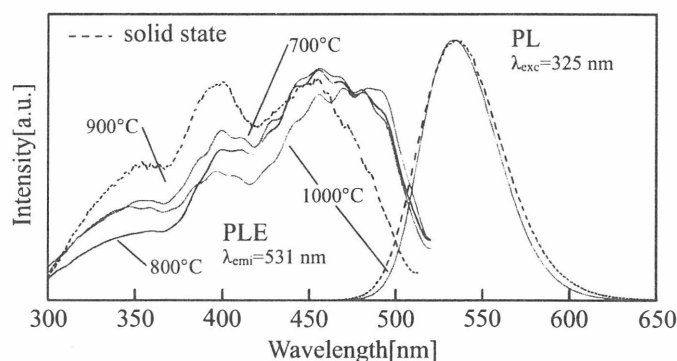


Fig. 6 Room temperature PL and PLE spectra of samples at various sulfurization temperatures and by solid state reaction method.

4. 結論

錯体重合硫化法によりEuを添加したチオガレート化合物 SrGa_2S_4 を作製した。固相反応法よりも短時間の合成時間で同等の量子効率を有する試料を作製できた。

800°Cでの前駆体作製が最も硫化後の結晶性に優れていた。その後の硫化条件によりその組成、構造、発光特性は変化した。硫化温度が高いほど組成は理想的なものになるが酸化物の残留が増えた。酸化物の残留を減らすことが今後の課題であり、そのためには硫化温度に達するまでの温度の上昇レート、硫化雰囲気(H_2S 濃度等)の調整が必要であると考えられる。

参考文献

- [1] T.E. Peters, J.A. Baglio : Journal of The Electrochemical Society **119** 230-236(1972).
- [2] A. Kato, S. Iida, M. Yamazaki, E. Yamagishi, C. Hidaka, T. Takizawa : Journal of Physics and Chemistry of Solids **66** 2076-2078(2005).
- [3] Y. Suzuki, M. Kakihana : Journal of the Ceramic Society of Japan **115** 612-614(2007).
- [4] C. Lee, V. Petrykin, M. Kakihana : Journal of the Ceramic Society of Japan **117** 377-380(2009).
- [5] Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang : Optical Materials **20** 13-20(2002).
- [6] 野口 寛, 大野 桂慶, 本多 辰也, 加藤 有行 : 応用物理学会多元系機能材料研究会平成20 年度 成果報告集 141-144(2009).
- [7] E. Gambarov, A. Bayramov, A. Kato, S. Iida : Physica Status Solidi (c) **3** 2726-2729(2006).

非真空プロセスによる $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の作製及び 硫化水素濃度依存性

Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film under Non-Vacuum Condition and Hydrogen Sulfide Concentration Dependence

福井 雄貴、田中 久仁彦、打木 久雄
(長岡技術科学大学)

Yuki Fukui, Kunihiro Tanaka, and Hisao Uchiki
Nagaoka University of Technology

Abstract $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) layers were prepared by sol-gel sulfurizing method. Hydrogen sulfide(H_2S) concentration dependence of properties of CZTS films was investigated. H_2S concentrations were 3%, 5%, 10% and 20%. XRD patterns of CZTS films on Mo/SLG substrates with all H_2S concentrations indicated CZTS peaks. For H_2S 3%, width of the (112) peak is narrowest than other H_2S concentrations. The CZTS films with H_2S 3% and H_2S 20% are composed of $\sim 2 \mu\text{m}$ sized grains. High quality CZTS films were obtained with H_2S 3%.

1. 研究背景

石油資源の枯渇や地球温暖化の対策として、環境に優しい太陽電池が注目されている。現在、最も普及しているのは Si 結晶系の太陽電池であり、20%程度の高い変換効率を持っている。また、Si 結晶系太陽電池よりコストが低いアモルファス Si 薄膜太陽電池がある。しかし、結晶系 Si は間接遷移型半導体であるため光吸収層として性能面的に不向きでコスト面にも限界があり、アモルファスは光劣化の問題がある。そこで注目されているのが化合物系太陽電池である。その中でも $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (以下 CIGS)系薄膜太陽電池が良く知られており、次世代の太陽電池として期待されている。しかし、CIGS 系薄膜太陽電池の光吸収層は適当な光学特性を持っているものの、貴重で高価な In、有毒な Se が含まれているため、コストや環境面で不安な点がある。

そこで、本研究では、CIGS のかわりに構成元素が豊富に存在し、安価で無毒である $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (以下 CZTS)を光吸収層とする太陽電池を研究している。CZTS は直接遷移型半導体であり光吸収層として最適な光学特性($E_g = 1.5 \text{ eV}$, $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$)を持っている。CZTS を用いるだけで低コスト化が可能であるが、更に低コストでかつ容易に作製するために、我々は非真空で CZTS 薄膜を作製する研究を行ってきた。CZTS 光吸収層はゾルゲル硫化法(銅、亜鉛、錫を含む溶液を塗布し H_2S を含む雰囲気中で加熱処理し、CZTS を得る方法)で作製している。前回[1]は CdS 界面層について最適化を行った。今回は CZTS 薄膜の硫化水素濃度依存性について調査し、より良い CZTS 薄膜を得ることを目的とした。

2. 作製方法と評価方法

2.1 CZTS の作製方法：ゾルゲル・硫化法

モノエタノールアミンによる Mo 下部電極の劣化を防止するために、酢酸アンモニウムを安定剤として 2-メトキシエタノール中に酢酸銅、酢酸亜鉛、塩化錫を溶解させゾルゲル溶液(金属濃度 0.35 M の劣化防止層用)を作製し、Mo をコートした SLG 基板上にスピコートで 3 回塗布・乾燥($300^\circ\text{C} \cdot 5 \text{ min}$)を繰り返し成膜した。次にモノエタノールアミンを安定剤とした金属濃度 1.75 M の CZT ゾルゲル溶液を劣化防止層上にスピコートで 5 回塗布・乾燥($300^\circ\text{C} \cdot 5 \text{ min}$)を繰り返し成膜した。最後に作製し

たプリカーサを $\text{N}_2+\text{H}_2\text{S}$ (3%, 5%, 10%, 20%) 雰囲気 $500^\circ\text{C} \cdot 1\text{ h}$ 加熱処理を行うことで CZTS 薄膜を得た。また、透過・反射率測定時と SEM では CZTS 層を SLG 基板上に堆積させ評価した。その他の測定では Mo/SLG 基板上に堆積させた。

2.2 評価方法

作製した薄膜の硫化水素濃度依存性について以下により評価した。

- ①透過・反射率測定により、 $(\alpha h\nu)^2$ プロットでバンドギャップ E_g を求めた。
- ②X 線回折(XRD)測定により、薄膜の物質同定や結晶性の違いを調べた。
- ③電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)により、組成比の変化を調べた。
- ④走査型電子顕微鏡(SEM)により、薄膜の表面モフォロジー、断面観察と膜厚算出を行った。

3. CZTS 薄膜の硫化水素濃度依存性

Fig.1 に XRD の H_2S 濃度依存性を示す。全ての膜から CZTS に対応するピークがみられた。Fig.2 はその内の(112)面に関してのピークを拡大し、膜厚で規格化した図である。実線が実測データで破線が $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$ の 2 つのピークを分離した線である。それぞれピークの半値全幅を算出した結果、 H_2S 5%が一番広く、一番狭いのは H_2S 3% であることがわかった。

硫化水素濃度を 3%, 5%, 10%, 20%と変化させた時の表面と断面 SEM 像を Fig.3 に示す。表面の結果を見ると、 H_2S 3%と H_2S 20%は明らかに粒径が大きくなっていることが確認できた。 H_2S 5%と H_2S 10%は粒径が小さいものが密集していた。また、 H_2S 10%は H_2S 5%よりも粒は大きめだが隙間が多く見られた。

EPMA 結果を Fig.4 に示す。 H_2S 5% < 10% < 20%と S 含有量は増加しているが H_2S 3%は濃度が薄いにもかかわらず S 増加していた。これは、 H_2S 5% ~ 20%

と硫化のプロセスが違うことを示している。この違いはこれから検討する必要がある。

$(\alpha h\nu)^2$ プロット結果を Fig.5 に示す。この結果より、 E_g が 1.5 ~ 1.6 eV であることが確認できた。また、 H_2S 5%は 1.3 eV あたりから緩やかな立ち上がりが見られている。これは、S 欠陥があり結晶性がよくないからと考えている。

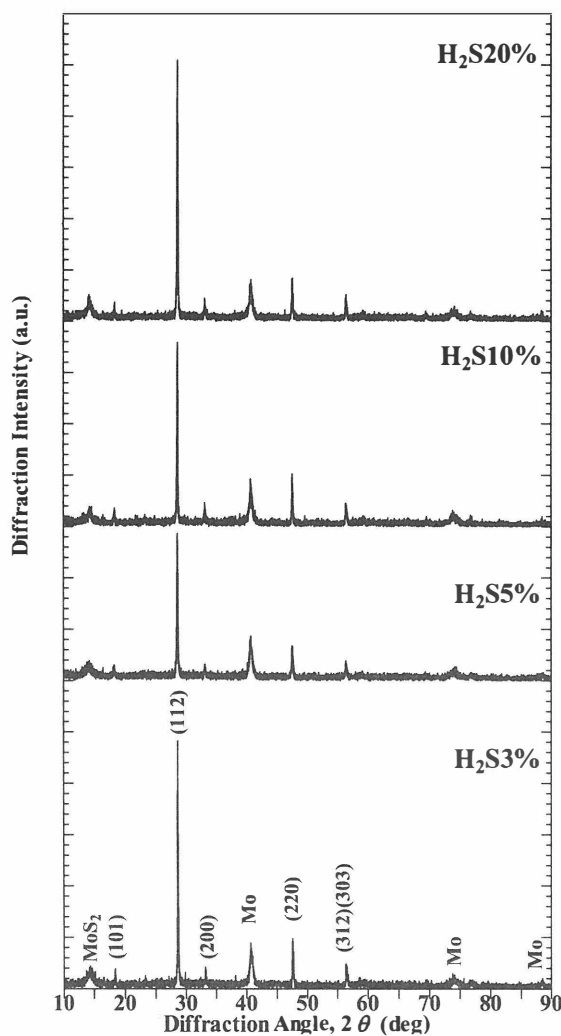


Fig.1 XRD of CZTS

Fig.6 に透過率と反射率の硫化濃度依存性についての結果を示す。透過率は H_2S 20%が最大で反射率は H_2S 3%が最大であった。また、 H_2S 5%だけ 1.2 eV あたりの吸収が見られた。XRD から H_2S 5%は結晶性が悪く、また EPMA より S 欠陥もあることから欠陥準位による吸収によるものと考えている。

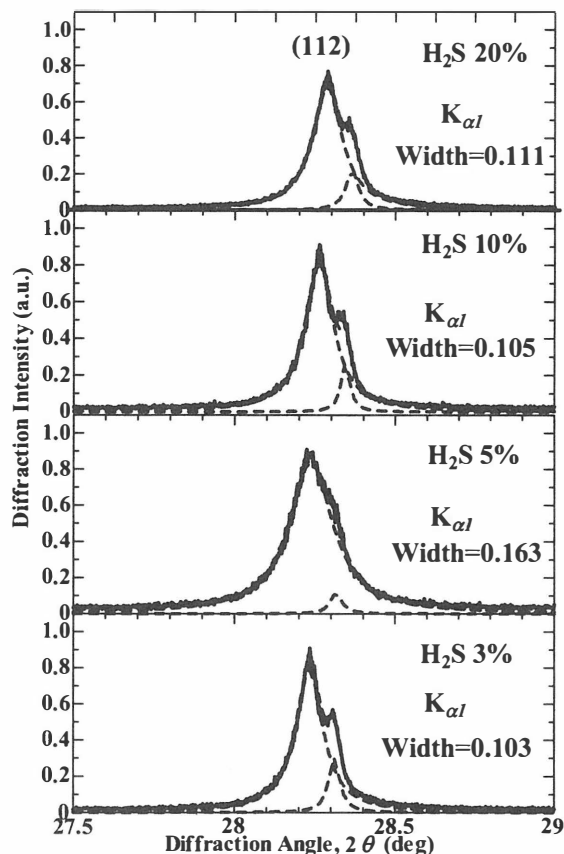


Fig.2 XRD of CZTS (112)plane

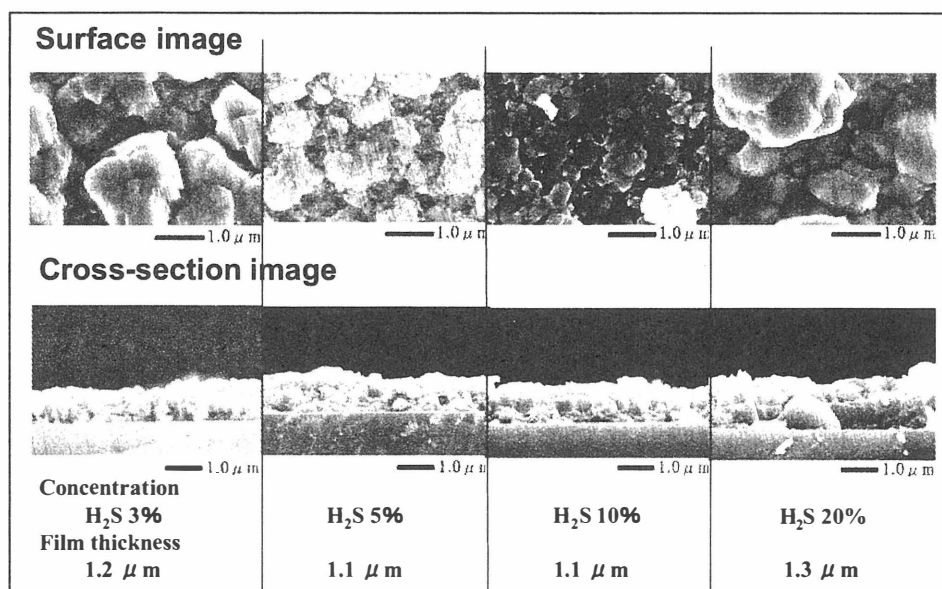


Fig.3 Surface and cross-section images of hydrogen sulfide concentration dependence

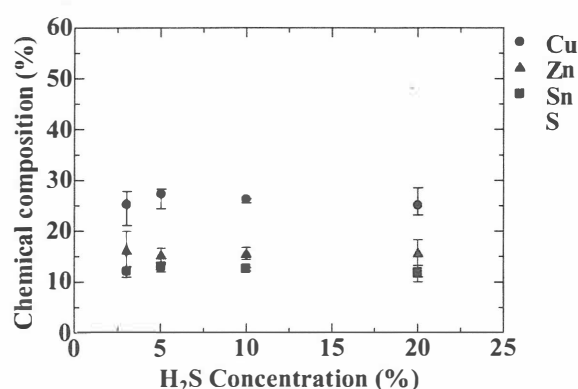


Fig.4 EPMA result of hydrogen sulfide concentration dependence

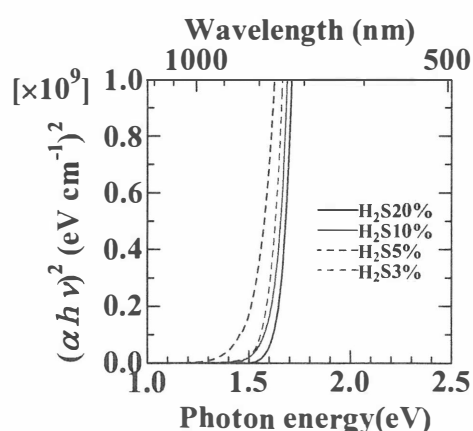


Fig.5 $(\alpha h\nu)^2$ plot result of hydrogen sulfide concentration dependence

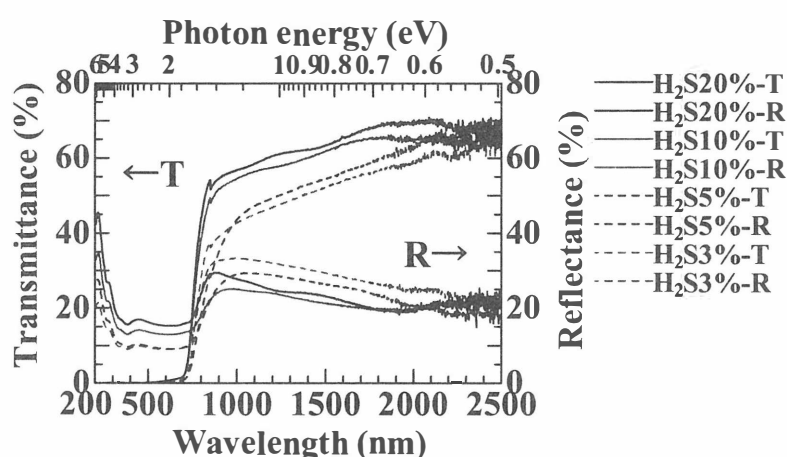


Fig.6 Transmittance and reflectance results of hydrogen sulfide concentration dependence

4. まとめ

硫化水素濃度依存性を測定した結果、 H_2S 3%はSEMとXRDより粒径が大きく結晶性の良い薄膜であることがわかった。組成比については H_2S 5% < H_2S 10% < H_2S 20%と H_2S 濃度が濃い順にS含有量が少しずつ増加しているが、 H_2S 3%は濃度が薄いにもかかわらず増加している。これは、 H_2S 5%～20%と硫化のプロセスが違うことを示している。透過率測定より、 H_2S 5%だけ1.2 eVあたりからの吸収が見られた。これは、S欠陥があり結晶性がよくないからと考えた。結晶性、粒径の観点、そしてコスト面や安全面から濃度が低い H_2S 3%が硫化に適していることがわかった。

謝辞

本研究の一部は内田エネルギー科学振興財団試験研究費助成と科学研究費補助金(21760231)の援助を受けております。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 応用物理学会・多元系機能材料研究会・平成20年度 成果報告集 pp.67-70.

Si(111) 基板上 GaSb/AlSb 多重量子井戸構造の作製とその評価

Characterization of GaSb/AlSb multiple-quantum-well structures grown on Si(111) substrates

長岡技術科学大学 工学部 電気系
* 東北大学 学際科学国際高等研究センター

豊田英之、三上明弘、*遠藤哲郎、神保良夫、内富直隆
Hideyuki Toyota, Akihiro Mikami, *Tetsuo Endoh, Yoshio Jinbo, Naotaka Uchitomi
Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

*Center for Interdisciplinary Research, Tohoku University

Abstract GaSb/AlSb multiple quantum well (MQW) structures were grown on Si(111) and Si(001) substrates using 5 nm AlSb initiation layers to compare their structural and optical properties. The AFM image of MQW on Si(111) substrate showed smoother surface morphology having roughness RMS value of 8.9 nm than that of MQW on Si(001) having roughness RMS value of 14.6 nm. Observed RHEED patterns from both MQWs suggest that both the GaSb films are under tensile strain at growth temperature. From the ϕ -scan XRD measurements of the MQW on Si(111), (422), (242) and (224) reflection peaks of GaSb layer and Si substrate revealed no substantial evidence of alignment of the GaSb(111) surface with the Si(111) surface by 30° rotation. Photoluminescence (PL) spectra at 1250 ~ 1400 nm were observed for both MQWs. It was also found that the MQW on Si(111) substrate exhibits less temperature dependence.

1. 本研究の目的

近年、光情報通信の発展により、1.30 ~ 1.55 μm の赤外光デバイスの需要が高まっている。この波長領域の材料として、現在のところ InGaAsP 系化合物半導体が用いられているが、もう一つの候補として、アンチモン系半導体 (GaSb, AlSb) が存在する (図1)。この材料については、GaSb/AlGaSb 多重量子井戸構造 (MQW) のレーザー発振¹⁾、InAs/GaInSb MQW によるフォトダイオードの作製等の報告例があるものの、我々の知る限り実用化されたものはまだ存在しない。しかし、この材料は、AlSb 緩衝層を用いることにより Si ウェハー上への高品質な成膜の可能性があることが示されている。²⁾ シリコンウェハー上への赤外光素子作製が可能になれば、低コスト化だけでなく、近年注目されるシリコンフォトニクス実現につながる可能性があり、非常に大きな意義があると考えられる。さらに、GaSb と AlSb の格子定数が近い

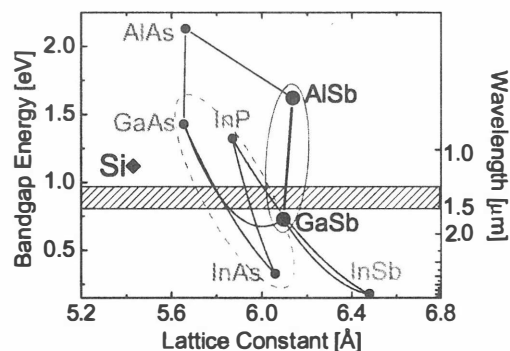


Fig. 1: Lattice constants and band-gap energies of III-V semiconductors.

めに(格子不整合:約0.6%)、GaSbを井戸層、AlSbをバリア層とした高品位な type-I 量子井戸構造の作製が可能である。そこで、我々は、AlSb 緩衝層を用いた Si(001) ウェハー上への GaSb 薄膜、GaSb/AlGaSb MQW 構造の作成を行ない、比較的低転位のエピタキシャル膜が得られること、MQW 構造からの約 $1.55\mu\text{m}$ の発光を確認した。³⁾ しかし Si 上赤外発光デバイス実現のためには、さらなるエピタキシャル膜の高品質化が必要と考えられる。そこで、本研究では、これまで報告例の少ない Si(111) 面上への GaSb 薄膜、GaSb/AlSb MQW の作製、評価を行なった。Si(111) 面を用いる理由として、1) InSb 薄膜の Si(111) 面上への成膜において、薄膜が Si 基板に対して 30° 回転することにより格子不整合が縮小することが報告されている⁴⁾、2) GaSb 薄膜においても同様の効果が起こる可能性がある⁵⁾、3) アンチフェーズドメインの低減が期待できること等がある。さらに、Si(001) 面上にも同様の MQW 構造を作製し、Si(111) 面上 MQW との比較を行なった。

2. 実験方法

薄膜作製は分子線エピタキシー (MBE) 法により行なった。有機洗浄、希フッ酸による表面酸化膜除去、基板温度 730°C での熱クリーニングの後、基板温度 500°C 、AlSb、GaSb 成長時の V-III 比をそれぞれ約 38,20 として成膜を行なった。MQW の井戸層、障壁層の厚さは、 $1.3\mu\text{m}$ 付近での発光を得るために、図 3 に示す値とした。

また、Si(111) 面上での AlSb 緩衝層の効果を調べるため、AlSb 緩衝層の厚さを変化させた GaSb 薄膜、及び AlSb 緩衝層を使用せず直接 Si(111) 面上に GaSb を成膜した試料も作製した。これらの試料を、SEM、AFM による表面観察、XRD 測定、PL 測定により評価した。

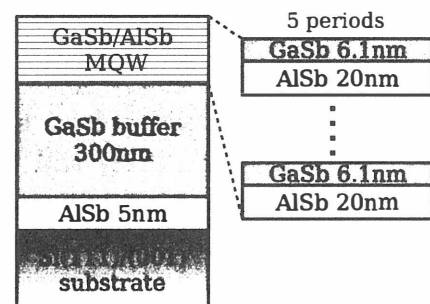


Fig. 2: The structure of the MQW sample.

3. 実験結果

AlSb 緩衝層及び GaSb 薄膜について AlSb 緩衝層を使用せず、Si(111) 面上に直接 GaSb 薄膜を成膜した試料については、成膜中にスポット状の RHEED パターンが観測されたのに対して、5nm 以上の AlSb 緩衝層を使用した成長ではストリークパターンが得られた。また、試料表面の SEM 観察を行なったところ、AlSb を使用しない試料と比較して、5nm 以上の AlSb 緩衝層を用いた試料では平坦な表面が観測され、AlSb 緩衝層 20nm の試料についてはほぼ凹凸は見られなかった。この比較より、AlSb 緩衝層は Si(111) 面上においても GaSb 薄膜の結晶性向上に有効で

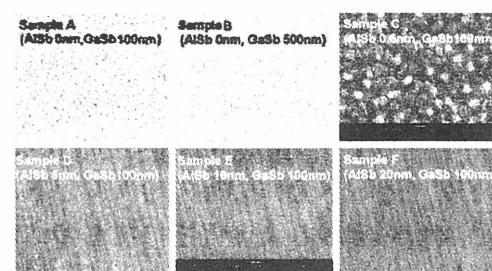


Fig. 3: The plan-view SEM-images of the GaSb thin film surfaces.

あることが明らかとなった。

AlSb/GaSb MQW について 作製した MQW 試料の表面はいずれも鏡面であったが、Si(001) 面上の試料に関してはやや白く曇った表面となった。

成膜中の RHEED パターンは、MQW/Si(111), MQW/Si(001) いずれの成膜においても、AlSb 緩衝層成膜中に 3 次元成長を示すスポット状のパターンとなり、その後 GaSb 膜の成膜を開始すると次第にストリークパターンへと変化した。これらのストリークパターンの間隔より、GaSb 薄膜の格子定数を計算したところ、無歪みの値と比較し約 1%~2% 大きな値となった。このことから、成膜中のエピタキシャル膜には横方向の引張歪みが加わっていると考えられる。

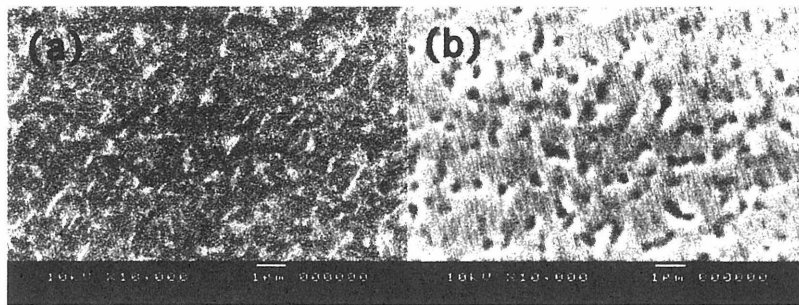


Fig. 4: Plan-view SEM images of (a) MQW grown on Si(111) and (b) MQW grown on Si(001) substrates.

図 4 に、各 MQW の表面 SEM 像の比較を示す。MQW/Si(111) の表面には、特徴的な直線状のパターンが見られた。一方、MQW/Si(001) についてはこの様なパターンは見られず、約 $0.9 \mu\text{m}^{-2}$ のピットが観測された。AFM 観察により各表面の RMS を見積もったところ、それぞれ 8.9nm, 14.6nm となり、Si(111) 面上の成膜は少なくとも表面モホロジーの点では有利であることが明らかとなった。

図 5 に、Si(111) 上 MQW の、GaSb 層および Si 基板の (422), (242), (224) 回折ピークについての ϕ -scan XRD パターンを示す。これらの測定において、 $2\theta = 76.52^\circ$, $\omega = 18.79^\circ$ (GaSb 層)、 $2\theta = 88.04^\circ$, $\omega = 24.55^\circ$ (Si 基板) とした。GaSb および Si の (422), (242), (224) ピークが同じ角度で観測されており、 30° 回転による格子整合が起こっていないことが明らかとなった。また、GaSb 層の測定において、各回折ピークより 60° 離れた角度にも回折ピーク (*) が観測された。このことは、Si 基板に対して 60° 回転し

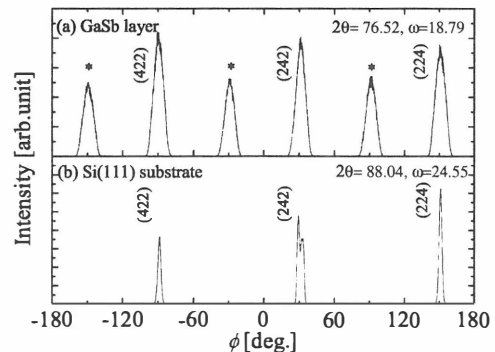


Fig. 5: ϕ -scan XRD patterns of (a) GaSb layers and (b) Si(111) substrate of MQW grown on Si(111) substrate.

た状態で成長している領域が存在することを示しており、同様の現象が InSb 薄膜の Si(111) 面上成膜においても報告されている。⁶⁾

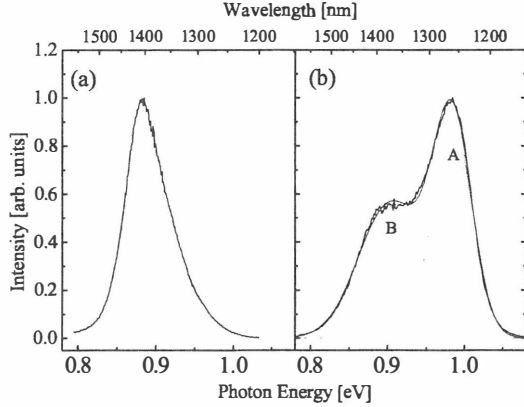


Fig. 6: PL spectra of (a) MQW on Si(111) and (b) MQW on Si(001) at 16 K.

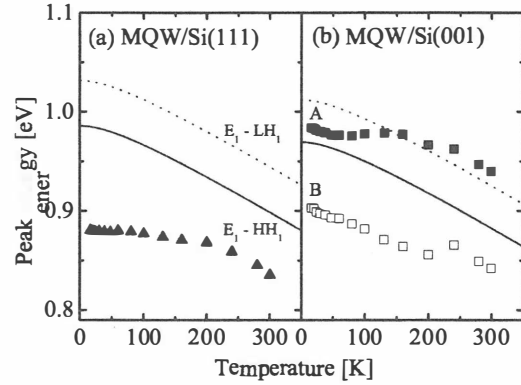


Fig. 7: Dependence of PL peak energy on temperature. Numerical simulation are also presented.

図6に、16Kにおける各MQWのPLスペクトルを示す。MQW/Si(001)においては、2つの発光ピークA, Bが観測された。それぞれの発光の起源は現在のところはっきりしていないが、発光強度、半値幅の違いから、ピークAが量子井戸からの発光、ピークBは格子欠陥や不純物に由来する発光であると考えられる。各発光ピーク波長の温度依存性を図7に示す。MQW/Si(001)に関しては、有限井戸型ポテンシャルモデルによる計算結果とほぼ一致しているのに対して、MQW/Si(111)については発光波長が計算値よりも0.1eV程度小さく、さらに温度変化の度合いが小さい。この性質は発光波長の温度変化の少ない赤外発光素子につながる可能性があり、さらなる調査が必要である。

4. まとめ MBE 法により、Si(111) 面上への GaSb 薄膜、AlSb/GaSb 超格子の作製を行なった。GaSb 薄膜の表面モホロジーの比較より、Si(111) 面上においても 5nm 以上の AlSb 緩衝層が結晶品質向上に有効であることが分かった。また、Si(111) 面上 MQW は、特に低温領域において発光波長の温度依存性が小さいという興味深い結果が得られた。

参考文献

- 1) Y. Ohmori, Y. Suzuki, and H. Okamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L657 (1985).
- 2) K. Akahane, N. Yamamoto, S. Gozu, and N. Ohtani, J. Cryst. Growth **264**, 21 (2004).
- 3) H. Toyota, T. Sasaki, S. Nakamura, Y. Jinbo, and N. Uchitomi, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 580 (2008).
- 4) M. Saito, M. Mori, and K. Maezawa, Appl. Surf. Sci. **254**, 6052 (2008).
- 5) Thang Nguyen, Walter Varhue, Michael Cross, Robinson Pino, Edward Adams, Mark Lavoie, and Jaichan Lee, J. Appl. Phys. **101**, 073707 (2007).
- 6) K. Murata, N.B. Ahmad, Y. Tamura, M. Mori, C. Tatsuyama, and T. Tambo, J. Cryst. Growth **301-302**, 203 (2007).

InP 基板とシュードモルフィック ZnSnAs₂ エピタキシャル膜の
ヘテロ接合
Pseudomorphic ZnSnAs₂ Epitaxial Films on InP Substrates Hetero-junctions

Joel T. Asubar^{1,a}, Yuji Agatsuma¹, Takayuki Ishibashi², Shin'ichi Nakamura³,
Yoshio Jinbo¹, and Naotaka Uchitomi^{1,b}

¹*Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology, 1603-1 Kamitomioka, Nagaoka
940-2188, Japan*

²*Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology, 1603-1 Kamitomioka,
Nagaoka 940-2188, Japan*

³*Center for Advanced Technology, Aoyama Gakuin University, 5-10-1, Fuchinobe, Sagami-hara, 229-8558,
Kanagawa, Japan*

^a*E-mail address: jasubar@stn.nagaokaut.ac.jp* ^b*E-mail address: uchitomi@nagaokaut.ac.jp*

Summary ZnSnAs₂ epitaxial films of different values of thickness were grown on InP(001) substrates by MBE. The absence of both the broadening of the FWHM HR-XRD rocking curves and the reduction of the ratio of the epitaxial layer XRD peak intensity with respect to the substrate XRD peak intensity with increasing sample thickness suggest that the epitaxial films remain pseudomorphic with the InP substrate, at least up to a thickness value 285 nm.

INTRODUCTION ZnSnAs₂ is a member of the II-IV-V₂ ternary pnictide semiconductor family which crystallizes into either the chalcopyrite phase (CP) or sphalerite phase (SP) with a band gap energy of 0.73 eV and possessing unique properties that may be useful in realizing new functionalities in future electronic devices [1]. In our previous works, we reported on the room temperature ferromagnetism in lightly Mn-doped ZnSnAs₂ [2] and ~4% Mn-doped ZnSnAs₂ [3] thin films grown by molecular beam epitaxy (MBE). Knowing the fact that the properties of the host semiconductor ZnSnAs₂ play a crucial role in understanding the origin of ferromagnetism of the ZnSnAs₂:Mn, we have also studied the ZnSnAs₂ transport properties and have confirmed the presence of a maximum in the Hall coefficient temperature dependence curve similar to that observed in bulk-CP ZnSnAs₂ [4]. We have also demonstrated that transport properties can be well described by impurity band model [5]. First evidence of the pseudomorphic growth of ZnSnAs₂ epitaxial films has been also reported [6-7] as well as the effect of low temperature annealing on the properties of the ZnSnAs₂ thin films [8]. As it is believed that pseudomorphic growth results in layer structures of high quality [9], in this work, we present further evidences of the pseudomorphic growth of ZnSnAs₂ epitaxial layers on InP substrates.

EXPERIMENTAL The ZnSnAs₂ epitaxial films were grown on ACROTEC epi-ready n-type InP(001) substrates with $n \approx 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Low temperature (substrate temperature $T_s = 300^\circ\text{C}$) MBE growth technique was employed to enable the deposition of Zn atoms whose sticking coefficient increases with decreasing substrate temperature [10-12]. Four samples namely samples A, B, C, and

D were prepared at different growth times of 15, 30, 50, and 83 mins, respectively. The samples were characterized by performing *in-situ* RHEED, EPMA, HR-XRD, Raman spectroscopy, TEM, AFM and *I-V* characteristics studies.

RESULTS and DISCUSSION Figure 1 shows the HR-XRD θ - 2θ scan profile around the InP (004) diffraction peak. The computed lattice constants $a_{\perp}$ along the growth direction for samples A,B,C and D, are 5.8991 Å, 5.8991 Å, 5.8886 Å, and 5.8928 Å, respectively. These values are almost equal and in agreement with those in our previous reports [2-5]. Clearly visible from the figure are the Pendellosung fringes or Laue oscillations around the ZnSnAs₂ diffraction peaks suggesting lateral homogeneity and well-defined interface between the epitaxial films and the substrate from which the epitaxial films thickness values were estimated. In one of our previous works [6], we have shown the reciprocal lattice map (RSM) of sample B around the (224) Bragg peak of the underlying InP substrate. The chalcopyrite-ZnSnAs₂ 228 (SP 224) diffraction spot was observed directly below the substrate 224 reciprocal lattice point indicating that the epitaxial layer has exactly the same in-plane lattice parameter as that of the underlying InP substrate, i.e. the growth is pseudomorphic and the ZnSnAs₂ epitaxial film is under compressive strain.

HR-xrd omega scan (ω -scan) for all the samples was also performed from which the full-width at half-maximum (FWHM) values were obtained to determine if all the epitaxial layers remain pseudomorphic with the InP substrate. The measurement results are shown in Fig.2. Here, the peaks of the profiles correspond the Bragg diffraction angle θ (or ω) due to the reflection from the (004) SP and/or (008) CP ZnSnAs₂ diffraction planes.

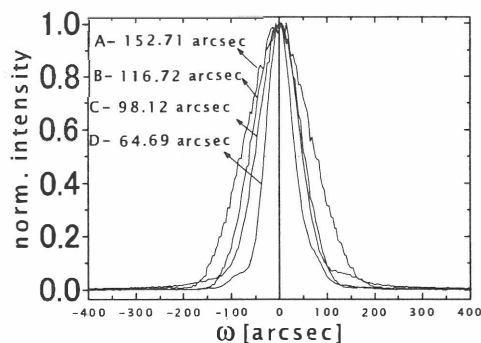


Fig.2. Normalized HR-xrd ω -scan diffraction profiles of samples A,B,C, and D for FWHM comparison.

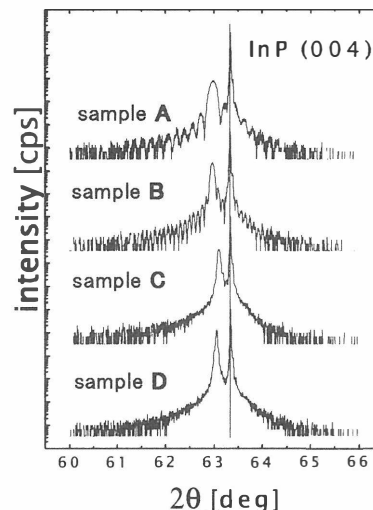


Fig.1. HR-XRD θ - 2θ narrow scan profile around the InP (004) diffraction peak.

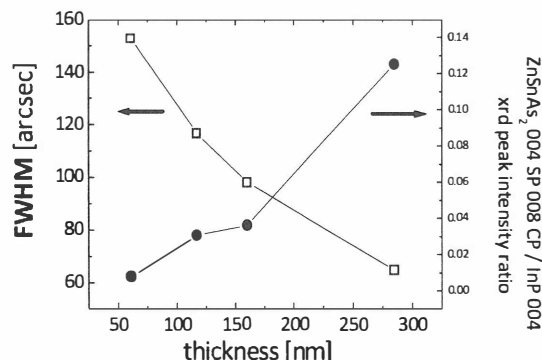


Fig.3. FWHM of the HR-xrd rocking curves (ω -scan) and ratio of the θ - 2θ diffraction peak intensity of the ZnSnAs₂ SP 004 and/or CP 008 to the underlying InP 004 θ - 2θ diffraction peak intensity as functions of thickness.

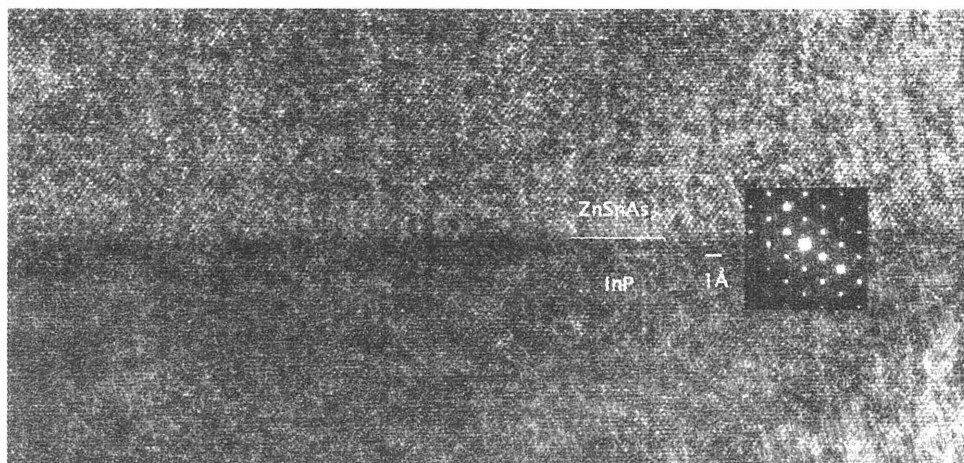


Fig.4. High resolution cross-section TEM image of sample C around the epitaxial layer and substrate interface. The inset shows the transmission electron diffraction around the interface.

To facilitate straightforward comparison of the FWHM values, all the peaks were shifted to $\omega=0$ and normalized. With this presentation, the narrowing of the FWHM with increasing thickness can readily be distinguished.

As it is believed that lattice relaxation introduces misfits dislocations and threading dislocations that lead to broadening of the main rocking curve peak, the absence of the broadening of the FWHM as shown in Fig.3 with increasing thickness of the samples suggests the epitaxial films remain pseudomorphic with the InP substrate. Signs of lattice relaxation[13] such as extinction of the Pendellosung fringes and reduction of the ratio of the epitaxial layer peak intensity to the substrate peak intensity were not observed leading us to the tentative conclusion that the all the samples were grown pseudomorphically. The actual plot of the ratio of the ZnSnAs₂ SP 004 and/or CP 008 to the underlying InP 004 θ -2 θ diffraction peak intensity as a function of thickness is also shown in Fig.3 which clearly shows that the ZnSnAs₂ to InP diffraction peak intensity ratio, on the contrary, increases with increasing film thickness.

Shown in Fig.4 is the magnified image around the sample C epitaxial layer and underlying InP substrate which shows evidence of high interfacial quality and commensurate epitaxy. Furthermore, the transmission (TED) pattern taken along the $\langle 110 \rangle$ direction around the interface shown on the right shows no splitting of diffraction spots suggesting that the epitaxial layer

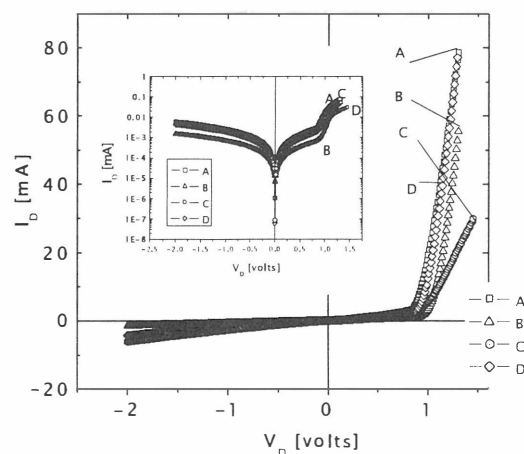


Fig.5. The measured I-V curves of the *p*-ZnSnAs₂/*n*-InP heterodiode samples A,B,C, and D.

remains to be of the same crystalline structure as that of the substrate.

Fig.5 shows the typical I - V curves measured at room temperature of the p -ZnSnAs₂/ n -InP heterojunction samples. Also, shown in the inset are the semi-logarithmic plots. The apparent small discrepancies in the slope of the I - V curves are likely due to the resistance of the contacts which are accomplished by manually pressing indium dots onto the surface of the ZnSnAs₂. It can be said that all the samples exhibited good rectifying behavior, thereby, demonstrating for the first time the viability of device application of p -ZnSnAs₂/ n -InP heterojunctions.

CONCLUSION The absence of both the broadening of the FWHM HR-XRD rocking curves and the reduction of the ratio of the epitaxial layer XRD peak intensity with respect to the substrate XRD peak intensity with increasing sample thickness suggest that the epitaxial films remain pseudomorphic with the InP substrate. This confirms that high quality ZnSnAs₂ epitaxial layers can be grown on InP substrates at least up to a thickness value of 285 nm, the highest thickness value in this work.

This work is partly supported by Iketani Science and Technology Foundation.

REFERENCES

- [1] J.L. Shay, and J. H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications (Pergamon, New York, 1975) p.1.
- [2] J.T. Asubar, A. Kato, T. Kambayashi, S. Nakamura, Y. Jinbo, N. Uchitomi, J. Cryst.Growth **301-302**, (2007) 656.
- [3] J.T. Asubar, Y. Jinbo, N. Uchitomi, J. Cryst.Growth **311** (2009) 929.
- [4] J.T. Asubar, A. Kato, Y. Jinbo, N. Uchitomi, Jpn. J. Appl. Phys.**47** (2008) 657.
- [5] J.T. Asubar, Y. Jinbo, N. Uchitomi, Phys. Status Solidi C **6** (2009) 1158.
- [6] J.T. Asubar, S. Nakamura, Y. Jinbo, and N. Uchitomi, IEEE International Conference on Indium Phosphide and Related Materials 2009, DOI 10.1109/ICIPRM.2009.5012494
- [7] J.T. Asubar, Y. Agatsuma, H. Yamaguchi, S. Nakamura, Y. Jinbo, and N. Uchitomi, accepted for publication in Physics Procedia (Elsevier)
- [8] Y. Agatsuma, J.T. Asubar, Y. Jinbo, and N. Uchitomi, accepted for publication in Physics Procedia (Elsevier)
- [9] R. Stommer, H. Nielen, A. Iberl, Analytical and Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials, Devices, and Processes, eds. B.O. Kolbesen, C. Claeys, P. Stallhofer, F. Tardif, J. Benton, T. Shaffner, D. Schroder, S. Kishino, P. Rai-Choudhury (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, WA, International 1999) p. 130.
- [10] S. Heun, J.J. Paggel, S. Rubini, and A. Franciosi, J. Vac. Sci. Technol. B **14** (1996) 2980.
- [11] J.T. Asubar, S. Sato, Y. Jinbo, N. Uchitomi, Physica Status Solidi (A), **203**, 11, (2006) 2778.
- [12] J.T. Asubar, H. Nakagawa, Y. Jinbo, N. Uchitomi, J. Cryst.Growth **311** (2009) 933.
- [13] X.G. Zhang, P. Li, D.W. Parent, G. Zhao, J.E. Ayers, and F.C. Jain, J. Electronic Materials **28** (1999) 553.

コロイド法により作製した CdS ナノ粒子の誘電率スペクトル Dielectric functions of nanocrystalline CdS prepared by a colloidal method

仲 崇志¹, 志村邦夫², 金 大貴², 沈 用球¹, 脇田和樹³

¹阪府大院・工, ²阪市大院・工, ³千葉工大・工

Takashi Naka¹, Kunio Shimura², DaeGwi Kim², YongGu Shim¹, Kazuki Wakita³

¹Osaka Pref. Univ., ²Osaka City Univ., ³Chiba Inst. of Tech.

Abstract We have studied the quantum size effect on dielectric function of CdS prepared by a colloidal method. Spectroscopic ellipsometric measurements have been performed on the nanocrystalline samples of CdS which were layer-by-layer deposited on the SiO₂ substrate. The main features of the dielectric function of the nanocrystalline CdS in the spectral range from 1.5 to 5.5eV have been found to be blue-shifted against their positions in bulk-CdS, owing to the quantum confinement of the exciton or quasi-free carriers.

1. はじめに

近年、粒径が揃った半導体ナノ結晶（ナノ微粒子）を作製することが可能となり、基礎研究だけでなく光学応用も期待され、これら半導体ナノ結晶のバンド端吸収や発光特性の量子サイズ効果に関する研究が数多く報告されている。しかし、光学における基礎物性値である光学定数の量子サイズ効果については、定性的な検討はなされているが、系統的な定量評価は行なわれておらず、参考となるデータベースもない。本研究では、この半導体のナノ結晶化にともなう光学定数（誘電率、屈折率）の量子サイズ効果について明らかにし、ナノ結晶の光学定数の定量的な評価を行なうことを目的としている。

ここでは、コロイド法[1]により作製した CdS ナノ微粒子(nc-CdS)を用いて誘電率スペクトルのサイズ依存性について調べる。測定には分光エリプソメーターを用いるが、ナノ微粒子の正確な誘電率スペクトルを算出するためには、マトリクス中のナノ微粒子密度（体積比）を正確に見積もる必要がある。そこで、エリプソメトリ測定に適した試料の作製法について考察を行い、エリプソメトリ測定と光吸収測定を用いて、基板上に積層したナノ微粒子密度を求め、nc-CdS の誘電率スペクトルの算出を行なった。

2. 実験

ナノ微粒子としては、コロイド法[1]により作製したnc-CdSを用いた。作製した様々なサイズのnc-CdS溶液の吸収スペクトルをFig. 1 に示す。粒径の微小化に伴い、量子サイズ効果により、吸収端エネルギーが高エネルギー側にシフトしていることが確認できた。作製した水溶液中のnc-CdS を基板上に定着させる手法としては、Layer-by-Layer法[2]を用いた。この手法は、Fig. 2 のように基板上にカチオンポリマー(PDDA)とアニオンであるnc-CdSを交互に吸着させる積層法である。エッチング処理により負に帯電させたSiO₂基板をカチオンポリマーであるPDDA水溶液に浸漬させた後、

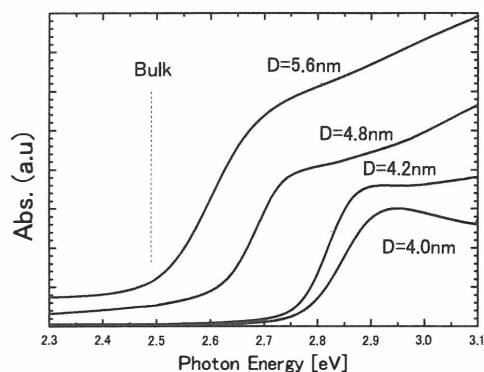


Fig.1 Absorption spectra of nc-CdS in solution. D: average diameter of nc-CdS.

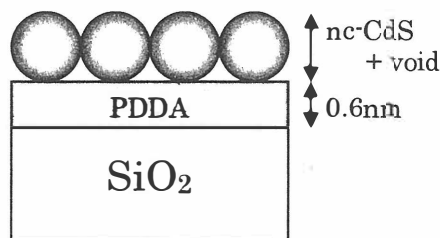


Fig.2 Schematic diagram of the nc-CdS sample for ellipsometric measurements.

nc-CdS水溶液内に一定時間浸漬させることで測定用試料を作製した。本手法は、均質なナノ粒子積層膜を作製することが可能であるため、エリプソメトリ用試料として適していると考えた。

エリプソメトリ測定結果から光学モデル解析により nc-CdS の誘電率を算出するためには、積層されたナノ微粒子の密度が重要なパラメータとなる。ここでは、nc-CdS 溶液の濃度に対して、基板への吸着量や積層膜厚、密度との関係を調べるため、1 倍、2 倍、4 倍に超純水で希釈した nc-CdS (平均直径 4.0nm) 溶液を用意し、基板上に積層させることで 3 種類の測定用サンプル (x1, x2, x4) を作製した。作製したサンプルに対して、分光光度計により吸収係数を求めた。また、エリプソメトリ測定を行い、CdS の透過波長領域(1.5~2.4eV)に対して、セルマイヤー分散式を用いて解析を行なうことで、各試料に対する nc-CdS+void 混合層 (以下 nc 混合層 : Fig. 2 参照) の膜厚を算出した。さらに、この膜厚情報を用いて、Point-by-Point 解析[3]により、nc 混合層の擬誘電率スペクトルの算出を行なった。最後に、吸収スペクトルとエリプソメトリ測定の結果を比較することで、基板上のナノ粒子密度を算出し、nc-CdS の誘電率スペクトルを見積もった。

3. 結果および考察

Fig. 3 に nc 濃度の異なる溶液から作製した 3 種類のサンプル (平均直径 4.0nm) の吸収スペクトルを示す。濃度の高い溶液から作製した試料は吸収が大きくなる傾向が見られた。また、分光エリプソメトリにより、nc 混合層の膜厚を見積もった結果、x1 : 23.5nm, x2 : 6.5nm, x4 : 4.1nm であることがわかった。x1 のサンプルは、ナノ粒子の直径 (約 4.0nm) より、大幅に大きな膜厚であったことから、ナノ粒子が多層積層していると考えられ、このため x1 の吸収量が増加していたと考えられる。一方、x2, x4 のサンプルの nc 混合層の膜厚は、ナノ粒子の直径に近いことから、ほぼ、単層膜を形成して

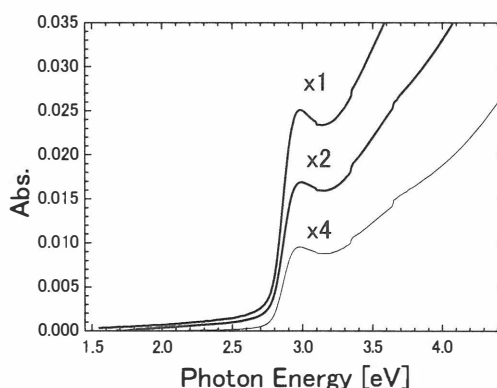


Fig.3 Absorption spectra of nc-CdS deposited on PDDA/SiO₂.

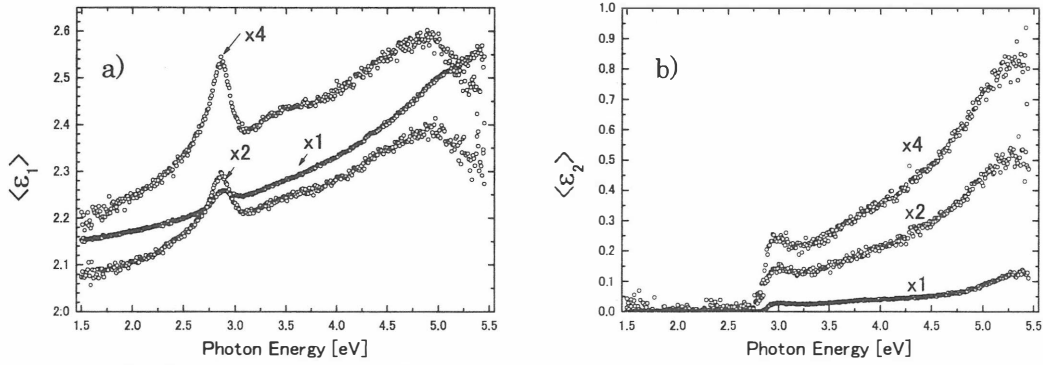


Fig.4 Pseudo-dielectric functions of (nc-CdS + void) composite layers, a) real and b) imaginary part.

いると考えられるが、x2 サンプルは、x4 と比較して膜厚および吸収の増加が見られるので、表面ラフネスや密度に若干の差があると考えられる。

次に、各サンプルの測定結果から nc-CdS の誘電率スペクトルの算出を行なう。Fig. 4 には、Point-by-Point 解析[3]により算出した nc 混合層としての擬誘電率スペクトルを示す。x1, x2, x4 それぞれ異なる絶対値を示しており、各サンプルでナノ粒子の密度や膜質が異なることがわかる。この nc 混合層の擬誘電率スペクトルに対して、有効媒質近似[4]を適用することで、nc-CdS の誘電率スペクトルが求められるが、その際に nc 混合層中 nc-CdS の体積比情報が必要となる。これは、Fig. 3 の nc 混合層の擬誘電率スペクトルと吸収スペクトルとを比較することで求められる。まず、ナノ微粒子積層サンプルの吸収スペクトルの吸光度 Abs. は、

$$Abs. = 0.434\alpha RL, \quad \alpha = 4\pi kE / hc \quad (1)$$

と表すことが出来る。 α は nc-CdS の光吸収係数、 R は基板上 nc-CdS の体積密度比、 L は光路長、 E は光子エネルギーである。今回の解析では試料の表・裏均等に nc-CdS が吸着されているため、エリプソメータから求めた膜厚 d から $L=2d$ とすることで、光学定数の虚部 k を求めた。一方、nc 混合層の擬誘電率 (ϵ)、nc-CdS の誘電率 (ϵ_{nc})、体積比 (R) の関係は有効媒質近似により以下のように表すことが出来る。

$$R \frac{\epsilon_{nc} - \epsilon}{\epsilon_{nc} + 2\epsilon} + (1 - R) \frac{\epsilon_{void} - \epsilon}{\epsilon_{void} + 2\epsilon} = 0 \quad (2)$$

ここで ϵ_{void} は、nc 混合層中の空隙の誘電率で、ここでは 1 としている。(1) および (2) 式と測定結果から数値解析を行なうことで、基板上 nc-CdS の体積比を算出した。各サンプル毎に得られた結果を Table 1 に示す。

Table 1 Volume fraction of nc-CdS in nc-CdS composite layer.

Sample No.	Thickness [nm]	Volume fraction of nc-CdS [%]
x1	23.6	24.1
x2	6.4	35.2
x4	4.1	38.3

次に、Fig. 4 の nc 混合層の擬誘電率スペクトルに対して、得られた体積比と (2) 式の有効媒質近似を用いて nc-CdS の誘電率スペクトルの実部および虚部を求めた。

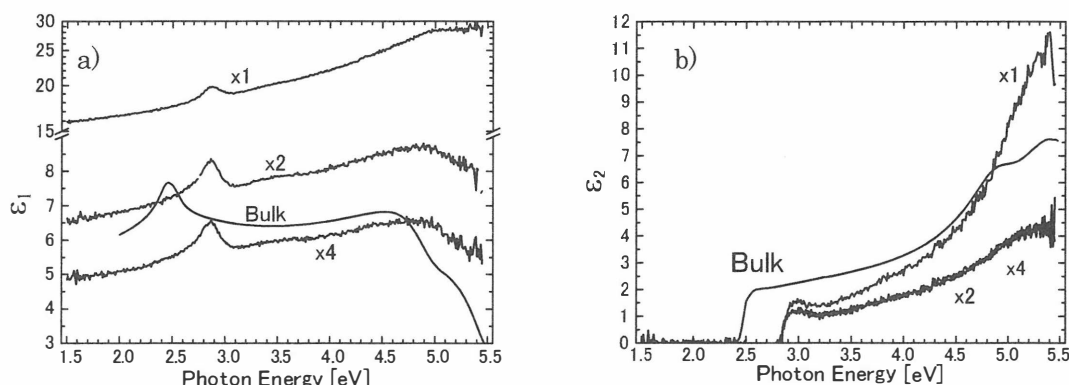


Fig.5 Extracted dielectric functions of nc-CdS, a) real and b) imaginary part.

Fig. 5 にその結果を示す。バルク CdS[5]と比較して、全体的に高エネルギー側にシフトしていることがわかる。2.5-3.0eV 付近の励起子に起因する構造は、約 0.45eV のブルーシフトを示しており、直径 4.0nm の場合の量子サイズ効果によるシフト量[1]に対応していることから、量子サイズ効果により誘電率スペクトルが変化したことがわかる。一方、絶対値については、x1 が特に実数部でかなり大きく見積もられた。これは、x1 のサンプルは、Fig. 2 のような単純な構造ではなく、ナノ粒子が多層で乱雑に積層したため、表面ラフネスが nc サイズ以上に大きくなった影響と考えられる。一方、x2, x4 の濃度の溶液を使用することで、Fig. 2 のモデルに近い nc 単層膜を形成出来ることがわかった。x2 と x4 のサンプルでは実数部(Fig. 5a))に差異が見られるが、これらは、両試料における nc サイズ以下の表面ラフネスの違いによるものと考えられ、光学モデルの改善により、nc-CdS の誘電率スペクトルが決定できる。

4. まとめ

分光エリプソメトリにより、CdS ナノ微粒子の光学定数測定を行なった。nc-CdS 溶液の濃度が基板上への吸着量や膜質に与える影響について考察し、その結果、濃度を薄くすることでナノ粒子の単層膜が形成されることがわかった。エリプソメトリ測定と吸収測定の比較から nc-CdS の体積密度比を求め、nc-CdS の誘電率スペクトルを算出した。その結果、nc-CdS の誘電率スペクトルにおいて、量子サイズ効果による高エネルギー側へのシフトを観測した。

謝辞

本研究は、(財) 関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団からの助成で行われたものであり、関連各位に謝意を表します。

参考文献

- [1] D.Kim, A.Nabeshima, and M.Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 1514 (2005).
- [2] G. Decher, SCIENCE **277**, 1232 (1997).
- [3] H. G. Tompkins, W. A. McGahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry*: John Wiley & Sons, Canada, 1999.
- [4] D.E. Aspnes, Thin Solid Films **89**, 249 (1982).
- [5] S. Ninomiya and S. Adachi, J. Appl. Phys. **78**, 1183 (1995).

擬一次元 TiGaTe_2 の誘電率スペクトル温度依存性

Temperature dependence of dielectric function spectra of
quasi one-dimensional TiGaTe_2

栗生仁志¹、沈用球¹、脇田和樹²、Nazim Mamedov³

¹大阪府大院工、²千葉工大工、³アゼルバイジャン科学アカデミー

Hitoshi Aoh¹, YongGu Shim¹, Kazuki Wakita² and Nazim Mamedov³

¹Osaka Prefecture University, ²Chiba Institute of Technology,

³Azerbaijan National Academy of Sciences

Abstract Temperature dependence of dielectric function of quasi one-dimensional TiGaTe_2 has been studied by spectroscopic ellipsometry in the temperature region 140 and 400K. The inter-band optical transitions were disclosed by standard critical point analysis. It has been found that the inter-band optical transition around 2.92eV in E//c configuration shows anomalous temperature dependence around 290K owing to incommensurate phase transition.

1. はじめに

3元TI化合物は、巨大ゼーベック係数¹⁾やメモリー効果^{2,3)}、巨大な熱歪み⁴⁾といった特異な物性が確認されており、新機能性素子としての可能性を有している。このような特異な物性は、電子準位構造の温度依存性と密接な関係があり、その原因を明らかにするためには、バンド構造の温度依存性を明らかにする必要がある。

ここでは、3元TI化合物のひとつである擬一次元構造を持つ TiGaTe_2 に着目した。 TiGaTe_2 はTI原子の空間変調構造によるインコメンシュレート(IC)相を示す構造相転移物質で、その相転移温度は $T_i=290\text{K}$ であることが確認されている⁵⁾。本研究では、 TiGaTe_2 結晶の誘電率スペクトルの温度依存性を測定することで、温度や

相転移によるバンド構造の変化について調べた。

2. 実験

測定試料はブリッジマン・ストックバーガー法により作製した TiGaTe_2 のバルク単結晶を用いた。誘電率スペクトルの測定には、温度可変の位相変調型分光エリプソメーターを用い、エネルギー範囲 1.5~5.0eV、入射角 65°で測定を行った。温度範囲は140~400Kで測定を行い、相転移温度付近ではより詳細な温度依存性測定を行った。また、 TiGaTe_2 は一軸性の光学異方性を示すため、光軸cに対して平行な結晶面を測定面とし、c軸に平行($\delta=0^\circ$)と垂直($\delta=90^\circ$)に入射する2種類の光学配置で測定を行うことで各温度に対する誘電率の主成分($\epsilon_{\parallel}$, $\epsilon_{\perp}$)を求めた。

3. 結果と考察

Fig.1 にTlGaTe₂の誘電率スペクトルの $\epsilon_{\parallel}$, $\epsilon_{\perp}$ 成分の温度依存性を示す。この図から、2.8eV($\epsilon_{\parallel}$)や 3.0eV($\epsilon_{\perp}$)の虚数部のピーク付近は大きな温度変化を示すことがわかる。これは、TlGaTe₂において、主にこのエネルギー付近のバンド間光学遷移に対応するバンド準位構造の温度変化によるものと推測できる。

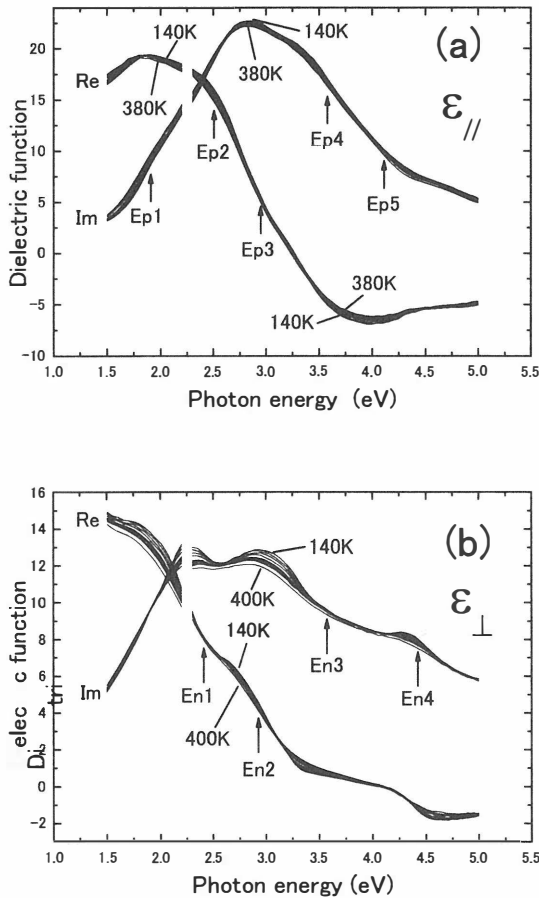


Fig.1 Temperature dependence of dielectric function spectra of TlGaTe₂, (a) $\epsilon_{\parallel}$, (b) $\epsilon_{\perp}$.

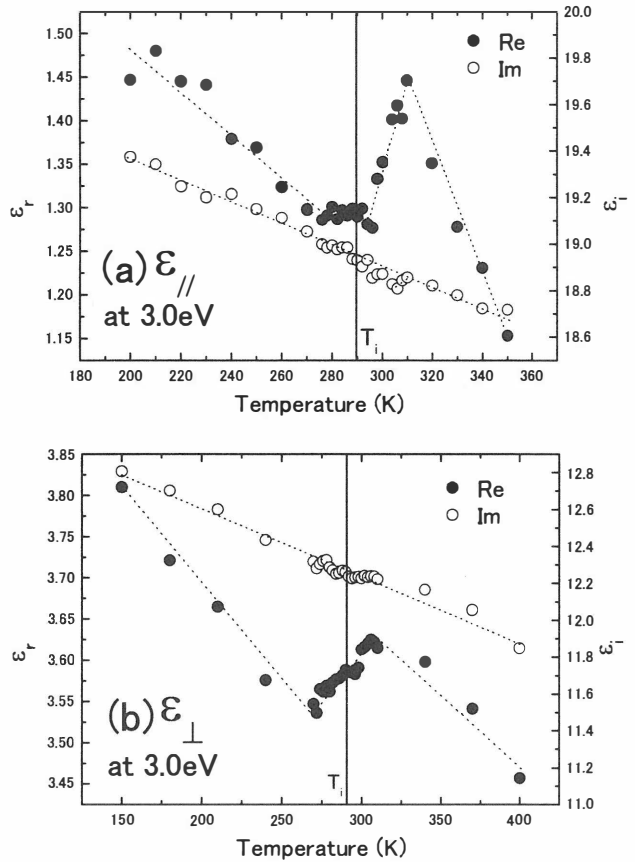


Fig.2 Temperature dependence of dielectric function at 3.0eV in TlGaTe₂, (a) $\epsilon_{\parallel}$, (b) $\epsilon_{\perp}$.

次に、3.0eVにおける誘電率 $\epsilon_{\parallel}$, $\epsilon_{\perp}$ 成分の温度依存性をFig.2 に示す。この図から $\epsilon_{\parallel}$, $\epsilon_{\perp}$ の特に実部において、280～300K付近で誘電率の温度依存性に特異な変化が現れていることが確認できる。この温度領域は、TlGaTe₂ではノーマル相からインコメンシュレート相への相転移温度 ($T_i=290$ K) に対応しており、誘電率スペクトルの温度依存性に相転移の影響が現れていると考えられる。

バンド間光学遷移の詳細な情報を取得するため、得られた誘電率スペ

クトルを 2 階微分し、標準臨界点 (SCP)モデル⁶⁾を用いて特異点解析を行った。Fig.3 に 200Kにおける誘電率の 2 階微分スペクトルと特異点解析のフィッティング結果を示した。この図から、 $\epsilon_{\parallel}$ ではEp1~Ep5 の五つの光学遷移、 $\epsilon_{\perp}$ ではEn1~En4 の四つの光学遷移から構成されていることがわかった、そのエネルギー位置を Fig.1、Fig.3 に矢印で示した。 $\epsilon_{\parallel}$ と $\epsilon_{\perp}$ に対する光学遷移エネルギーを比較すると、遷移エネルギーが一致しておらず、TiGaTe₂は、結晶構造の異方性を反映して、E//CとE⊥Cに対する光学遷移も大きな異方性を示していた。

他の温度についても同様に特異点解析を行い、得られた各バンド間光学遷移エネルギー($\epsilon_{\parallel}$)の温度依存性を Fig.4 に示す。この図から、Ep1、Ep2、Ep4、Ep5 については一般的な半導体に見られるように、フォノンや熱膨

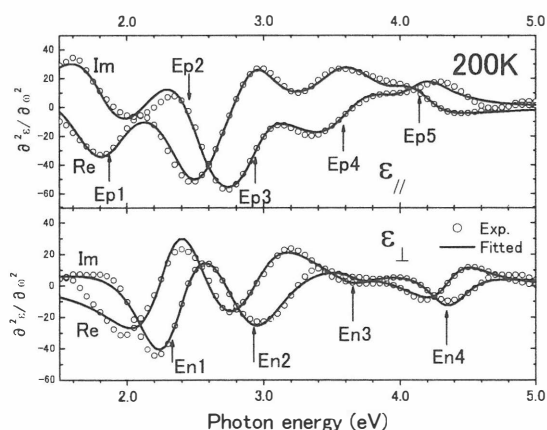


Fig.3 Second derivative spectra of the dielectric function of TiGaTe₂ and the result of SCP analysis.

張の影響により、温度上昇に伴い低エネルギー側に単調にシフトしていた。一方、Ep3 においては 290K付近で光学遷移エネルギーの温度依存性に特異な変化が見られた。これは、

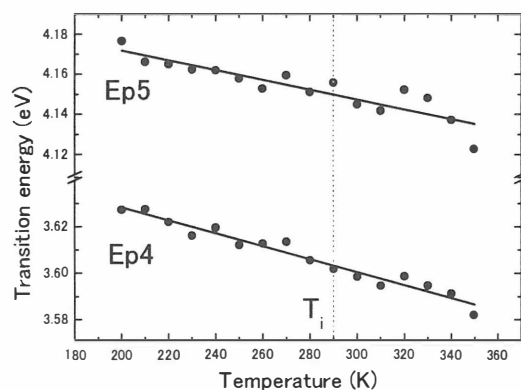
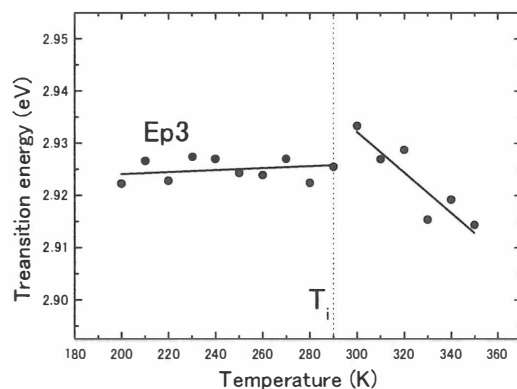
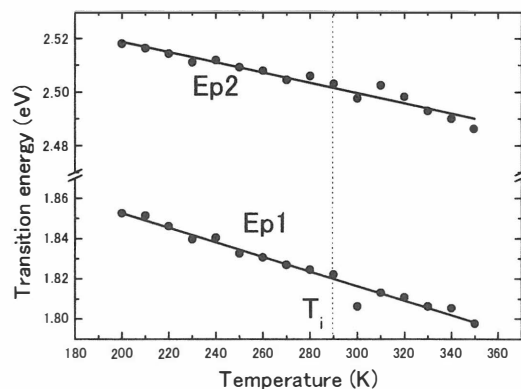


Fig.4 Temperature dependence of optical transitions in TiGaTe₂ ($\epsilon_{\parallel}$).

TlGaTe₂の相転移温度は $T_i=290\text{K}$ であることから、Ep3 遷移に関連する電子準位構造が相転移により大きく変化したことが推測できる。

このことから、Fig.2 でみられた誘電率の特異な温度変化は、このEp3 遷移に関する電子準位構造の温度変化が主な起源であると考えられる。その他、 $\epsilon_{\perp}$ の温度依存性にもIC相転移温度付近に特異な変化が見られたことから、 $E \perp C$ に許容な光学遷移にも相転移に敏感な電子準位に関連した遷移が存在する可能性が示唆される。

4. まとめ

温度可変分光エリプソメトリーにより、 $140 \sim 400\text{K}$ の温度範囲でTlGaTe₂の誘電率スペクトルの温度依存性を明らかにした。そして誘電率の温度依存性および光学遷移エネルギーの温度依存性において、 290K 付近で特異な変化が観測された。このことから、IC構造相転移によりバンド構造に変化が生じていることが確認できた。今後、得られた光学遷移エネルギーとバンド構造計算結果とを比較することで、IC相転移による誘電率スペクトル変化の起源やバンド構造変化の詳細を明らかにする。

参考文献

- 1) N. Mamedov, K. Wakita, A. Ashida, T. Matsui, K. Morii, Thin Solid Films **499** (2006) 275.
- 2) S. Ozdemir, et al. Solid State Commun. **96** (1995) 821.
- 3) H. Uchiki, D. Kanazawa, N. Mamedov, S. Iida, J. Luminescence **87-89** (2000) 664.
- 4) 岸杭薫, 他 : 多元系機能材料研究会 平成20年度成果報告集.
- 5) L. D. Hicks, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **47** (1993) 12727.
- 6) M. Cardona, Modulation Spectroscopy (Academic, New York, 1969).

カソードスパッタによる CdS:O 薄膜のナノ構造

Nanostructure of CdS:O films by cathode sputtering

千葉工業大学¹, 大阪府立大学², アゼルバイジャン物理学研究所³
鈴木 昭典¹, 天貝 諭史¹, 倉持 惇平¹, 脇田 和樹¹, 沈 用球², Nazim Mamedov³,
Ayaz Bayramov³, Emil Huseynov³, Ilham Hasanov³, Naser Fathi³

Chiba Inst. of Tech.¹, Osaka Pref. Univ.², Inst. of Phys. Azerbaijan³
Akinori Suzuki¹, Satoshi Amagai¹, Junpei Kuramochi¹, Kazuki Wakita¹, YongGu Shim²,
Nazim Mamedov³, Ayaz Bayramov³, Emil Huseynov³, Ilham Hasanov³, Naser Fathi³

Abstract Cadmium-sulfide:O films prepared using cathode sputtering with oxygen partial pressure of 0% to 7% in argon atmosphere have been investigated. The AFM images show that the width and height of peak and dip at the surface of CdS:O films decrease with an increase of oxygen partial pressure. On the other hand, Raman spectra indicate that LO and 2LO phonon peaks shift to higher frequency and their FWHMs (full width at half maximum) broaden with an increase of oxygen partial pressure. A decrease of CdS grain-size is a candidate of cause of broadening their FWHM.

1. はじめに

太陽電池高効率化のために量子ドット型太陽電池が提案されている。量子ドット型太陽電池は量子サイズ効果、エネルギー緩和時間の増大、マルチバンド形成などの特徴を持つことから変換効率 50%以上の高効率化が可能と考えられている¹⁾。一方、酸素雰囲気中でスパッタリングされたCdS:O薄膜はナノ構造を持つことが明らかにされており²⁾、量子ドット型太陽電池の量子ドット層として期待される。本研究ではCdS:O薄膜の原子間力顕微鏡 (AFM) による観測およびラマンスペクトル、PLスペクトル測定を行いCdS:O薄膜のナノ構造について考察をした。

2. CdS:O 薄膜の作製

CdS:O 薄膜はカソードスパッタリング法を用いて作製された。Fig. 1 に作製装置の概略図を示す。基板としてソーダライムガラスを用いた。チャンバー内のアルゴンに対する酸素の分圧を 0%から 7%に制御して CdS:O 薄膜を堆積した。堆積時間は 10 分から 55 分まで変化させた。

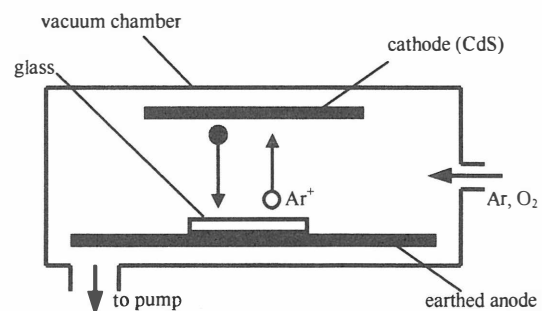


Fig. 1 Diagram of cathode sputtering system.

3. AFM による観測

Fig. 2 にアルゴンに対する酸素分圧を 0%、4%および 5%として成膜した CdS:O 薄膜の AFM 像を示す。それぞれのサンプルの堆積時間は 30 分である。薄膜表面凹凸の高さは酸素分圧 0%および 4%では大きな違いは見られないが、5%では急激に小さくなっている。Fig. 3 に薄膜の AFM 像の断面図から求めた凹凸の幅および高さの平均値と酸素分圧との関係を示す。横軸は酸素分圧、縦軸は凹凸の (a) 幅および (b) 高さの平均値である。この図より、酸素分圧の増加に従って凹凸の幅および高さが小さくなっていることがわかる。表面凹凸と堆積時間との関係についても調べたが、凹凸の幅は堆積時間の増加により大きくなっているが、凹凸の高さは堆積時間に対して顕著な傾向は見られなかった。以上より酸素分圧の増加により CdS:O 薄膜の表面凹凸が小さくなることがわかった。

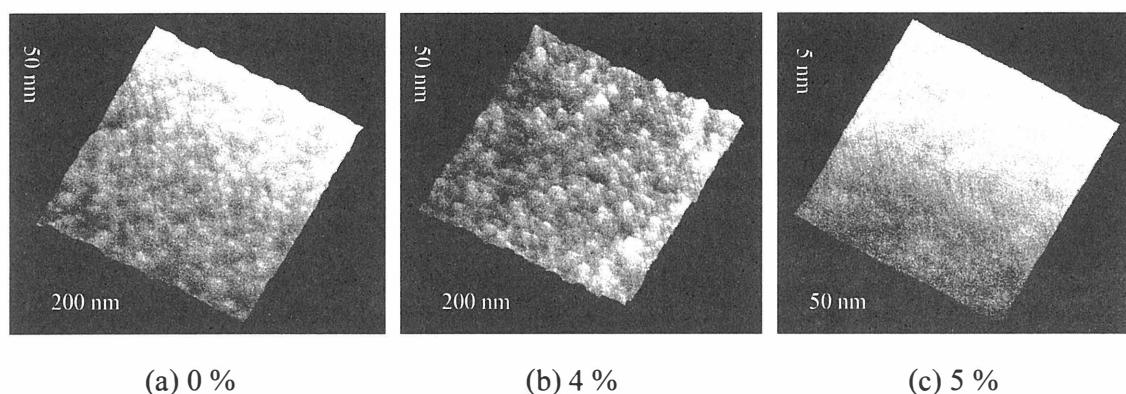


Fig. 2 Oxygen partial pressure dependence of AFM image of CdS and CdS:O films.

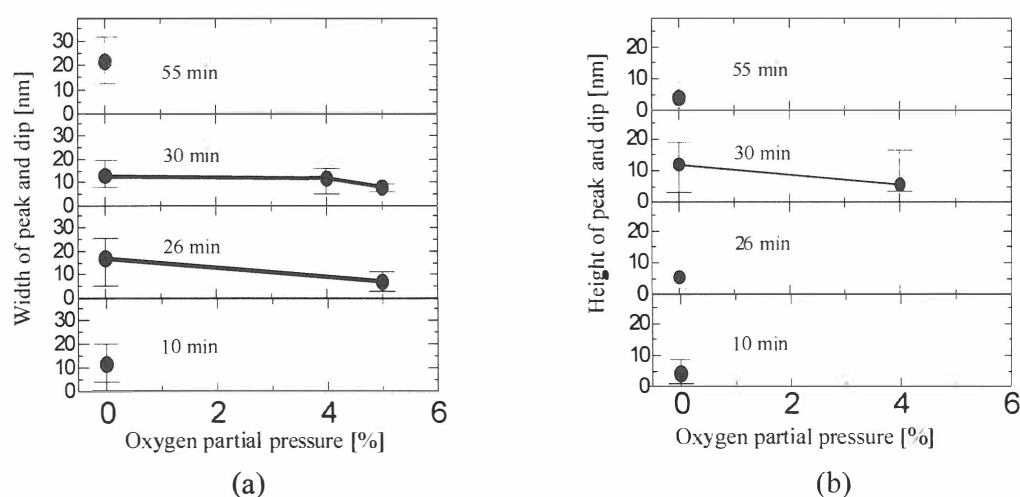


Fig. 3 Relation of (a) width and (b) height of peak and dip, and oxygen partial pressure in CdS and CdS:O films.

4. ラマンスペクトル

ラマンスペクトル測定における励起光源としてLD励起固体レーザー（波長：532 nm）を用いた。また、測定温度は室温である。Fig. 4に酸素分圧 0% 堆積時間 30 分のCdS薄膜と酸素分圧 5% 堆積時間 55 分のCdS:O薄膜のラマンスペクトルを示す。スペクトルには2つの顕著なピークが見られ、300 cm^{-1} 付近のピークはLO（longitudinal optical）フォノンピークであり、600 cm^{-1} 付近のピークは 2LOフォノンピークである。酸素分圧 5% のスペクトルにおいて 260 cm^{-1} や 400 cm^{-1} にある小さなピークは不純物によるものと考えられる。ラマンスペクトルをローレンツ関数によってフィッティングして求めたピーク位置と半値幅をTable 1に示す。酸素分圧の増加によりピーク位置は高波数側へとシフトし、半値幅では広がりが見られる。半値幅の広がりにはCdSの粒径が減少していることに起因している可能性がある³⁾。

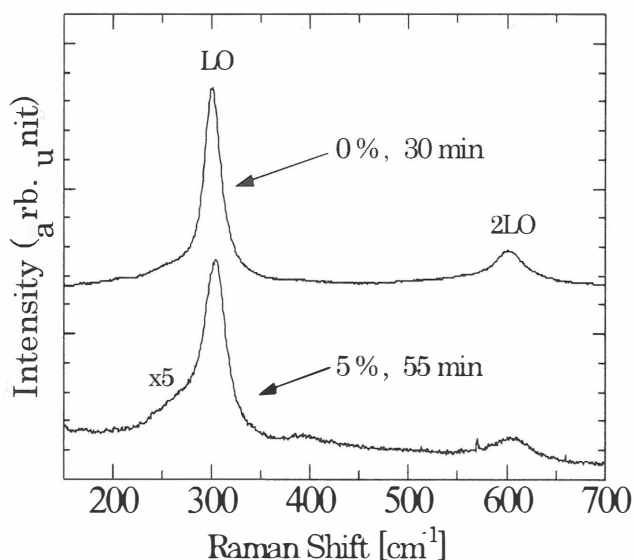


Fig. 4 Raman Spectra of CdS and CdS:O films.

Table 1 Frequency and full width at half maximum (FWHM) of LO and 2LO phonon in Raman spectra of CdS and CdS:O films.

CdS:O condition	Frequency [cm^{-1}]		FWHM [cm^{-1}]	
	LO	2LO	LO	2LO
0%, 30min	300	601	21	39
0%, 10min	301	602	23	41
5%, 55min	303	605	25	45

5. PL スペクトル

PLスペクトル測定における励起光源ではTi:Sapphireレーザー（第2高調波、波長 400 nm）を用いた。測定は 77 Kに冷却して行われた。Fig. 5にPLスペクトルの測定結果を示す。PLスペクトルでは1.6 eV付近と2.4 eV付近に広いピークが見られる。また、酸素分圧の増加によってPL強度が減少する。As-grown CdS薄膜のバンドギャップは2.69 eV⁴⁾と報告されているが、測定したCdS薄膜のスペクトルではバンド端発光は現れていない。また酸素分圧 5%のスペクトルでは高エネルギー側の発光が観測されなかった。現時点ではCdS:O薄膜における量子サイズ効果は見られていない。従って、PLス

ペクトルによる量子サイズ効果の確認のためにはバンド端発光を観測する必要がある。

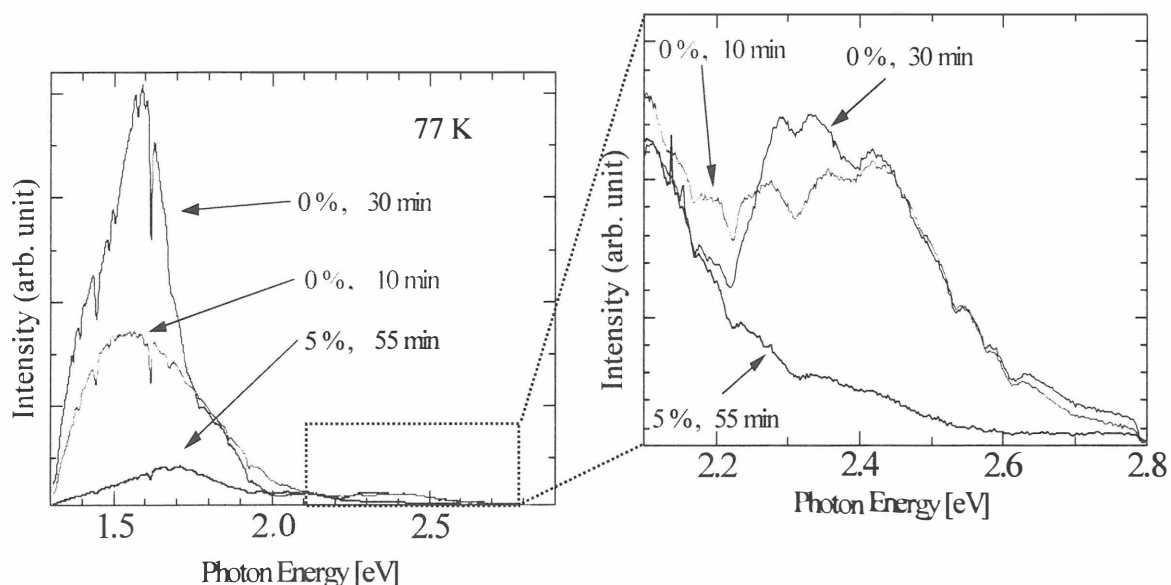


Fig. 5 PL Spectra of CdS and CdS:O films.

6. まとめ

量子ドット型太陽電池への応用が期待される CdS:O 薄膜について、そのナノ構造を調べた。アルゴンに対する酸素の分圧を 0% から 7% としてカソードスッパタ法によりガラス基板上に CdS:O 薄膜を作製した。AFM の観測では、酸素分圧の増加と共に薄膜表面の凹凸が小さくなることが判明した。ラマンスペクトルには LO フォノンによる 2 つのピークが現われた。酸素分圧の増加に従いピーク位置の高波数側へのシフトと半値幅の広がりが見られた。半値幅の広がりについては粒径の減少による可能性があると考えられる。

今後はスペクトルの時間分解測定や XPS による測定を行い、ナノ構造の更なる考察を行う。また、得られた結果を薄膜の作製にフィードバックし量子サイズ効果が発現するナノ構造薄膜の作製条件について考察していく予定である。

参考文献

- 1) 岡田至崇, 大島隆治, 応用物理 **76** 50-53 (2007).
- 2) X. Wu, Y. Yan, R. G. Dhere, Y. Zhang, J. Zhou, C. Perkins, B. To, Phys. Stat. Sol. (c), **1062-1066** (2004).
- 3) Jaehyeong Lee, Thin Solid Films **451-452** 170-174 (2004).
- 4) Alka A. Ingale, Shramana Mishra, U. N. Roy, Pragya Tiwari, L. M. Kukreja, J. Appl. Phys. **106** 084315 (2009).

硝酸金属原料を用いたスピコート法による CuAlO_2 薄膜の作製

Preparation of CuAlO_2 thin film by spin-courting method with nitric acid metal sources

萩原篤志¹⁾, 坪井望^{2,3)}, 金子双男¹⁻³⁾, 加藤景三¹⁻³⁾

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

A. Hagiwara¹⁾, N. Tsuboi^{2,3)}, F. Kaneko¹⁻³⁾, K. Kato¹⁻³⁾

Graduation School of Science and Technology, Niigata University¹⁾,

Faculty of Engineering, Niigata University²⁾,

Center for Transdisciplinary Research, Niigata University³⁾

Abstract CuAlO_2 thin films were prepared on quartz glass substrates by spin-courting with nitric-acid-metal solution followed by annealing in N_2 gas flow. Film thickness increased with increasing the spin-coating cycle. The films annealed at 700 °C had CuO and CuAl_2O_4 phases, while the films annealed at 800~1000 °C had only CuAlO_2 phase. The films with CuAlO_2 phase almost corresponded to the stoichiometry composition of CuAlO_2 , and exhibited an absorption edge corresponding to the direct-energy-gap of CuAlO_2 . P-type conductivity of the films were $10^{-3}\sim 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$.

1. はじめに

一般的に透明電極として広く用いられている透明導電性酸化物薄膜は n 形導電性を有している。川副らが 1997 年に PLD 法によるデラフォサイト型酸化物半導体 CuAlO_2 薄膜が p 形透明導電性酸化物薄膜としてのポテンシャルを有することを報告してから¹⁾, n 形透明導電性酸化物薄膜との p n 接合などの透明エレクトロニクスデバイスの研究開発が注目されている²⁾。また, p 形透明導電性酸化物薄膜は, 次世代の高効率太陽電池デバイスなどにおいて p 形光吸収層側の電極として用いることで, デバイス設計自由度の拡大にも寄与することが期待される。p 形透明導電性酸化物薄膜は, PLD 法やスパッタ法による多くの薄膜作製報告がある一方で, 安価に大面積薄膜を作製するのに適した溶液法による薄膜作製報告は少ない。 CuAlO_2 においては, 既にディップコート法による硝酸金属原料溶液塗布膜を空气中 900~1150°C 熱処理することが試みられ, 熱処理温度 1100°C 以上で CuO が混在するものの CuAlO_2 薄膜が作製可能なことが明らかとなっている³⁾。この報告を参考にし, 本研究ではスピコート法を用いて硝酸金属原料溶液を塗布した後に, 窒素雰囲気中において様々な温度で熱処理を施すことにより, CuAlO_2 薄膜の作製を試みた。

2. 薄膜の作製

最初に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 原料 10mmol 及び $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 原料 10mmol を少量のオクチルフェニルエーテルと共に純水 8ml に混合攪拌して原料溶液を作製した。この原料溶液をスピンコーターに固定させた石英基板上に滴下し, 3000rpm の回転速度で原料溶液を塗布

する。次に空气中 90℃で約 10 分間の乾燥処理の後に、550℃で 3 分間の加熱処理を施した。これらの過程を 10 回及び 15 回繰り返した後に、窒素雰囲気中において様々な熱処理温度（700℃～1000℃）で 4 時間の熱処理を施して、薄膜を作製した。

3. 評価結果と考察

薄膜の SEM 観察結果は、膜厚が均一で、塗布回数に比例して増加していることを示していた。また、熱処理温度上昇と共に結晶粒が明確に現れてきている様子が観られた。

Fig.1 に EPMA により測定した薄膜の組成比を示す。熱処理温度 700℃ではやや酸素過剰であるものの、熱処理温度 800℃、900℃及び 1000℃では CuAlO_2 の化学量論組成にほぼ対応していた。

様々な温度で熱処理を施した塗布回数 10 回及び 15 回の薄膜の XRD パターンを、それぞれ Fig.2 及び Fig.3 に示す。塗布回数を 10 回から 15 回に増加させると XRD ピークは約 1.4 倍に増加している。このピーク強度変化は、SEM 観察結果における塗布回数に対応した膜厚の増加に矛盾しない。

塗布回数の違いにかかわらず、熱処理温度 700℃の薄膜(Fig.2(a)及び Fig.3(a))では CuAlO_2 のピークは観測されず、 Cu^{2+} 酸化物である CuO と CuAl_2O_4 のピークが観測されている。熱処理温度 800℃の薄膜(Fig.2(b)及び Fig.3(b))では塗布回数の違いにかかわらず、 CuO と CuAl_2O_4 のピークが消失し、 CuAlO_2 のピークが観測されている。熱処理温度 900℃及び

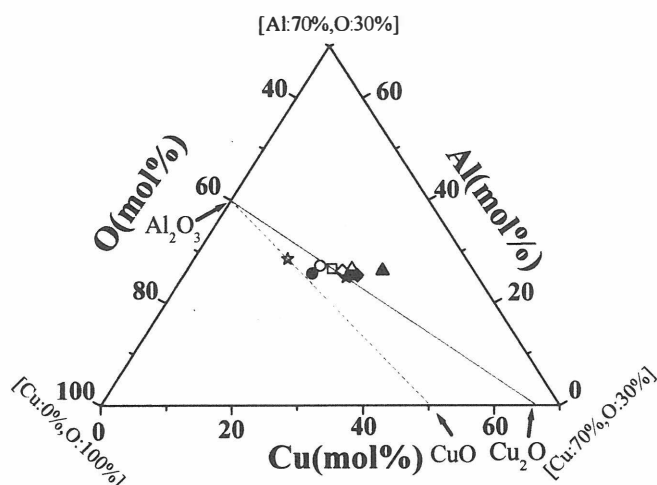


Fig.1 Composition of films annealed at 700 °C (○), 800 °C (◇), 900 °C (△), and 1000 °C (□) with the coating cycle of 10, and films annealed at 700 °C (●), 800 °C (◆), 900 °C (▲), and 1000 °C (■) with the coating cycle of 15. For reference, the stoichiometry composition of CuAlO_2 and CuAl_2O_4 are shown by closed and opened stars, respectively. The Cu_2O - CuAlO_2 - Al_2O_3 and CuO - CuAl_2O_4 - Al_2O_3 system lines are shown by the solid and broken lines, respectively.

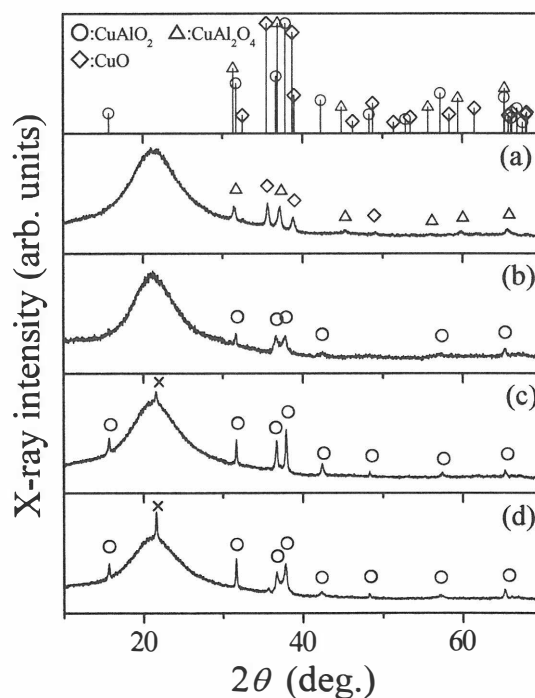


Fig.2 Typical X-ray Diffraction patterns of films annealed at (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C and (d) 1000 °C with the dip-coating cycles of 10. The PDF data of CuAlO_2 , CuAl_2O_4 and CuO (#35-1401, #33-0448, and #45-0937) are also shown for references. The broad peak at $\sim 22^\circ$ is due to the quartz substrate. The sharp lines marked by $\times$ at high annealing temperatures can be considered to be due to SiO_2 (PDF #39-1425).

1000℃の薄膜(Fig.2(c)(d)及び Fig.3(c)(d))では塗布回数の違いにかかわらず、 CuAlO_2 のピークがより強く支配的に現れている。これらの結果は、 Cu^{2+} 酸化物(CuAl_2O_4 および CuO)を抑制し、 Cu^+ 酸化物(CuAlO_2)を形成するためには800℃以上の熱処理温度が必要であることを示している。熱処理温度700℃において Cu^{2+} 酸化物が支配的であったことは、組成分析結果においてやや酸素過剰であったことと関連しているのかもしれない。また熱処理温度900℃及び1000℃において CuAlO_2 のXRDピーク強度が大きいことは、SEM観察結果において結晶粒の増大傾向が観られたことに関連している可能性が考えられる。

Fig.4に塗布回数10回で CuAlO_2 が現れた熱処理温度800～1000℃の薄膜の透過率スペクトルを示す。吸収端の立ち上がりの傾きが小さいものの、その立ち上がりは CuAlO_2 の直接遷移型のエネルギーギャップである350nm付近に対応している。なお、塗布回数15回の薄膜では透過率が低下し、その立ち上がりも長波長側にシフトする傾向が観られた。これは、膜厚増加による光吸収増加および結晶粒増大による表面散乱が起因しているものと思われる。

CuAlO_2 が現れた熱処理温度800～1000℃の薄膜はホットプローブ法でp形と判定され、その導電性は熱処理温度の上昇と共に 10^{-3}Scm^{-1} から 10^{-2}Scm^{-1} へと大きくなる傾向が観られた。これは CuAlO_2 の出現とその結晶性の向上が寄与している可能性がある。

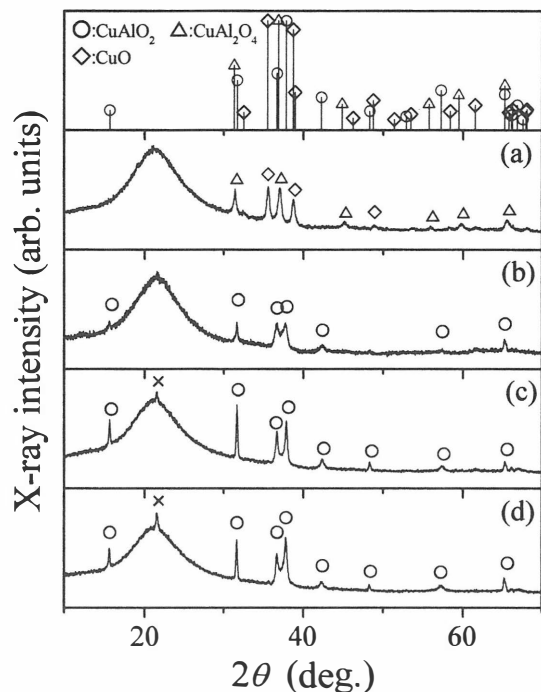


Fig.3 Typical X-ray Diffraction patterns of films annealed at (a) 700℃, (b) 800℃, (c) 900℃ and (d) 1000℃ with the dip-coating cycles of 15. The PDF data of CuAlO_2 , CuAl_2O_4 and CuO (#35-1401, #33-0448, and #45-0937) are also shown for references. The broad peak at $\sim 22^\circ$ is due to the quartz substrate. The sharp lines marked by $\times$ at high annealing temperatures can be considered to be due to SiO_2 (PDF #39-1425).

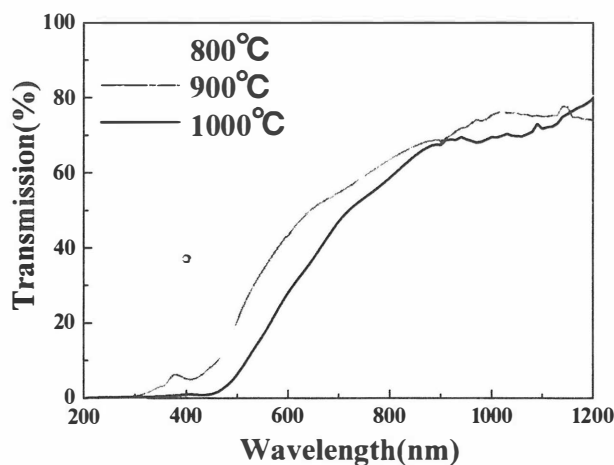


Fig.4 Typical transmission spectra of films annealed at 800～1000℃ with the dipping cycles of 10.

4. まとめ

スピンコート法により硝酸金属原料溶液を塗布した薄膜に、窒素雰囲気中 700℃～1000℃で熱処理を施した。700℃では Cu^{2+} 酸化物の CuO や CuAl_2O_4 が形成されたが、800℃以上では Cu^{2+} 酸化物が消失し、 Cu^+ 酸化物の CuAlO_2 が形成されることがわかった。このことから窒素雰囲気中の熱処理において CuAlO_2 薄膜を得るためには 800℃以上の熱処理温度が必要であることがわかった。今後は、塗布条件や熱処理条件の最適化により、導電性や透過性などの特性改善を図っていきたい。

謝辞

本研究の一部は新エネルギー産業技術総合開発機構からの委託により行われたものであり、関係各位に感謝する。

参考文献

- 1) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono: Nature **389** (1997) 939.
- 2) H. Hosono: Thin Solid Films **515** (2007) 6000.
- 3) K. Tonookaa, K. Shimokawaa and O. Nishimurab: Thin Solid Films **411** (2002) 129.

プラズマ支援堆積法による ZnO 透明導電膜の低温成長

Low temperature growth of ZnO transparent conducting films by plasma-assisted deposition method

山梨大学 大学院医学工学総合研究部 電気電子システム工学専攻¹、(株)中家製作所²、
山梨県工業技術センター³

水口慶一¹、宮下祐司¹、堀井貴大¹、佐野志保¹、榊原章剛¹、村中 司¹、
鍋谷暢一¹、松本 俊¹、平木 哲²、古川英明²、深沢明広²、阪本慎吾²、
萩原 茂³、河野 裕³、木島一広³、阿部 治³、八代浩二³

°K.Mzuguchi¹, Y.Miyashita¹, T.Horii¹, S.Sano¹, S.Sakakibara¹, T.Muranaka¹,
Y.Nabetani¹, T.Matsumoto¹, S.Hiraki², H.Furukawa², A.Fukasawa², S.Sakamoto²,
S.Hagihara³, Y.Kono³, K.Kijima³, O.Abe³, K.Yashiro³

Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Yamanashi¹,
Yamanashi Industrial Technology Center², Nakaya Corporation³

Abstract ZnO transparent conducting films on glass substrate and plastic sheets have been prepared by plasma-assisted deposition method. The polycrystalline film of c-axis normal to the surface was obtained with the substrate temperatures as low as 50°C. So it can respond to flexible plastic sheets. Ga-doped ZnO films on plastic sheets exhibited electric resistivity of $1.0 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ and transmittance of 80% over the visible region on plastic sheet.

1. はじめに

ワイドギャップ半導体の酸化亜鉛(ZnO)はITOに替わる透明導電膜材料として期待されている。従来のZnO膜はスパッタリング法で成膜されているが、スパッタリング法では成膜中のイオン衝撃による膜質の低下および透明電極の下にある太陽電池等のデバイス特性の劣化の問題を有する。本研究で用いるプラズマ支援堆積法では成膜空間にイオンが存在しない。さらに活性酸素の効果で100°C以下でも良質成膜が可能となる。耐熱性の低いプラスチック基板にも対応でき、ZnO透明導電膜の適用範囲の拡大が期待できる。

2. 実験方法

図1にプラズマ支援堆積装置を示す。ZnとGaは加熱蒸発させ、酸素はマイクロ波励起プラズマにより活性化して基板の上に供給する。ガラス基板またはプラスチックシート上へ基板温度 50~300°Cでの低温成長とGa添加成長を行なった。

3. 結果および考察

3.1. 無添加 ZnO 膜の基板温度特性

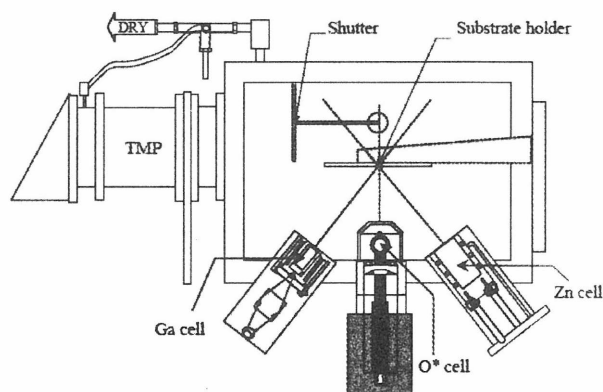


Fig.1. Plasma-assisted deposition machine

まずガラス基板を用いて成長実験を行ない、ZnO 膜の移動度とキャリア密度、抵抗率を調べた。プラスチックシートは熱に弱く、約 70℃で融解または硬質化してしまうため、それ以下の基板温度での成長が必須となる。図 2 に移動度とキャリア密度の基板温度依存性を示す。移動度とキャリア密度共に基板温度依存性は小さく、基板温度 100℃以下の低温成長で若干の上昇が見られ、移動度は $28\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア密度は $6.4 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、抵抗率は $3.5 \times 10^{-2}\Omega\text{cm}$ を得た。図 3 に無添加 ZnO 膜の XRD スペクトルと AFM 像を示す。全ての基板温度において c 軸配向した多結晶膜が得られ、粒径はほぼ同程度であった。図 4 に ZnO(0002)の回折ピーク位置と半値全幅の基板温度依存性を示す。ピーク位置は ZnO とガラスの熱膨張係数の差により低角度側へ移動した。また、基板温度低下により半値全幅はわずかに広がるが、表面粗さは小さくなった。ガラス基板上への低温成長が可能であるので、耐熱性の低いプラスチック基板へも対応可能である。

3.2. Ga 添加特性

次に低抵抗化のため、ドナー不純物である Ga の添加成長実験を行ない、Ga 添加 ZnO 膜の移動度とキャリア密度、抵抗率を調べた。図 5 に移動度とキャリア密度の Ga 温度依存性を示す。移動度は無添加の試料と比べると $22\text{cm}^2/\text{Vs}$ とほぼ同程度であり、キャリア密度は $3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ から $2.7 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ まで約二桁上昇し、電気抵抗率は $5 \times 10^{-2}\Omega\text{cm}$ から $9 \times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ まで約二桁下がった。現在、透明導電膜として実用されている ITO の抵抗率は $1 \times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ であるので、実用レベルまであと 1 桁の抵抗率の低下が望ましい。現状では Ga 添加によるキャリア密度の飽和が見られないので、

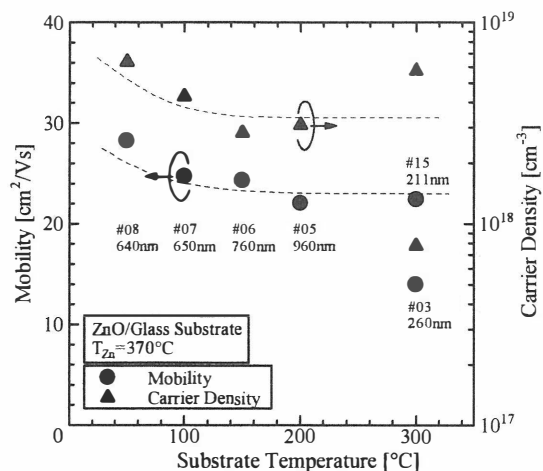


Fig.2. Substrate-temperature dependences of mobility and career density of undoped ZnO films on glass substrate.

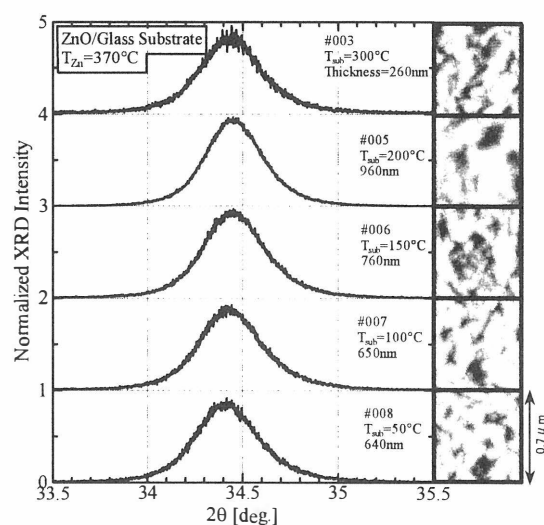


Fig.3. XRD spectra and AFM images of undoped ZnO films grown at different substrate temperatures.

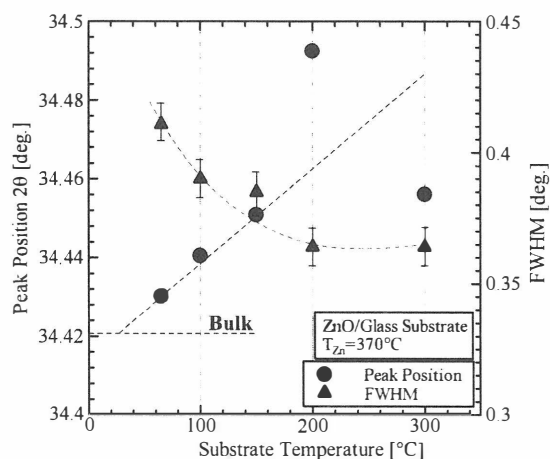


Fig.4. Substrate-temperature dependences of peak position and FWHM of (0002) XRD peak of undoped ZnO films.

さらなる低抵抗化が期待できる。図6にGa添加ZnO膜のXRDスペクトルとAFM像を示す。全てのGaセル温度においてc軸配向した多結晶膜が得られた。Ga添加によるZnO(0002)の回折ピーク位置の明確な移動は見られない。また、FWHMはほぼ同程度であり、表面粗さと粒径も同程度であった。

次に、Gaセル温度を630℃に固定し、Ga添加の低温成長実験を行なった。図7に移動度とキャリア密度の基板温度依存性を示す。低温成長では移動度が22 cm²/Vs から16 cm²/Vsへ低下し、キャリア密度は高温時と同程度で3.7×10²⁰ cm⁻³であり、全ての試料において1×10⁻³Ωcm程度の抵抗率を得た。図8に各基板温度で成長したGa添加ZnO膜のXRDスペクトルとAFM像を示す。全ての基板温度においてc軸配向した多結晶膜が得られた。ZnO(0002)の回折ピーク位置はZnOとガラスの熱膨張係数の差により低角度側へ移動した。FWHMはほぼ同程度であったが、表面粗さは小さくなり、粒径も小さくなった。基板温度100℃以下の低温成長では、原子が拡散するエネルギーが基板から得られないため、粒径が小さくなる。よって、粒界が増え、移動度が低下したと考えられる。

3.3. 各種基板へのGa添加ZnOの低温成長

低温成長での低抵抗化が可能となり、プラスチックシートを用いた成長実験を行ない、各種プラスチックシート上に成長したGa添加ZnOの電気抵抗率はガラス基板上のものと同程度の1×10⁻³Ωcmを得た。図9にガラスと各種プラスチックシート上に成長したGa添加ZnO膜のXRDスペクトルを示す。全ての基板においてc軸配向した多結晶膜が得られた。FWHMはガラス

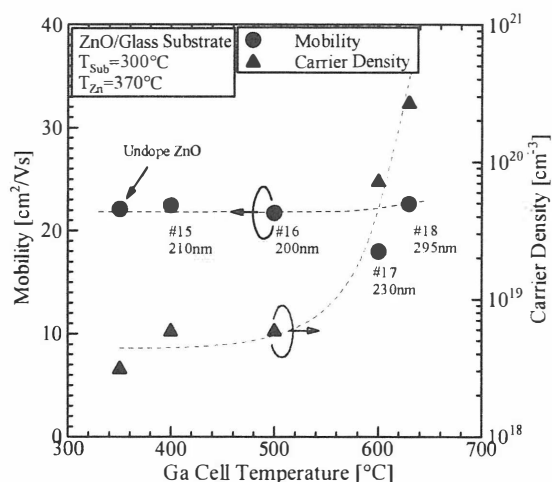


Fig.5. Ga-cell temperature dependences of mobility and career density of ZnO films.

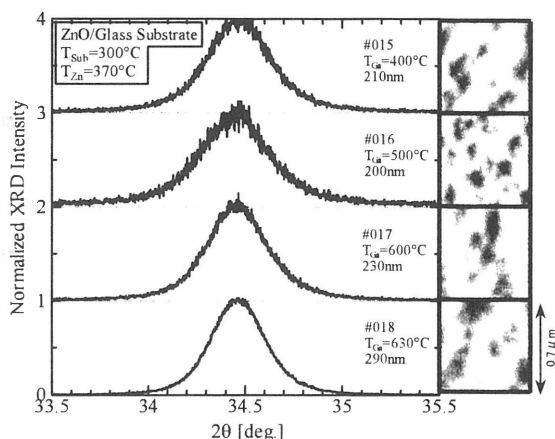


Fig.6. XRD spectra and AFM images of ZnO films grown with different Ga cell temperatures.

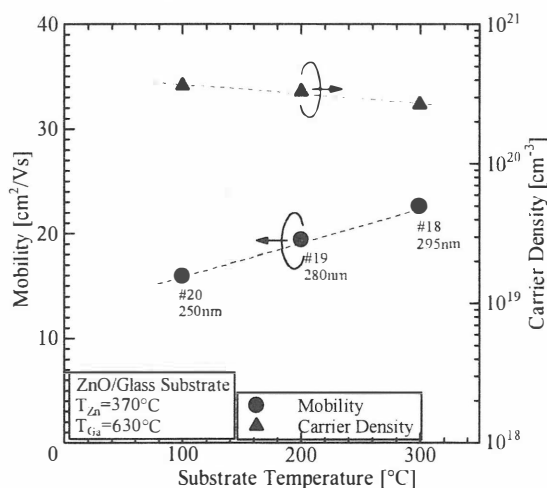


Fig.7. Substrate-temperature dependence of mobility and career density of Ga-doped ZnO films.

基板とプラスチックシート上で 0.34° とほぼ同程度であり、粒径は 49nm と見積もられ、ZnO 膜の粒径は基板によらないことが分かる。AFM 像からは粒径が 65nm と見られ、XRD 測定と AFM 測定の結果が一致する。また、ガラス、PET、PC、PEN の順に熱膨張係数が大きくなるので、ZnO と基板との熱膨張係数の差により、回折ピーク位置 2θ が低角度側に移る。XRD 強度は、ガラス上の試料に対しプラスチックシート上では約半分になった。プラスチックシート上の ZnO 膜はガラス基板上のものよりも違方性が強い、もしくは XRD スペクトルから見られるように、熱歪みによる影響が大きいことが原因と考えられる。図 10 に各種基板上の Ga 添加 ZnO 膜の光透過率スペクトルを示す。透過率はいずれも可視域で 80% 以上を示した。ZnO はバンドギャップ 3.37eV に該当する波長 367nm 以下の光を吸収するため、波長 380nm 付近の紫外領域において透過率が急激に下がる。可視光領域でのグラフの波は、膜厚に対する光の干渉が関係していると考えられる。赤外領域では自由キャリア吸収により透過率が下がる。この現象はキャリア密度 $10^{20}\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 台の高密度状態で起こる。また、自由キャリア吸収を増やさずに抵抗率を下げるためには移動度を高くする必要があるので、低温成長における結晶性の向上が必要となる。

4. 結論

プラズマ支援堆積法を用いてガラス基板またはプラスチックシート上に基板温度 50°C までの低温で、Ga 添加 ZnO 膜を成長させ、 $1\times 10^{-3}\Omega\text{cm}$ の低抵抗膜を得た。Ga 供給量を増加させることでさらなる低抵抗化が期待できる。

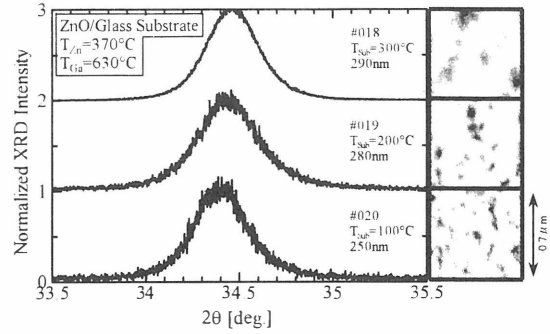


Fig.8. XRD spectra and AFM images of Ga-doped ZnO films on glass substrate grown at different temperatures.

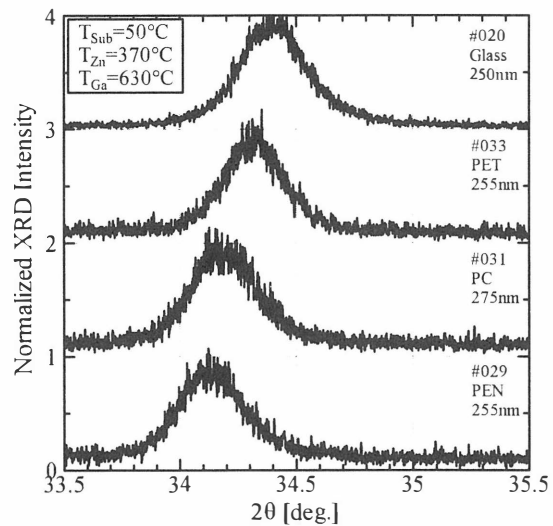


Fig.9. XRD spectra of Ga-doped ZnO films on glass substrate and plastic sheets.

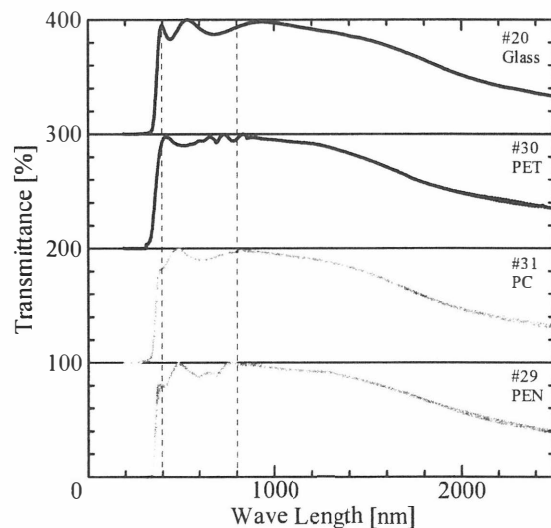


Fig.10. Light transmittance spectra of Ga-doped ZnO films on glass substrate and plastic sheets.

O₂, Ar 雰囲気中における Ga-doped ZnO 薄膜の熱処理による効果 Annealing effects of Ga-doped ZnO films in O₂ and Ar atmosphere

宮崎大学 工学部 電気電子工学科

竹元 裕仁、吉野 賢二

Yujin Takemoto, Kenji Yoshino

Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Miyazaki

Abstract Transparent conducting Ga-doped ZnO (GZO) thin films were deposited on glass substrates by ion-plating method. This work, The GZO films were annealed under O₂ and N₂ atmosphere at from 100°C to 500°C. Z-Max values of AFM measurement were decreased as increasing the annealed temperature. This showed that the surface roughness of the annealed films was decreased. The reason indicated that excess oxygen atoms were introduced into the films.

1. はじめに

透明導電膜は、高い電気伝導度と高い可視光透過率を併せ持つものであり、現在、フラットパネルディスプレイ(FPD)や太陽電池などさまざまな分野で利用されている。代表的な透明導電膜の材料として In₂O₃、SnO₂、ZnO などがある。なかでも Sn を添加した In₂O₃(ITO)は安易に $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の低抵抗が得られる。しかし、ITO の材料である In は希少金属であり、価格が高いという難点がある。近年 FPD や太陽電池などの透明電極用途での ITO 需要の恒常的な増大とは相まって In 需要の増大が指摘されており、ITO 透明導電膜における省 In や脱 In 透明導電膜材料が注目されている¹⁻³⁾。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。このことから ZnO は ITO にかわる透明導電膜の材料として注目されている^{2,4)}。ZnO は、室温で約 3.3 eV のバンドギャップを持つ直接遷移半導体であり、結晶構造は六方晶系のウルツ鉱構造に属している⁵⁾。

薄膜作成法として、マグネトンスパッタリング法⁶⁾、レーザ分子線エピタキシー(MBE)⁷⁾、イオンビームスパッタリング法⁸⁾、有機金属化学成長(MOCVD)法⁹⁾、ゾル・ゲル法^{10, 11)}、スプレー熱分解法^{4, 12)}、イオンプレーティング法¹³⁻¹⁷⁾等の各技術を用いられている。特にイオンプレーティング法は、現在主流であるスパッタ法に比べ成膜速度が約 5 倍であり、長時間の連続成膜を行っても経時変化のほとんどない安定な膜特製を得ることができる。これらのことより、現在量産装置として広く用いられているスパッタ装置に匹敵あるいはそれを上回る性能を有している¹⁾。

これまでにスプレー法により成膜した ZnO 薄膜の熱処理の効果について調べてきた。O₂、Ar 雰囲気中において熱処理温度を増加させると抵抗率も増加するという報告をしている¹⁸⁾。そこで、本研究では、イオンプレーティング法により成膜した GZO 薄膜の熱処理による効果を検討した。

2. 実験方法

イオンプレーティング法により作製した Ga-doped ZnO 薄膜の熱処理を行った。今回は、焼きなましと呼ばれる熱処理方法を用いた。雰囲気ガスとして O₂、Ar ガスを用い、時間を 5 分、温度 100℃～500℃で行った。

3. 結果および考察

X 線回折により、熱処理後の Ga-doped ZnO (GZO) 薄膜の結晶構造、配向性、格子定数、粒界サイズを求めた。O₂、Ar 雰囲気中のそれぞれの X 線回折スペクトルを Fig. 1 に示す。イオンプレーティング法により作製された GZO 薄膜は、ZnO の JCPDS カード²¹⁾と比較すると、(0002) 面のピークのみ確認された。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、この X 線回折スペクトルから、*c* 軸である (0002) 面に配向している。一般的にイオンプレーティング法により作成した GZO 薄膜は、*c* 軸に配向すると報告されている¹⁴⁾。O₂、Ar 雰囲気すべて熱処理温度において *c* 軸に配向した X 線スペクトルが確認でき、X 線スペクトルでは変化は見られなかった。このことより、熱処理をしても異相は見られないと考えられる。

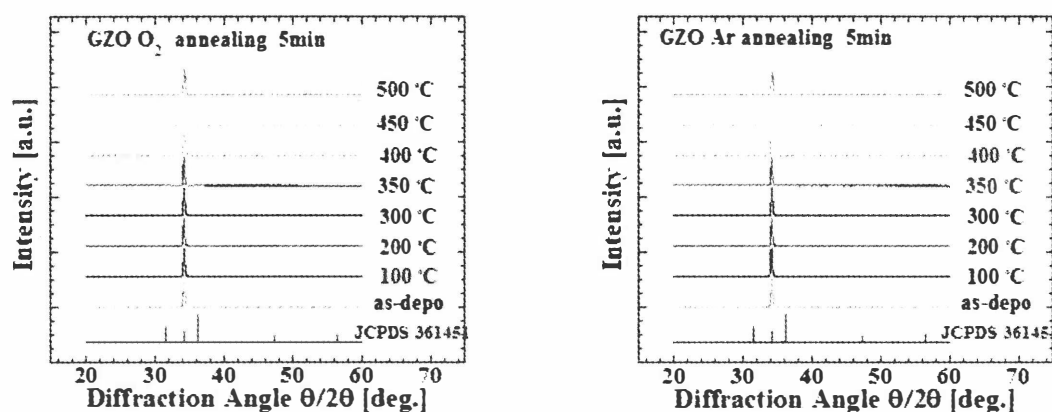


Fig. 1 XRD patterns of GZO films annealed at various temperatures

SEM により表面を観察すると、熱処理前の状態から、O₂、Ar 雰囲気すべての熱処理温度において変化はみられなかった。粒径サイズは、すべてのサンプルで約 60 nm であった。これらの値は、X 線スペクトルより算出した粒界サイズと比較してもほとんど等しい値であった。Goncalves らの論文¹⁷⁾では、スパッタによる GZO 薄膜は高温で熱処理をすると表面粗さが増加し、粒界サイズが増大すると報告されている。このことから、イオンプレーティング法により作成した GZO 膜の表面は熱に比較的強いと考えられる。

垂直型の検出器を用いた室温で透過測定を行った。一般的に ZnO のバンドギャップを室温では 3.3 eV で、吸収端は 376 nm に位置することから、今回熱処理に使用した GZO 基板のバンドギャップとほぼ一致している¹²⁾。また、O₂、Ar 雰囲気それぞれ

の熱処理後も吸収端はほぼ同じ位置であった。Goncalves らの論文の方向によると熱処理温度を上げると吸収端が長波長側にシフトしているが¹³⁾、本研究ではその傾向は見られなかった。

Figs. 2 に可視光領域 380~780 nm、赤外領域 780~2500 nm での平均透過率を示す。散乱などを含む透過した光を検出する積分球型での平均透過率は、可視光領域では 90%を超える高い値を得ることができた。O₂、Ar 雰囲気中共に熱処理をすることにより透過率を大きくすることができている。長波長側では、O₂ 雰囲気中のみ熱処理温度を上げるにしたがって透過率が上昇している。これは、他の熱処理の論文でも同様な結果が報告されている^{12, 13)}。これらはフリーキャリアの吸収であると考えられる。

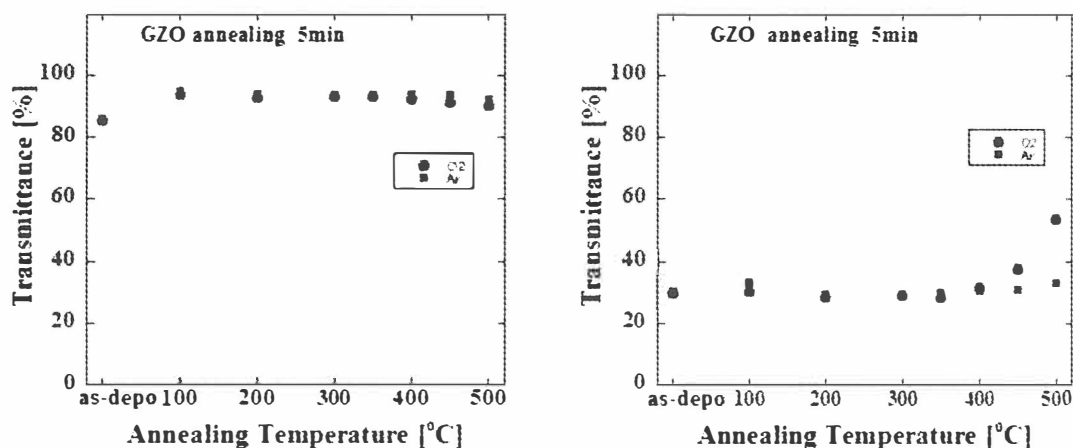


Fig. 2 Transmittance of GZO films as a function of annealing temperature

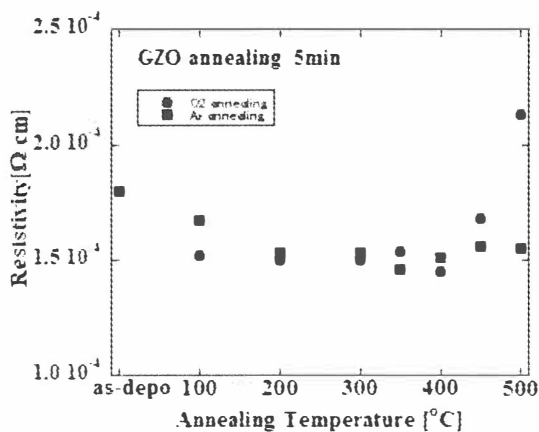


Fig. 4 Resistivity of GZO films as a function of annealing temperature

Fig. 3 に O₂、Ar 雰囲気中による各熱処理温度の抵抗率を示す。Ar 雰囲気中において変化は見られない。一方、酸素雰囲気中の熱処理温度 400 度までは変化はみられないが、450°C 以上では抵抗率は増加する傾向がある。

Fig. 4 に O₂、Ar 雰囲気中による各熱処理温度の移動度、キャリア濃度を示す。O₂、Ar 雰囲気ともに熱処理による大きな変化は見られない。これらのことより、抵抗率が O₂ 雰囲気中のみ 450°C 以上で増加したのは、膜表面に過剰に酸素が取り込まれることによるものではないかと考える。

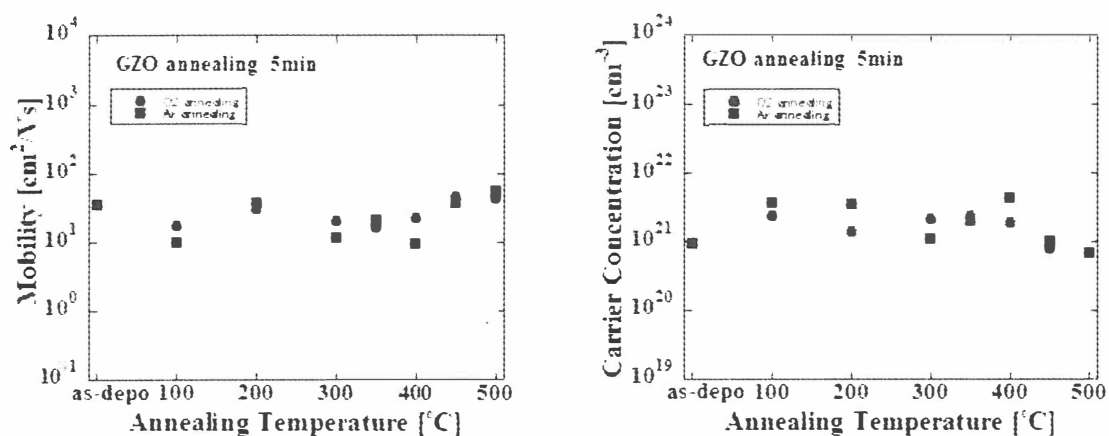


Fig. 4 Mobility and Carrier Concentration of GZO films as a function of annealing temperature

以上の結果より、イオンプレーティングにより成膜した GZO 薄膜は Ar 雰囲気中においては熱処理温度 500°C まで変化はなく、O₂ 雰囲気中においては熱処理温度 400°C まで変化がないことが確認された。

4. 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) 南内嗣, 応用物理, **75**, (2006), 1218.
- 3) 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).
- 4) M. Krunk, E. Melikov, Thin Solid Films, **270**, (1995), 33.
- 5) 花田貴, 高恒柱, 八百隆文, 応用物理, **72**, (2003), 705.
- 6) J. Yoo, J. Lee, S. Kim, K. Yoon, I. J. Park, S. k. Dhungel, B. Karunakaran, D. Mangalaraj, J. Yi, Thin Solid Films, **480**, (2005), 213.
- 7) K. Sakurai, D. Iwata, S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, (1999), 2602.
- 8) K. Sakurai, D. Iwata, S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, (1999), 2602.
- 9) T. Tsurumi, S. Nishizawa, N. Ohashi, T. Ohgaki, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, (1999), 3682.
- 10) J. F. Chang, W. C. Lin, M. H. Hon, Appl. Surf. Sci., **183**, (2001), 18.
- 11) D. Bao, H. Gu, A. Kuang, Thin Solid Films, **312**, (1998), 37.
- 12) R. Ghosh, G. K. Paul, D. Basak, Mater. Res. Bull., **40**, (2005), 1905.
- 13) B. Ahn, S. Oh, C. Lee, G. Kim, H. Kim, S. Lee, J. Crystal Growth, **309**, (2007), 128.
- 14) T. Yamamoto, T. Sakemi, K. Awai, S. Shirakata, Thin Solid Films **452**, (2007), 439.
- 15) S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai, T. Yamamoto, Superlattices and Micro. Struc, **39**, (2006), 218.
- 16) K. Iwata, T. Sakemi, A Yamada, P. Fons. K. Awai, T. Yamamoto, Thin Solid Films, **481**, (2005), 199.
- 17) G. Goncalves, E. Elangovan, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, Thin Solid Films, **515**, (2007), 8562.
- 18) K. Yoshino, S. Oyama, M. Oshima, T. Ikari, M. Yoneta, Jpn. J. Appl. Phys., **47**, (2008), 8170.

太陽電池用 FTO 透明導電膜の光学特性

Optical Characterization of FTO Thin Film Deposited for Dye Sensitized Solar Cell

宮崎大学大学院 工学研究科 電気電子工学専攻

小嶋 稔 吉野賢二

Minoru Oshima, Kenji Yoshino

Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Miyazaki, JAPAN

Abstract Transparent conducting thin films of fluorine-doped SnO_2 (FTO) were deposited on glass substrates by spray pyrolysis technique. These films were appropriate electrode of dye sensitized solar cells (DSC). DSC could provide simpler and lower cost than conventional solar p-n junction devices. I-V measurement was carried out to obtain open circuit (V_{oc}) voltage, short-circuit current (I_{sc}), fill factor (F.F) and conversion efficiency. The conversion efficiency, I_{sc} and F.F increased with increasing film thickness.

1. はじめに

現在の太陽電池はシリコン系や化合物系が主流であり、実用化され高い変換効率を示している。そんな中、セルの作製に蒸着などの真空プロセスを必要としないため低コストで作製できる色素増感太陽電池(DSC) が注目されている¹⁾。透明導電膜は、透明性と導電性を併せ持つ膜である。代表的な透明導電膜の材料として In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO などがある。中でも Sn-doped In_2O_3 (ITO)膜は、 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の抵抗率が容易に得られることから、太陽電池の透明電極として使われる²⁾。しかし、In は希少金属であり、価格が高いという欠点がある。本研究では、スプレー法により作製した膜厚の異なる F-doped SnO_2 (FTO)透明導電膜を透明電極として使用して DSC の作製を行った。作製した太陽電池を評価することで、使用した FTO 透明導電膜の透過率と抵抗率の関係が太陽電池の性能にどのような影響をもたらすのかを調べた。

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。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³⁾。スプレー熱分解法を使用しFTO薄膜を作製した。その際の塗布時間を60～240 secと変化させて作製を行なった。その後スプレー熱分解法で作製したFTO薄膜を透明電極として色素増感太陽電池を作製した。作製した薄膜は走査型電子顕微鏡によって膜厚と表面を測定し、X線回折 (XRD)、ホール測定、透過率測定を行い膜の評価を行ない、セル作製後電流－電圧 (I-V) 測定によって太

陽電池用の透明電極として特性を評価した。

3. 結果と考察

作製した FTO 薄膜の構造を調べるために X 線回折による評価を行った。Fig. 1 に塗布時間を変化させたときの X 線スペクトルを示す。作製したサンプルは、 SnO_2 の ICDD カード⁴⁾と比べ、回折ピーク位置と ICDD の主なピーク位置(110)面、(101)面、(200)面、(211)面の一致から正方晶ルチル型の多結晶の SnO_2 薄膜と同定した。Fig. 2 に膜厚が 100 ~400 nm の試料の粒径サイズを示す。Fig. 2 より、粒径サイズは、膜厚が 100 ~350 nm のサンプルでは増加する傾向にあり、膜厚が 400 nm のサンプルでは減少し、SEM より観察した表面粒径の傾向と同じになった。膜厚 400 nm のサンプルで粒径サイズが減少した原因は、塗布時間が増加し、膜厚が増加することにより試料表面の温度が下がり、原料の熱分解が正常に行われずに試料表面に原料である Sn の化合物が堆積したために結晶性が悪くなったためと考えられる^{5,6)}。

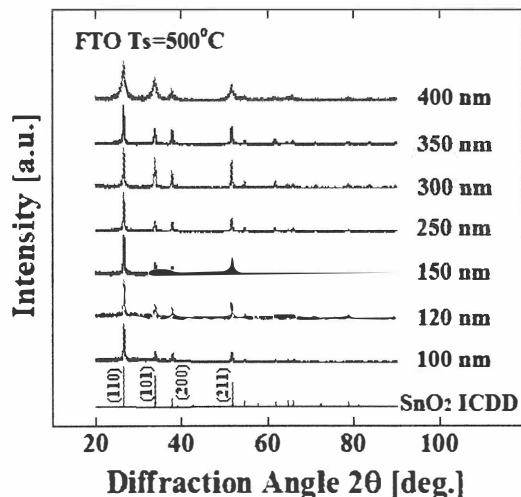


Fig. 1 XRD patterns of FTO films in various film thickness.

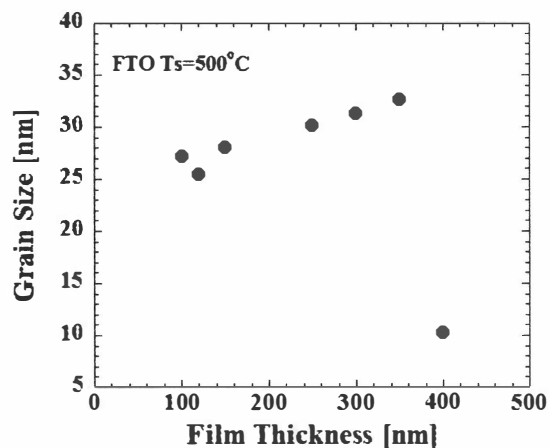


Fig. 2 Dependence of film thickness of a grain size in FTO films

Figs. 3, 4 に作製した膜厚 100 ~400 nm の試料の透過率、平均透過率を示す。Fig. 3 より、作製した膜厚が 100 ~400 nm と増加するに伴い、試料の可視光域での平均透過率は減少する傾向を示した。透過率が減少した原因としては、表面 SEM 写真より、膜厚が増加するに伴い結晶表面の凹凸が激しくなっており、そのため入射した光が試料表面で散乱がされる割合が多くなったと考えられる。また、膜厚が 400 nm の試料で透過率が極端に減少した原因は、塗布時間の増加と、膜厚の増加に伴い試料表面の温度が下がり、原料の熱分解が正常に行われ

ずに試料表面に Sn の化合物が堆積し、結晶性が悪くなったことと、試料表面の温度が下がったため試料中の不純物濃度が増加し、不純物の光吸収が増加したと考えられる^{5,6)}。

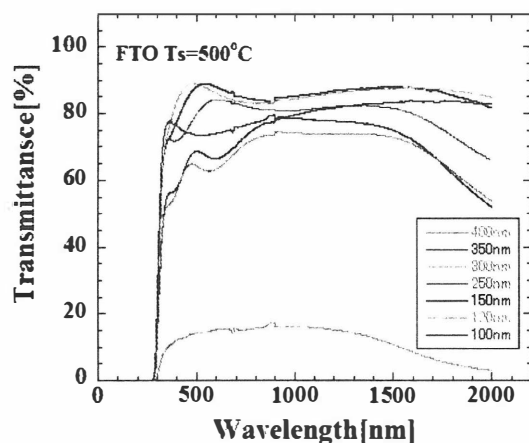


Fig. 3 Transmittance spectra of FTO films at room temperature.

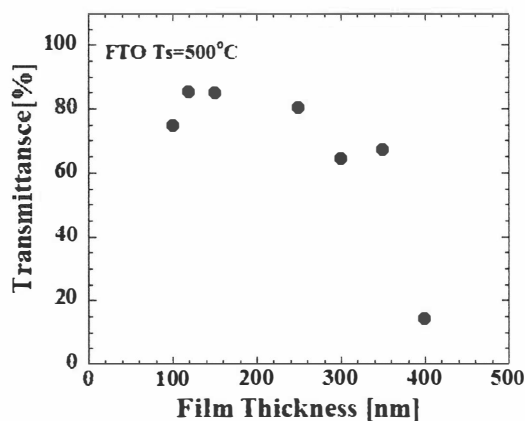


Fig. 4 Average transmittance of FTO films.

スプレー熱分解法で作製した膜厚が 100 ~350 nm の試料を透明電極として使用して色素増感太陽電池を作製し、電流-電圧特性測定により開放端電圧、短絡電流、フィルファクター、変換効率を求めた。Figs. 5, 6 に色素増感太陽電池の電流-電圧特性とフィルファクターを示す。Fig. 4 より平均透過率は減少しているにもかかわらずフィルファクターは増加傾向にある。これは今回作製した膜では透過率よりも抵抗率の減少の方が太陽電池の性能向上において大きな要因になっていると考えられる。

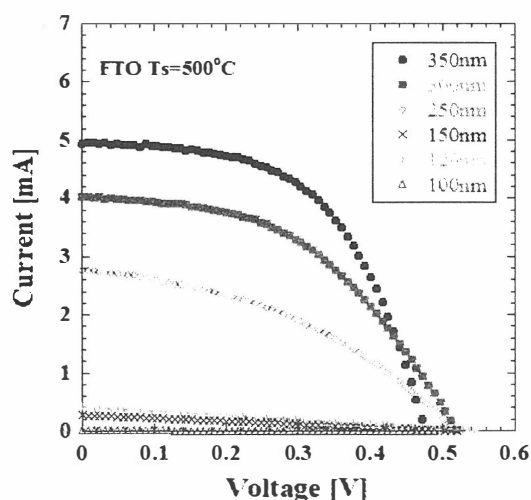


Fig. 5 I-V curves of dye sensitized

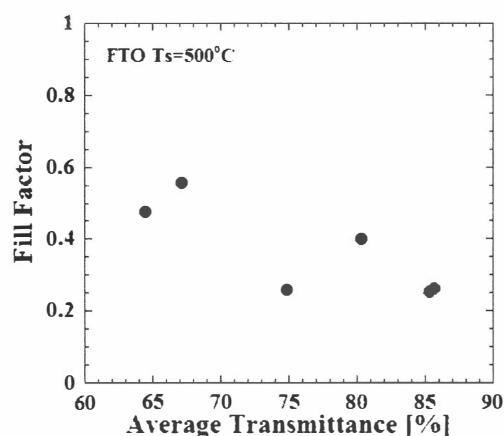


Fig. 6 Fill Factor of dye sensitized solar cells.

本実験で最も性能の良い試料は、使用した試料中で膜厚が最も厚い350 nmの試料を透明電極として作製した色素増感太陽電池で、フィルファクターが0.56、変換効率が1.3%である。

4. 結論

スプレー熱分解法により FTO 薄膜を作製し、それを電極として用いた色素増感太陽電池を作製し、評価を行った。作製した膜厚が 100 ~400 nm を増加するに伴い、試料の可視光での平均透過率は減少傾向を示した。ホール測定により、試料のシート抵抗、シートキャリア濃度、移動度を測定し、抵抗率、キャリア濃度を求めた。試料の膜厚が 100 nm から 400 nm に増加するのに伴いキャリア濃度は増加、抵抗率は減少した。キャリア濃度と抵抗率は正反対の増減傾向にある。電流－電圧特性測定により、本実験で作製した膜厚が 100 ~350 nm の試料を透明電極として作製した色素増感太陽電池の開放端電圧、短絡電流、フィルファクター、変換効率を求めた。膜厚の増加に伴い短絡電流とフィルファクターは増加している。短絡電流とフィルファクターの増加により変換効率が増加した。これは、今回作製した膜では膜厚の増加に伴い電気伝導度は増加傾向を示し、透過率は減少傾向を示すトレードオフの関係を示した。しかし、今回作製した DSC においては透過率よりも抵抗率の減少の方が太陽電池の性能向上において大きな要因になっていると考えられる。

5. 引用文献

- 1) 実用化に向けた色素増感太陽電池, 吉田隆 (エヌ・ティー・エス, 2003).
- 2) 監修/澤田豊: 透明導電膜, (シーエムシー出版, 2006).
- 3) 権田俊一, 薄膜作製応用ハンドブック, (エヌ・ティー・エス, 2003).
- 4) ICDD No, 00-041-1445.
- 5) 飯田英世, 三宿俊雄, 伊藤厚雄, 加藤光明, 林豊, 電学論(1988) pp. 543-549.
- 6) T. Fukano, T. Motohiro, Solar Enargy Materiais & Solar Cells, **82** (2004) pp. 567-575.

RF スパッタ法による IrSnO_x 薄膜の作製

Producing of IrSnO_x films by Ratio Frequency sputtering

宮崎大学 工学部 電気電子工学科

原田 瞬 吉野賢二

Shun Harada Kenji Yoshino

Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering,
University of Miyazaki

Abstract IrSnO_x thin films were deposited by RF sputtering at various substrate temperature. Deposited IrSnO_x thin films showed crystallization above 100°C . X-ray Diffraction peak of the films appeared at peak position of between IrO_2 and SnO_2 . A change of average transmittance on visible light region (400 ~800 nm) was similar to that of the resistivity. It is assumed that this is due to a difference of valence conditions.

1. はじめに

エレクトロクロミック(EC)とは、電気エネルギーにより酸化還元反応がおこり、物質の着色・消色が可逆的に起きる現象である。太陽エネルギーの透過量を着色し、制御することで冷暖房効率を向上させるような調光ガラス(スマートウィンドウ)の開発がされている。また、着色することで消色時に比べ吸収率が増加するため自動車のバックミラーやサイドミラーに取り付けることで後方車ライトの反射光による眩しさを軽減するようなデバイスが開発・販売されている¹⁾。

エレクトロクロミックの特徴として、一度電気エネルギーをかけ着色すると電気エネルギーを駆け続けなくても着色状態が維持され、逆方向に電気エネルギーをかけると消色するようなメモリー性といった特徴を兼ね備えている。そのため、フルカラー電子ペーパーのような表示装置の研究がされている。

Fig. 1 に EC デバイスの概要図を示す。現在開発研究が進められている材料には、 WO_3 ^{2,4)}、 IrO_x ⁵⁾、 NiO ⁶⁾ などがある。そのほかにも、有機物系の材料であるピオロゲンや電解重合膜であるポリアニリンがある。また、 $\text{IrO}_x\text{-MnO}_3$ ⁷⁾ など EC 特性を示す金属酸化物を複合化させることで、吸収ピークや酸化還元電位に変化が起きることが報告されている。

今回用いる IrO_x 膜は O_2 発生用の触媒、EC デバイスなどに用いられている。EC 材料の中でも反応性、酸化還元反応に対する安定性において優れた特性をもつ材料である。しかし、コストの面に大きな課題がある²⁾。そこで、コストを抑えるために Hume-Rothery 則を用い、EC 特性を示す材料である SnO_2 と IrO_x との固溶体を作製し、物性の評価を行った。

2. 実験方法

RF マグネトロンスパッタ法にて Ar、O₂ ガスを用いて IrO_x と SnO₂ の固溶体 IrSnO_x 薄膜を作製した。その後、作製した IrSnO_x 薄膜の基板温度による物性の変化について調べた。基板温度は RT~200 °C と 50°C ずつ変化させた。評価方法として、X 線回折法 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、透過率測定、四探針抵抗率測定を用いて評価を行った。

3. 結果および考察

IrSnO_x 薄膜を RF マグネトロンスパッタ法で基板温度を RT, 50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C と変化させ作製し、評価を行った。

Fig. 2 に X 線回折スペクトルを示す。Fig. 2 から基板温度 100 °C 以降においてピークが観察されることから 100 °C 以降において結晶化している。またピーク位置は ICDD の IrO₂、SnO₂ 回折ピーク^{8,9)}位置間に現れた。このことから混晶体が作製でき、結晶構造は正方晶とした。シェラーの式を用い算出した粒径サイズでは、基板温度増加とともに粒径サイズの増加が観察された。このことは、SEM 画像においても観察された。Marshall らによる Ir_xSn_{1-x}O の報告では、Sn の組成比が増加すると急激に粒径サイズが増加している¹⁰⁾。このことから、粒径サイズの増加は Sn の組成比の増加が起因していると考えられる。その他の要因として、格子定数において *a* 軸一定、*c* 軸上昇という結果が得られている。このことから、膜内の残留応力が起因し粒径サイズが増加しているのではないかと考えている。

AFM 測定から得た RMS 値は、基板温度が増加してもあまり変化せず 2.5~3.5 nm の値の間で変動した。このことから、試料表面における光散乱が少ないと考えられる。

Fig. 3 に透過率スペクトルと可視領域 (400nm~800nm) における平均透過率を示す。さらに Fig. 4 に四探針測定における抵抗率を示す。

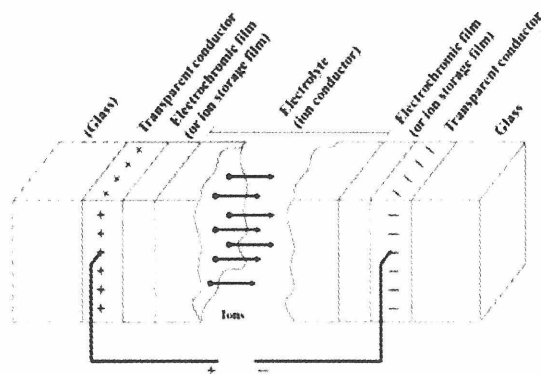


Fig. 1 Electrochromic device

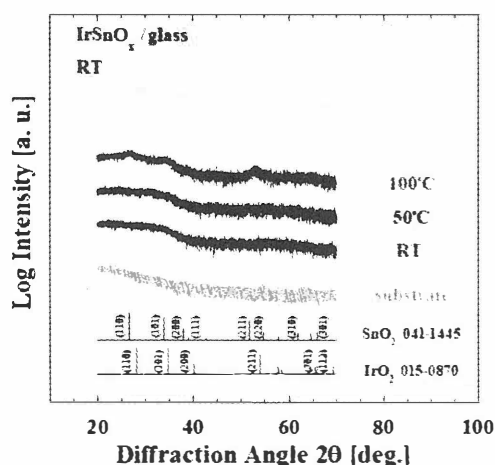


Fig. 2 XRD patterns of IrSnO_x films at various substrate temperatures

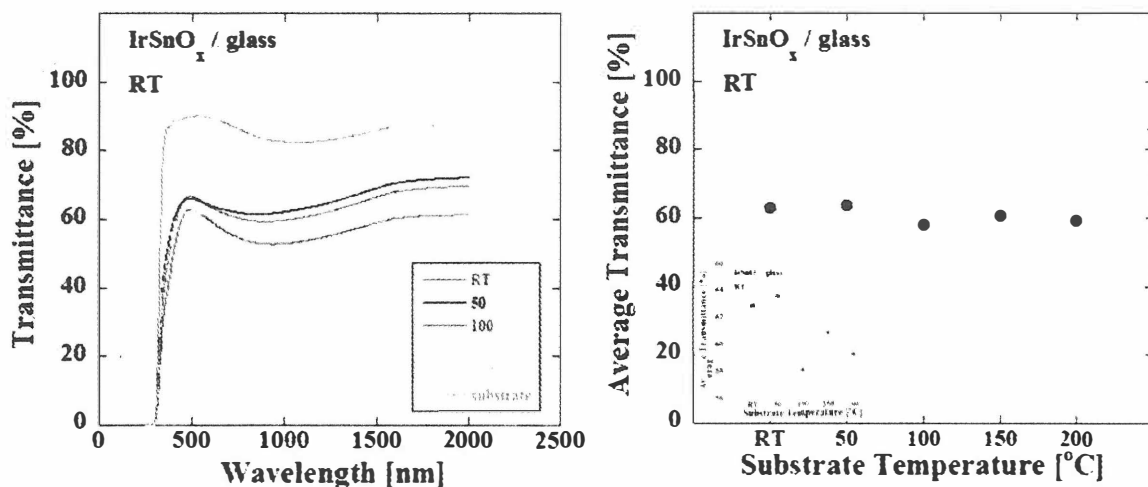


Fig. 3 Transmission spectra (left) and average transmittance on visible light region (right)

透過率測定では可視領域における平均透過率を観察すると 100 °Cにおいてもっとも低い透過率 58%を示した。また、抵抗率においても 100 °Cにおいてもっとも低い値を示している。可視領域における平均透過率と抵抗率の変化の仕方を観察すると同じ増加・減少をしている。EC 反応における透過率の増減には Ir や Sn の価数変化が影響している¹¹⁾。また、価数が変わることによって抵抗率にも変化がみられる(3 価の Ir と 4 価の Ir とでは抵抗率が変化し 4 価の Ir のほうが低い)^{12, 13)}。このことから、透過率と抵抗率の変化は価数状態の変化が大きく影響していると考えられ¹²⁾、いくつかの価数状態が混ざって存在しているのではないかと考えている。

また、XRD, SEM により Sn の組成比の影響により粒径サイズが増加しているこのことから、抵抗率において Sn の組成比が影響していると考えられる。

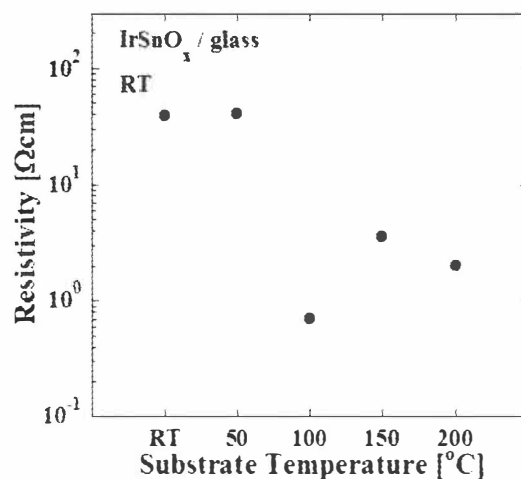


Fig. 4 Resistivity of IrSnO_x at various substrate temperatures

4. 結論

IrSnO_x 薄膜は RF マグネトロンスパッタ法で基板温度を RT~200℃と変化させ作製した。X 線回折法では、基板温度 100 °Cにおいて結晶化が確認され、ピーク位置から正方晶と確認した。また SEM 観察において基板温度上昇とともに粒径サイズの増加が確認され、XRD によって算出された粒径サイズと同様な変化が観察された。AFM 測定から得た RMS 値は、基板温度が上昇してもあまり変化せず 2.5~3.5 nm の値の間で変動した。このことから、試料表面における光散乱が少ないと考えられる。透過率測定、四探針抵抗率測定では可視領域における平均透過率と抵抗率の増減の変化は類似した。EC 反応から透過率の増減には Ir の価数変化が影響していると考えられ、3 価の Ir と 4 価の Ir とでは抵抗率が変化し 4 価の Ir のほうが低い。このことから、価数変化が大きく影響していると考えられる。

引用文献

- 1) 社団法人 電気化学協会：先端電気学会 (丸善株式会社,1996).
- 2) J. L. He, M. C. Chiu, Surf. Coat. Tech. **127** (2000) 43-51.
- 3) H. Sadiki, J. F. Pierson, C. Rousselot, N. Martin, G. Terwagne, Surf. Coat. Tech. **200** (2005) 232-235.
- 4) Yang-Ming Lu, Ching-Pin Hu, J. Alloys Compd. **449** (2008) 389-392.
- 5) P. S. Patil, R. K. Kwar, S. B. Sadale, Appl. Surf. Sci. **249** (2005) 367-374.
- 6) C. G. Granqvist, J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005) 2907-2912.
- 7) 吉野 隆子, 益田 秀樹：表面技術 **56** (2005) 945-946.
- 8) IrO₂ ICDD カード 015-0870.
- 9) SnO₂ ICDD カード 041-1445.
- 10) A. Marshall, B. Borresen, G. Hagen, M. Tsykin, R. Tunold, Mater. Chem. Phys. **94** (2005) 226-232.
- 11) K. Nishio, Y. Watanabe, T. Tsuchiya, Thin Solid Films **350** (1999) 96-100.
- 12) R. K. Kwar, P. S. Chigare, P. S. Patil, Appl. Surf. Sci. **206** (2003) 90-101.
- 13) P. S. Patil, P. S. Chigare, S. B. Sadale, T. Seth, D. P. Amalnerkar, R. K. Kwar, Mater. Chem. Phys. **80** (2003) 667-675.

Ag/In 比を変化させた AgInS₂ 結晶の電気的特性

Electrical characterization of AgInS₂ crystal with changing the Ag/In ratio

宮崎大学 工学部 電気電子工学科

徳田 剛大 吉野 賢二

Takahiro Tokuda Kenji Yoshino

Department of Electrical and Electric Engineering, University of Miyazaki,

Abstract AgInS₂ crystals with changing Ag/In ratio were grown by a Hot-Press method at 700 °C under 25 MPa for 1 hour. The samples were evaluated X-ray diffraction (XRD), electron probe micro analysis and Hall measurements. From the XRD spectra, AgIn₅S₈ phases were observed in In-rich samples. It was assumed that this was due to exist interstitial atoms. From the Hall measurement, all samples indicated n-type conductivity. It was deduced that lattice defects of sulphur vacancy was much existed in both Ag- and In-rich samples.

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吸収係数をもつ。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、Cu(InGa)Se₂ 多結晶薄膜をベースとした太陽電池では、19.9 %の変換効率が得られている²⁾。Ag・III・VI₂ 族カルコパイライト型半導体の中でも AgInS₂ は禁制帯幅が 1.87 eV と太陽電池のタンデム構造のトップセルとして太陽光を吸収するのに適した大きさをカバーしており太陽電池の材料として期待できる。しかし、AgInS₂ の研究報告が少ないのが現状である。AgInS₂ の作製法としては、スプレー法³⁾、蒸着法⁴⁾、ブリッジマン法⁵⁾、ホットプレス法⁶⁾が報告されている。本研究では AgInS₂ の基礎物性を得るため、ホットプレス法で AgInS₂ の Ag/In 比を変えたサンプルを作成、電気的特性について評価を行った。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^{7, 8, 9)}。各測定は、サンプルの格子定数と粒径サイズを X 線回折(XRD)で、サンプルの密度を密度測定で、組成比を電子マイクロアナライザー(EPMA)で、電気的特性をサーモプローブ、室温、温度変化でのホール測定で評価した。

2. 実験方法

粉末二元系材料 Ag₂S(99.99%、高純度化学株式会社)、In₂S₃(99.99%、高純度化学株式会社)を用いて、以下の式になるように、Ag/In 比が Ag/In = 0.66, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.22,

1.5 の組成になるように混ぜ合わせた。



混ぜ合わせた粉末を、これまでの研究で $AgInS_2$ の単相が得られた圧力 25 MPa, 成長温度 700 °C の作成条件下で作成した。

3. 結果及び考察

Fig. 1 に、今回 HP 法を用いて Ag/In 比率を変化させて作成した、 $AgInS_2$ バルク結晶のサンプル写真を示す。結晶は、組成比に関係なく、表面に細かいヒビが入っていた。 $Ag/In=1.5$ のサンプルには白色の点が多数確認された。Fig. 2 に XRD スペクトルを示す。ICDD カードの $AgInS_2$ ¹⁰⁾、 $AgIn_5S_8$ ¹¹⁾、 Ag_2S ¹²⁾ も同時に示す。評価したサンプルはすべて多結晶であった。 Ag -rich のサンプルからは $AgInS_2$ のピークの外、 Ag_2S のピークもわずかに確認された。また、 In -rich のサンプルからは $AgInS_2$ のピークの外、 $AgIn_5S_8$ のピークも確認された。組成のずれが大きくなるにしたがって、 Ag_2S と $AgIn_5S_8$ のピークも大きくなった。このことから $AgInS_2$ は組成のずれで異相が発生していると考えられる。Fig. 3 に EPMA の結果を示す。図中の実線は Ag/In 比を変化させたときの理論的な Ag と In と S の組成比である。 $Ag/In < 1$ のサンプルでは Ag -poor、 In -rich、 S -rich となり、 $Ag/In > 1$ のサンプルでは Ag -rich、 In -poor、 S -poor となった。またサーモプローブ測定ではすべてのサンプルが N 型となり、ドナー性欠陥が多く存在すると考えられる。このことから $Ag/In > 1$ のサンプルでは、欠陥としては S 空孔 (V_S)、格子間 $Ag(Ag_i)$ が考えられる。一方、 $Ag/In < 1$ のサンプルでは $AgIn_5S_8$ の異相が確認できる。この異相の存在で $AgInS_2$ 内が S -poor になっている可能性がある。なぜなら $AgIn_5S_8$ は $AgInS_2$ に比べ S と In のモル比が大きいからである。よって $Ag/In < 1$ のサンプルの欠陥で S 空孔 (V_S) ができている可能性がある。またこれと同様の報告がある¹³⁾。

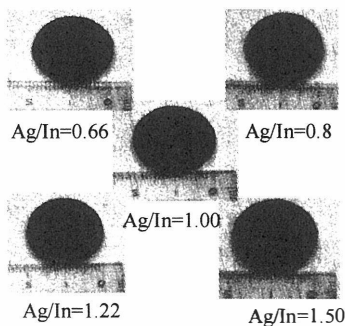


Fig. 1 Sample photographs

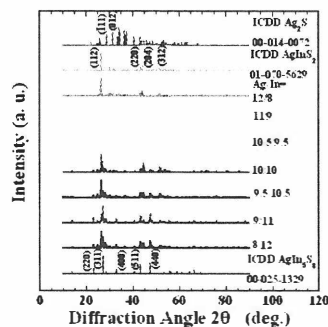


Fig. 2 Relationship between Ag/In ratio and XRD patterns

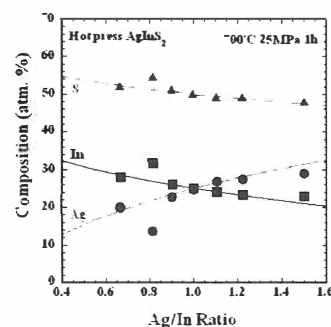


Fig. 3 Relationship between Ag/In ratio and compositions

Fig. 4 にキャリア濃度と抵抗率の図を示す。伝導型はすべて N 型を示した。AgInS₂ に関する他の論文も同様に N 型を示したとの報告^{7, 15, 16)}があり、本研究で作製したサンプルも同様の結果が得られた。キャリア濃度について、stoichiometry のサンプルのキャリア濃度は $1.13 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ となった。移動ヒーター法で作製した AgInS₂ 単結晶は $4.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ¹⁶⁾、真空蒸着法で作製した AgInS₂ のサンプルの値は $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ¹⁵⁾ との報告があり、この値より今回作製したサンプルは低い値を示した。In-rich のサンプルに比べ Ag-rich のサンプルは、キャリア濃度が低い傾向を示した。この原因として、In-rich のサンプルの異相と Ag-rich のサンプルの異相の種類の違いが考えられる。抵抗率について stoichiometry のサンプルの抵抗率は $4.15 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ であった。移動ヒーター法で作製した AgInS₂ 単結晶は $25.0 \Omega \text{ cm}$ ¹⁶⁾、真空蒸着法で作製した AgInS₂ のサンプルは $1 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ ¹⁵⁾ と報告があり、本研究で作成したサンプルよりかなり小さい値を示した。In-rich サンプルは、stoichiometry になるにしたがって大きくなる傾向を示した。また Ag-rich サンプルは、stoichiometry になるにしたがって大きくなる傾向を示した。これは、異相が電気伝導のパスになったと考えられる。stoichiometry に近づくにしたがって、異相が少なくなるために抵抗率が増加したと考えられる。Fig. 5 にホールの温度変化から求めた活性化エネルギーの図を示す。Ag-rich サンプルと In-rich サンプルでは値が大きく異なった。これはそれぞれのサンプルに含まれる異相に左右され起こった可能性が考えられる。

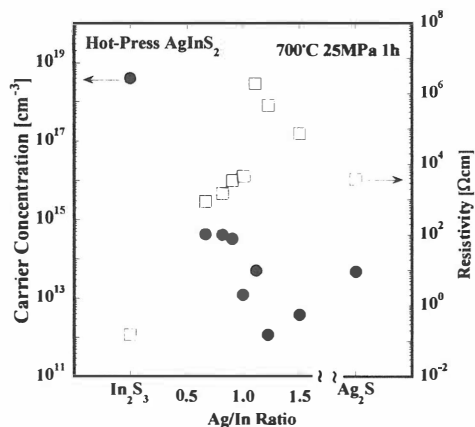


Fig. 4 Relationship between Ag/In ratio and Carrier concentration and resistivity

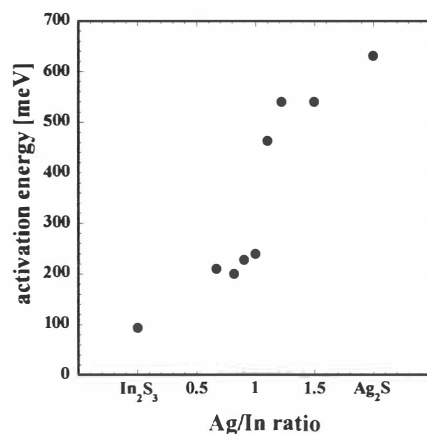


Fig. 5 Relationship between Ag/In ratio and activation energy

4. 結論

粉末二元系材料 Ag₂S、In₂S₃ を用いて、ホットプレス法により Ag/In 比を変化させて圧力 25 MPa、成長温度 1 時間、成長温度は 700 度で AgInS₂ を作製した。X 線回折の結果より、すべてのサンプルが多結晶であった。Ag-rich サンプルは AgInS₂ のピークと Ag₂S のピークが確認され、In-rich のサンプルは AgInS₂ のピークと AgIn₅S₈ のピークが確認された。ホール測定の結果より、In-rich のサンプルは stoichiometry に近づくにつれてキャリア濃度は低下し抵抗率は増加する傾向を示し、Ag-rich のサンプルは stoichiometry に近づくにしたがって、キャリア濃度は低下し抵抗率は増加する傾向を示した。stoichiometry に近づくにしたがって異相が減少したと考えられる。

引用文献

- 1) 山本 信行：新しい機能性半導体を目指して (アイビーシー出版部,1989)
- 2) I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi, Prog. Photovol. Res. Appl. **16** (2008) 235.
- 3) J. L. Shay, B. Tell and L. M. Schiavone, Phys. Rev., B **9** (1974) 1719.
- 4) M. O. Lopez and A. M. Acevedo, O. S. Feria, Thin Solid Films, **385** (2001) 120.
- 5) Y. Akaki, S. Kurihara, M. Shirahata, K. Tsurugida, T. Kakeno, K. Yoshino, J. Mater. Sci., **16** (2005) 393.
- 6) N.V. Joshi, L. Martinez and R. Echeverria, J. Phys. Chem. Solids, **42** (1981) 281.
- 7) A. Kinoshita, H. Matsuo, K. Yoshino, T. Ikari and K. Kakimoto, Phys. Stat. Sol. (c) **3** (2006) 2093.
- 8) K. Yoshino, H. Komaki, T. Kakeno, Y. Akaki and T. Ikari, J. Phys. Chem. Solid. **64** (2003) 1839.
- 9) H. Komaki, K. Yoshino, S. Seto, M. Yoneta, Y. Akaki and T. Ikari, J. Cryst. Growth **236** (2002) 253.
- 10) ICDD No.01-070-5629.
- 11) ICDD No.00-014-0072..
- 12) ICDD No.00-025-1329
- 13) K. Yoshino, K. Nomoto, A. Kinoshita, T. Ikari, Y. Akaki and T. Yoshitake, J. Mater. Sci., **19** (2008) 301.
- 14) K. Yoshino, A. Kinoshita, K. Nomoto, T. Kakeno, S. Seto, Y. Akaki and T. Ikari, Phys. Stat. Sol., (c) **3** (2006) 2648.
- 15) Y. Akaki, S. Kurihara, M. Shirahama, K. Tsurugida, S. Seto, T. Kakeno and K. Yoshino, J. Phys. Chem. Solids, **66** (2005) 1858.
- 16) K. Okamoto and K. Kinoshita, Sol. State Electro., **19** (1976) 31.

ホットプレス法による CuInTe_2 のバルク結晶成長

Growth of CuInTe_2 Crystals Grown by Hot-press Method

宮崎大学 工学部 電気電子工学科

田代 龍一 永岡章 吉野 賢二

Ryuichi Tashiro Akira Nagaoka Kenji Yoshino

Department of Electrical & Electronic Engineering

University of Miyazaki

Abstract Undoped CuInTe_2 crystals were grown by hot-press (HP) method at 400 ~ 700 °C for 1 h under high pressure (25 MPa). The samples grown above 600°C indicated chalcopyrite structures, nearly stoichiometry and p-type by means of X-ray diffraction, electron probe microanalysis and thermoprobe analysis, respectively. However, the samples grown at 400, 500 °C had a secondary phase. According to increasing temperature, the sample did not have the secondary phase. A single phase CuInTe_2 crystal could be successfully obtained at 600 °C. This temperature was lower than the melting point.

1. はじめに

Cu-III-VI₂ 族カルコパイライト型化合物半導体の中でも、 CuInTe_2 は禁制帯幅 1.04 eV を持ち、光吸収係数は 10^5 cm^{-1} 程度と大きく、容易にP型の伝導型の得られるという特徴をもっており、太陽電池の吸収層として期待されている¹⁾。 CuInTe_2 の作製法は、薄膜では蒸着法^{2,3)}やPLD(Pulsed Laser Deposition)法⁴⁾による作製法が報告がされている。また、バルク結晶ではブリッジマン法⁵⁾やTHM(Traveling Heater Method)法⁶⁾、CVT(Chemical Vapor Transport)法¹⁾による作製法が報告されているものの、薄膜、バルク結晶ともにに関する報告例は少ない。そこで、本研究ではホットプレス法を用いて CuInTe_2 バルク結晶の成長を行った。

2. 実験方法

本研究では、粉末二元系材料 Cu_2Te (99.9 %、高純度化学株式会社)、 In_2Te_3 (99.99 %、高純度化学株式会社) を用いて、HP 法を用いて CuInTe_2 バルク結晶を作製した。圧力を 25MPa として成長温度を 400~700°C と変化させて作製した。成長時間は 1 時間である。結晶の評価として、X 線回折(XRD)法、組成分析を電子プローブマイクロ分析、密度を比重測定、電気的特性をホール測定により行った。

3. 実験結果

成長温度400, 500℃の試料では表面は粗く、光沢が見られなかった。成長温度600℃以上の試料では、表面の粗さは改善され、光沢も見られるようになった。試料内部の気孔は減少し、密になっていた。また、成長温度700℃の試料ではカーボンダイス内で出発原料の In_2Te_3 (融点667℃⁷⁾) と思われる試料の漏れが観察された。Fig. 1 にXRD 測定結果を示す。測定結果と一緒にICDDカード CuInTe_2 ⁸⁾、 $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$ ⁹⁾、 Cu_2Te ¹⁰⁾、 In_2Te_3 ¹¹⁾ も示す。X線回折の結果より、全ての試料で多結晶であった。成長温度400℃では、 CuInTe_2 のピークは観察されず、粉末二元系材料 Cu_2Te のピークや $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$ のピークが顕著に観察された。成長温度増加にしたがって、 Cu_2Te のピークは500℃で消え、 $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$ のピークは600℃で消えた。成長温度600℃以上のサンプルでICDDカードの CuInTe_2 のピークと一致した。XRDの結果より求めた格子定数、粒径サイズをFigs. 2, 3に示す。格子定数は、成長温度600～700℃でICDDカードの a 軸、 c 軸の値に近づいた。粒径サイズは成長温度増加にしたがって増大し、単相が得られた成長温度650℃で92 nmが得られた。

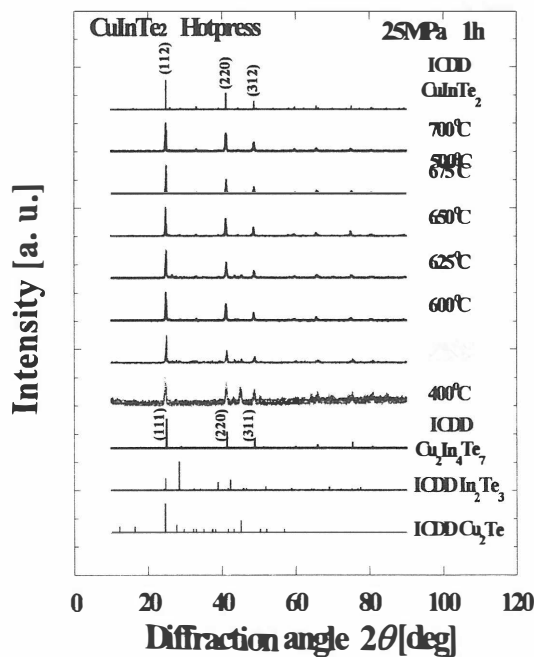


Fig. 1 XRD patterns

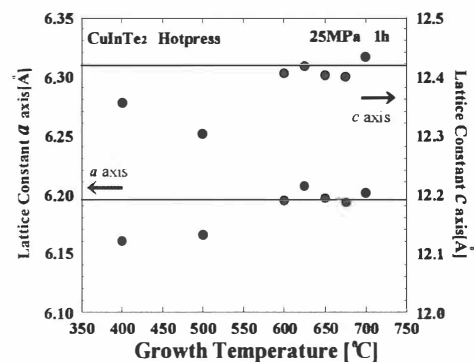


Fig. 2 Lattice constants

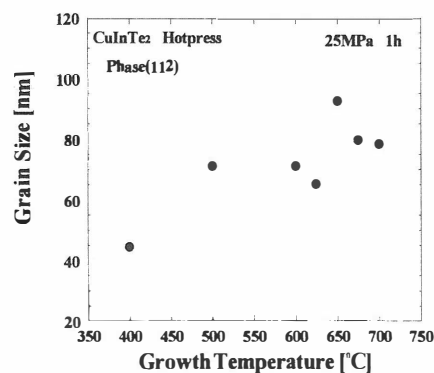


Fig. 3 Grain size

電子プローブマイクロ分析の結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、成長温度増加にしたがって、Cu, In, Te の組成比は化学量論的組成比に近づき、成長温度 600°C 以上でより顕著に近づいた。このとき Cu-poor In-rich Te-rich の結果が得られた。ホール測定、サーモプローブ測定の結果より、P 型の伝導型を示したことから、 V_{Cu} 、 Te_i のアクセプタ性欠陥がドナー性欠陥より豊富に含まれていると考えられる。

比重測定の結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、成長温度の増加と共に密度は上昇傾向を示した。しかし、650°C 以上では若干減少する傾向があった。また、すべてのサンプルで $CuInTe_2$ の ICDD カード⁸⁾の値よりも小さい値となった。650°C 以上の成長温度で密度が減少した原因としては $Cu_2In_4Te_7$ へ相転移 (672°C¹²⁾) し始めたことによると思われる。

ホール測定の結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 より、成長温度 500°C のサンプルでは N 型であり、600°C 以上のサンプルでは P 型が得られた。キャリア濃度、移動度、抵抗率は、500°C から 650°C における変化と 650°C から 700°C における変化に違いが見られる。このことから、温度上昇に伴い 650°C 付近でドナー性欠陥 In_{Cu} が大幅に減少し、650°C 以上ではアクセプタ性の欠陥 V_{Cu} 、 Te_i が増加したと思われる。

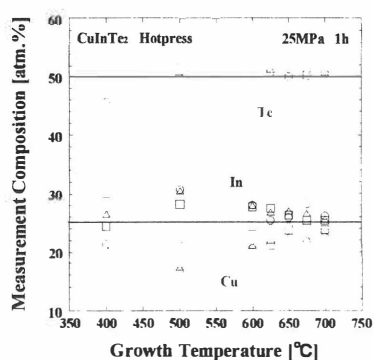


Fig. 4 EPMA

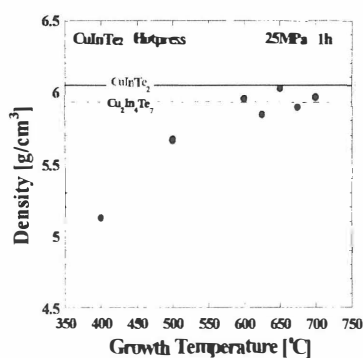


Fig. 5 Density

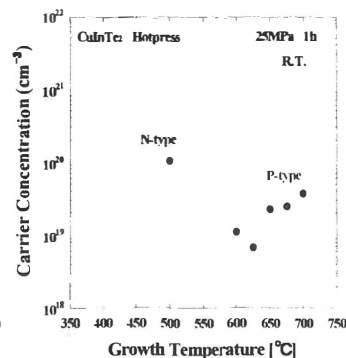


Fig. 6 Hall measurement

4. 結論

X 線回折の結果より、成長温度 400°C では、 $CuInTe_2$ のピークは観察されず、粉末二元系材料 Cu_2Te のピークや $Cu_2In_4Te_7$ のピークが顕著に観察された。成長温度増加にしたがって、粉末二元系材料のピークは 500°C で消え、 $Cu_2In_4Te_7$ のピークは 600°C で消えた。成長温度 600~700°C で ICDD カードの $CuInTe_2$ のピークと一致した。格子定数は、成長温度 600~700°C で ICDD カードの a 軸、 c 軸の値に近づいた。粒径サイズは成長温度増加にしたがって増大し、成長温度 650°C で 92 nm が得られた。電子プローブマイクロ分析の結果より、成長温度増

加にしたがって、Cu, In, Te の組成比は化学量論的組成比に近づき、成長温度 600℃以上でより顕著に近づいた。比重測定の結果より、成長温度の増加と共に密度は上昇傾向を示した。しかし、650℃以上では若干減少する傾向があった。また、すべてのサンプルで CuInTe₂ の ICDD カードの値よりも小さい値となった。ホール測定の結果より、成長温度 500℃のサンプルでは N 型であり、600℃以上のサンプルでは P 型が得られた。

引用文献

- 1) P. Prabukanthan, R. Dhanasekaran, Mater. Res. Bull **43** (2008) 1996.
- 2) V. Nadenau, T. Walter and H. W. Schock, J. Cryst. Growth **146** (1999) 251.
- 3) S. Roy, B. Bhattacharjee, S.N. Kundu, S. Chaudhuri, and A. K. Pal, Mater. Chem. and Phys. **77** (2002) 365.
- 4) V.F. Gremenok, I.A. Victorov, I.V. Bodnar, A.E. Hill, R.D. Pilkington, R.D. Tomlinson and M.V. Yakushev, Mater. Lett. **35** (1988)130.
- 5) A. Messous and B. Belhouki, J. Eng. and Appl. Sci. **2** (2007)1403.
- 6) H. Miyake, K. Sugiyama, K. Hiramatsu, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 54.
- 7) H. Inuzuka and S. Sugaike, Proc. J. Acad. **30** (1954) 383.
- 8) ICDD No.00-034-1498.
- 9) ICDD No.00-026-0524.
- 10) ICDD No.00-053-0524.
- 11) ICDD No.00-017-0086.
- 12) L. S. Palatnik and E. I. Rogacheva, Sov. Phys. Dokl. **12** (1967) 503.

RF マグネトロンスパッタ法による c 面サファイア基板上的 GaN:Eu 薄膜の評価

Characterization of Eu-doped GaN films on c-plane sapphire substrate by RF magnetron sputtering

愛媛大工¹, ○藤井孝信¹, 弓達新治¹, 宮田晃¹, 白方祥¹

Ehime Univ.¹, ○T. Fujii¹, S. Yudate¹, A. Miyata¹, S. Shirakata¹

e-mail u844018b@mails.cc.ehime-u.ac.jp

Abstract Eu-doped GaN has been studied as a material for optoelectronic devices. Eu-doped GaN thin film has been prepared by radio frequency(RF) magnetron sputtering method. Samples were studied by temperature dependence of PL and PL excitation(PLE) spectra. PL intensity is almost constant for 8-100 K, and decreases as temperature increases for 100-300 K by about one decade of magnitude. In addition, two broad PLE peaks were observed at 350 nm due to Band to Band excitation and 390 nm, which is related to the Eu ion defect level.

【序】

Eu ドープ GaN(GaN:Eu)は赤色領域で強い発光を示す窒化物半導体として注目されている。我々は発光デバイスへの応用へと向けて、安価に大面積の薄膜作製を行える方法である RF マグネトロンスパッタ法による GaN:Eu の作製を行い、フォトルミネッセンス(PL)スペクトルの温度変化等を検討した[1, 2]。また、励起スペクトル(PLE)測定を行い、他の成長方法により作製された試料と比較検討することで、Eu ドープ GaN における Eu^{3+} の発光線の励起過程について検討を行った。

作製に用いた GaN 粉末は金属 Ga を大気圧の NH_3 雰囲気において窒化することで得た。窒化の条件は 1100℃において 2 時間である。スパッタターゲットは GaN に対して EuN を 2 mol% 混合することで得た。試料は混合粉末ターゲットを窒素雰囲気において 150 W の電力で 2 時間スパッタすることで作製した。作製後の試料に対して 1000℃の NH_3 雰囲気中で 1 時間のアニールを行った。アニール後の試料は Eu^{3+} の内殻遷移による鋭い赤色発光を示した。

【実験方法】

PL 測定には励起光源として He-Cd レーザ(40mW)を用い、光電子増倍管による光子計測法により PL 光の検出を行った。試料からの発光は石英レンズで集光し、不要な散乱光については長波長透過型色ガラスフィルタ(L-39)により除去した。分光器の入出力スリット幅は、1.0 mm である。ロックインアンプとチョッパの同期検波により試料の PL 信号を検出した。試料は閉サイクル・ヘリウム冷却装置を用いて冷却し、測定温度は 8K から 300K とした。

図 1 に励起スペクトル測定系を示す。PLE 測定には励起光源として Xe ランプ(100 W)とダブルモノクロメータによる単色光を用い、光電子増倍管により光検出を行った。測定温度は 77 K である。

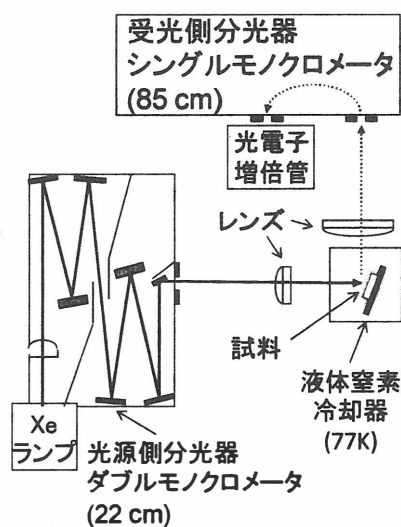


図 1 励起スペクトル測定系

【結果】

【温度依存性】

GaN:Eu/Al₂O₃ (基板温度 $T_s=400^\circ\text{C}$) の PL 発光強度の温度依存性を図 2(a) に示す。622 nm に Eu^{3+} による強い発光ピーク ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移: $\circ$) に加えて二つのピーク ($\blacksquare$)、($\blacktriangle$) が見られた。低温では ($\blacksquare$) のピークが優勢であるが、高温になるに従って ($\blacktriangle$) のピークが優勢となる傾向があった。622 nm の発光線の強度の温度依存性を図 2(b) に示す。622 nm の発光ピークでの PL 強度は 8 K から 100 K まではほぼ一定で、100 K から 300 K になるとおよそ 1/4 倍となった。熱消光における活性化エネルギーは 150–240 K において 22 meV、240–300 K において 56 meV 程度であった。

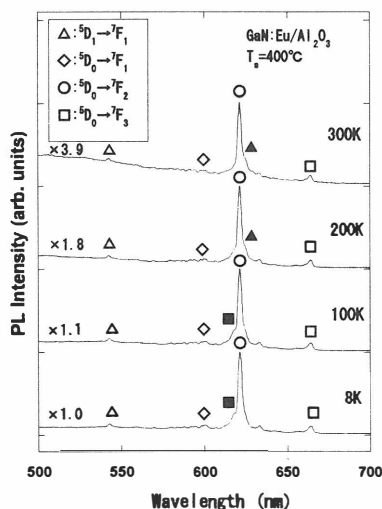


図 2(a) GaN:Eu/Al₂O₃ の PL の温度依存性

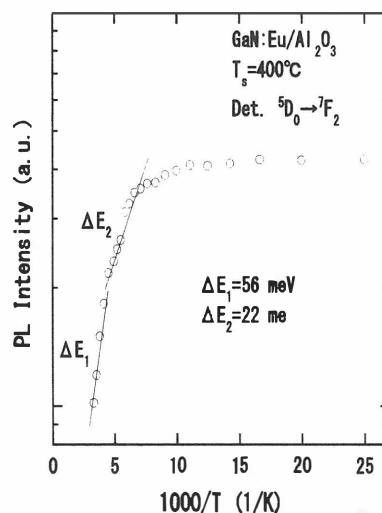


図 2(b) PL 強度の温度依存性

【励起スペクトル】

図 3 に GaN:Eu/Al₂O₃ の $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 遷移(622 nm)の PLE スペクトルを示す。スペクトルは図中に示す光源強度を用いて補正を行った。

作製温度 450°C の試料においては、PLE スペクトルは 390 nm (▲)および 350 nm (●)にピークを示し、強度は同程度であった。作製温度 400°C の試料においては、スペクトルは支配的な 390 nm のピーク(▲)および 350 nm に比較的強度の小さい肩(●)を示した。作製温度 350°C の試料においては、スペクトルは 390 nm (▲)および 350 nm (●)に同程度のピークを示した。350 nm のピーク(●)は GaN のバンド間励起による発光によるピークであると考えられる。390 nm のピーク(▲)は Eu³⁺に起因する深い欠陥準位を介した過程に関連した発光によるピークであると報告されている[3]。390 nm に見られるピーク(▲)と同様のピークはイオン注入法によるものでは 385 nm 付近に[3]、MBE 法によるものでは 400 nm 付近に報告されている[4]。文献[3]に報告されているイオン注入法による試料の PLE スペクトルは欠陥準位(385 nm)に比べ、バンド端 (356 nm)で強く励起される傾向を示した。これとは異なり、スパッタ法により作製された試料は、622 nm の発光は欠陥準位(390 nm)で強く励起されることがわかる。

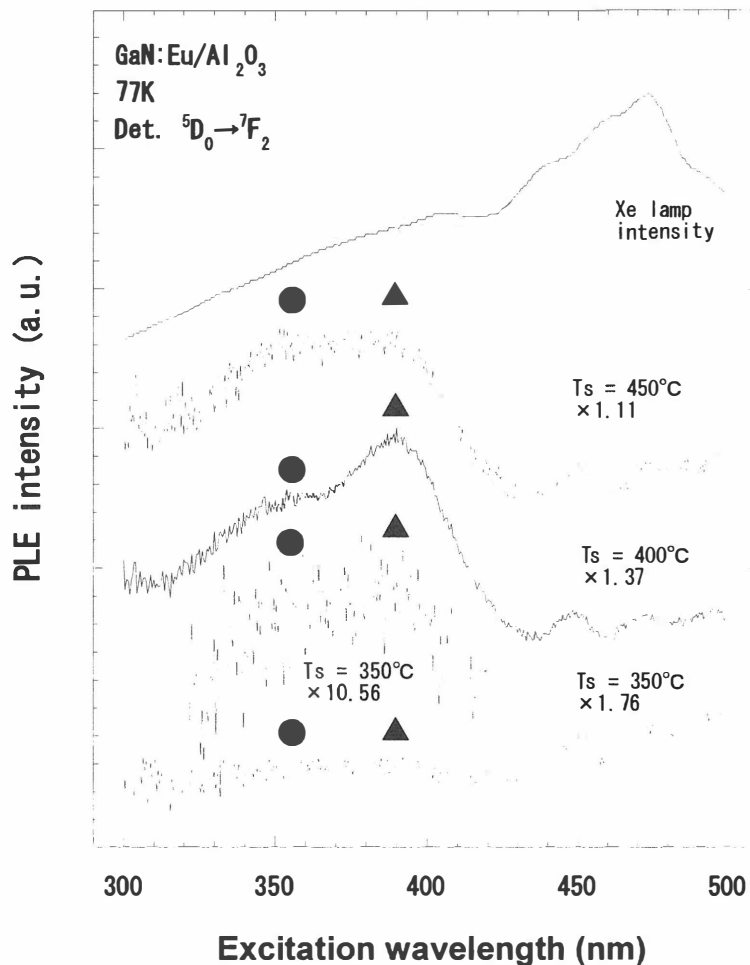


図 3 RF マグネトロンスパッタ法による試料の PLE

図 4 に Zhiqiang Li らにより報告された[5]GaN:Eu の励起・発光機構を示す。光源により GaN の伝導帯に励起された電子は Eu^{3+} により生じた欠陥にトラップされ、再結合のエネルギーにより Eu の電子を $^5\text{D}_3$ 準位へと励起する。非輻射遷移を経て $^5\text{D}_0$ 準位へ緩和された電子は $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移により赤色発光(622 nm)を示す。価電子帯から Eu^{3+} による欠陥準位までのエネルギー差は $^5\text{D}_3$ 準位への励起エネルギーとほぼ等しいため、GaN:Eu は強い発光強度を示す。

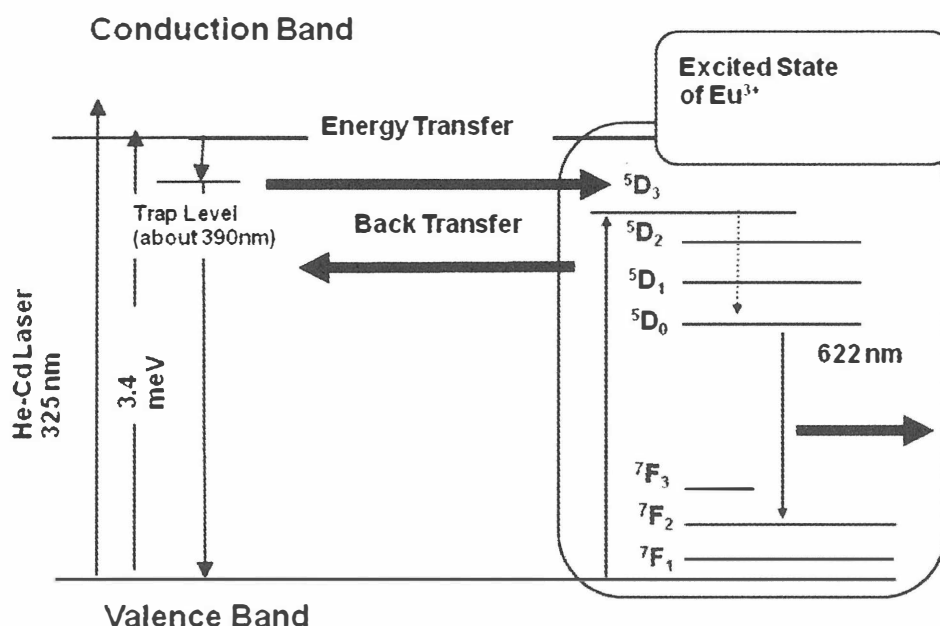


図 4 GaN:Eu の励起・発光機構

参考文献

- [1] S. Shirakata, S. Yodate: phys. stat. sol. (a) **205** (2008), No. 1, 75–79.
- [2] 藤井孝信 他:第69回応用物理学会予稿集, 3p-S-7
- [3] K. Wang et al.: Appl. Phys. Lett. **87**, 112107 (2005)
- [4] Nyein et al. :Appl. Phys. Lett. **82**, 1655-1657
- [5] Z. Li et al. :Journal of Crystal Growth **240** (2002) 382–388

真空蒸着装置を用いた CIGS 薄膜作製における 蒸着源と光学的その場観察の検討

Study on evaporation cell and in-situ optics monitoring for vacuum evaporation of CIGS thin films

愛媛大院理工, [○]松永 浩明、弓達 新治、宮田 晃、白方 祥
Ehime Univ. H.Matsunaga, S.Yudate, A.Miyata, S.Shirakata

Abstract Study on a low-cost evaporation cell for the vacuum evaporation of the CIGS thin film was carried out. The molybdenum crucible was inserted into the graphite crucible. Deposition rate of this crucible was three times higher than that of graphite crucible. In-situ optics monitoring of preparation of CIGS films was carried out. For the selenization of Cu-Ga-In precursor in the vacuum chamber, the change was observed in the reflect light intensity when the substrate temperature increased at 300°C, which is thought to be generation of In_2Se_3 at this temperature.

1. はじめに

CIGS 薄膜太陽電池において、蒸着法の一つである三段階法により最も高効率のものが得られている。高品質な CIGS 薄膜を作製するためには組成制御が重要であり、制御性に優れた蒸着用セルが必要になる。しかし、研究開発に使用される作製装置である MBE 装置の蒸着源には高価な PBN (Pyrolytic Boron Nitride) るつぼが使用されている。そこで、低コストで耐久性、制御性に優れた Cu 蒸着源の検討を行った。また CIGS 薄膜の成長中モニタリングは 基板温度の変化[1、2]を用いた方法や光散乱 (SLS) 法[3]などが有効であると報告されている。我々は反射光の測定により、成長過程のその場観察の検討を行っているので、その初期的結果を紹介する。

2. 実験方法

Fig.1 に今回検討したセルの概略図を示す。原料である Cu との濡れを良くするため、グラファイトるつぼにモリブデンるつぼを挿入した。ヒーターはタンタル線を用いて上部と下部からるつぼを過熱し、るつぼの温度分布を均一にした。熱電対はるつぼの中心に設置して温度制御を行っている。蒸着速度は水晶振動子を用いた膜厚計より測定し、グラファイトるつぼにモリブデンるつぼを挿入したセル(セル A)、グラファイトるつぼのみのセル(セル B)で比較した。さらにセル温度を 1150°C から 1250°C に昇温した後、1250 から 1150°C へと降温した際の Cu の蒸着速度を測定し比較した。

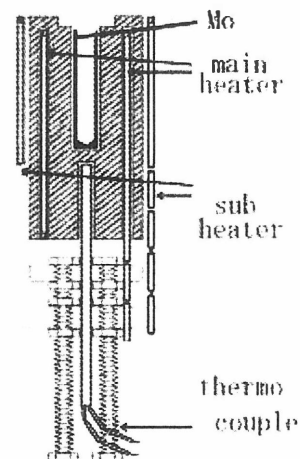


Fig.1 Diagrammatic illustration of cell A

反射光測定は真空蒸着装置に設置した Mo 基板上に He-Ne レーザーを照射し、その反射光強度をフォトダイオードで受光した。測定した光強度をロックインアンプにて増幅しチャートレコーダで記録した。一例としてこの装置を用いて、In/Ga-Cu/Mo/Glass 基板に Se を供給し、気相セレン化法により CIGS 薄膜を作製した。その成長過程でレーザーによる反射光強度を測定した。その際に用いた装置を以下の

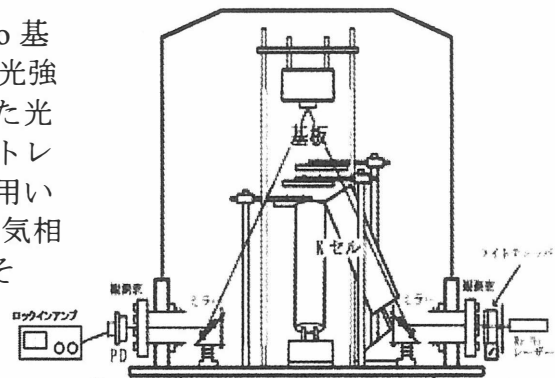


Fig.2 Measurement of reflected light

3. 結果及び考察

Fig.3 のグラフはセル A とセル B の Cu の蒸着速度をそれぞれ示している。蒸着速度を比較すると、セル温度が 1200°Cにおいてセル A はセル B に対して約 3 倍の蒸着速度となり、CIS 薄膜を作製するのに十分な蒸着速度が得られた。これは MBE で使用される PBN りつぽを使用したセルと比較してもほぼ同等の再現性、安定性を得られた。一方、セル B は十分な蒸着レートを得るためにはセル温度が 1300°C以上になりデガスによる真空度の悪化が顕著であり、セルの動作も不安定であった。活性化エネルギーはセル A が 2.51eV (1492-1408K)、セル B の活性化エネルギーは 3.38eV (1515-1449K) となった。

また Fig.4 はセル温度を 1150°Cから 1250°Cに昇温した後、1250 から 1150°Cへと降温した際の Cu の蒸着速度の比較を示している。昇温時の蒸着レートと降温時の蒸着レートはほぼ同じ値を示し、温度変化による蒸着レートの再現性が確認された。

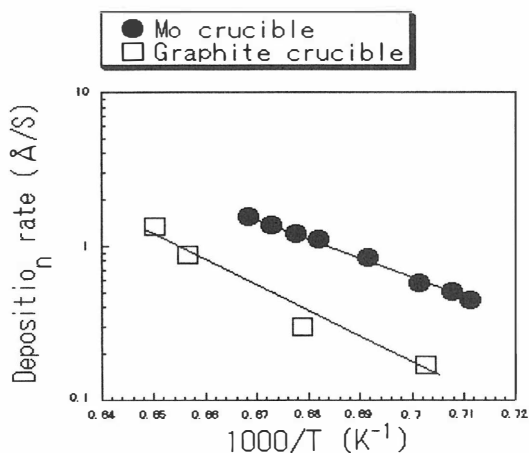


Fig.3 Deposition rate of Cu

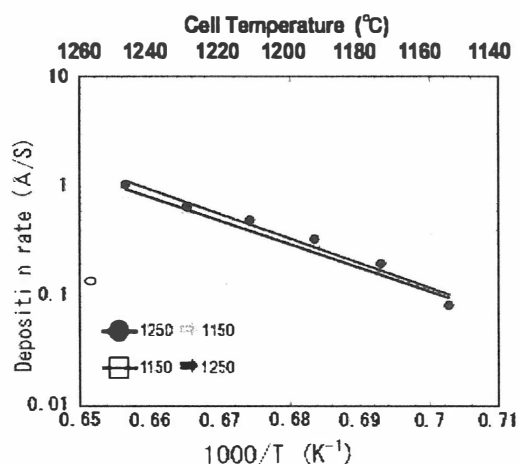


Fig.4 Deposition rate of graphite crucible with Mo crucible

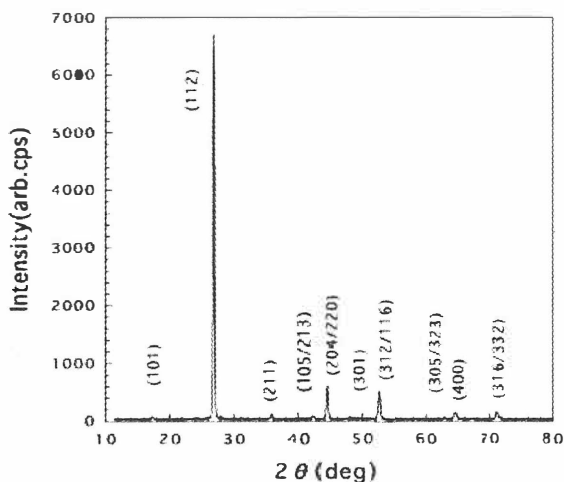


Fig.5 XRD pattern of stoichiometric

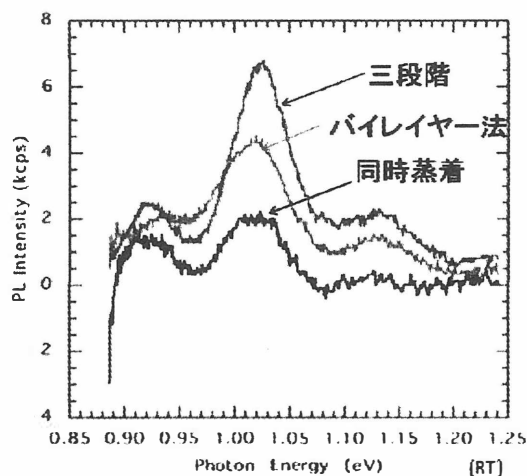


Fig.6 PL spectra of CIS film

セル A を用いて、Cu, In, Se の各原料をそれぞれ同時に供給し、Cu/In 比を変化させ蒸着実験を行った。X 線回折測定より、再現性良く組成制御された膜を得ることができることを確認した。Fig. 5 にストイキオメトリの CIS 薄膜の X 線回折パターンを示す。また、同時蒸着法に加え、バイレイヤー法、三段階法により CIS 薄膜作製を行った。室温において PL 測定を行い、Fig. 6 で示されるように、いずれの方法を用いた場合でもバンド端発光が支配的であることを確認した。

Fig.7 はセレン化過程における反射光の光強度と基板温度の関係を示す。測定開始から堆積した Se によるものと思われる干渉が見られた。この干渉から Se の蒸着速度を計算すると $2 \text{ \AA/s}$ 程度であった。基板温度 (T_s) が矢印で示される 300°C 付近で光強度の変化が見られた。文献[4]によれば Se/In/Mo/Glass 基板を各種温度 ($T_a=200\text{--}250, 250^\circ\text{C}$ 以上) で 1 時間セレン化した場合、 $T_a=200\text{--}250^\circ\text{C}$ ではほとんど In はセレン化されない。しかし $T_a=270^\circ\text{C}$ 以上から徐々に $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ にセレン化されていくと報告された。その後に CuInGaSe_2 を形成していくと思われる。Fig.7 における $T_s=300^\circ\text{C}$ の光強度の変化は以上のセレン化過程に関係している可能性がある。 $T_s=550^\circ\text{C}$ 付近から表面の平坦性が失われるためと思われる反射光強度の減少がみられた。 $T_s=300^\circ\text{C}$ 以上においても干渉が見られるが原因については検討中である。

これらから CIGS 薄膜の作製過程において、反射光測定により薄膜成長中のモニタリングが可能であることが示された。現在反射光の相対的な位相の変化により偏光状態を決定し、物質の表面及び微細構造が解析できるエリプソメ

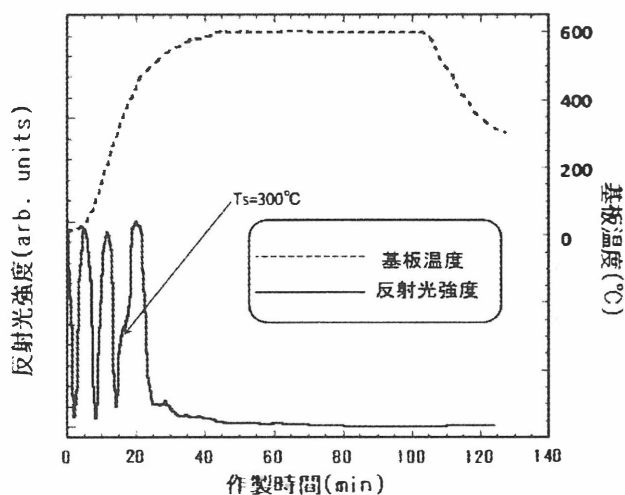


Fig.7 Substrate temperature and reflection light intensity in process of selenization

トリーのその場観察を検討している。

4. 結論

グラファイトるつぼに Mo るつぼを挿入し、二重るつぼとしたセルがグラファイトるつぼのみのセルに対して、セル温度約 1200℃において、約三倍の Cu 蒸着レートとなり蒸着速度の向上が実現できた。さらにセル温度の変化による蒸着レート測定により再現性を得られた。気相 Se 化法における反射光強度観察の結果からは、はじめ Se が基板上に堆積したために起こった光の干渉が見られた。基板温度 300℃付近では Se 化過程に関係していると思われる光強度の変化が見られた。

参考文献

- [1] N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, T. Wada: Jpn. J. Appl. Phys., 34(1995) L1141
- [2] T. Negami, N. Kohara, M. Nishitani, T. Wada: Matri. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 426(1996) 267
- [3] K. Sakurai, S. Nakamura, T. Baba, Y. Kimura, A. Yamada, S. Ishizuka, K. Matsubara, P. fons, H. Nakanishi, S. Niki
“Structural changes of CuGaSe₂ films during the three-stage process observed by spectroscopic light scattering” 2005
- [4] Satoshi Yamanaka, Masayuki Tanda, Nobuyuki Nkada, Akira Yamada, Makoto Konagai and Kiyoshi Takahashi
“Study of CuInSe₂ Formation Kinetics in the Selenization Process by Raman Spectroscopy”
松永 浩明「第 70 回秋季応用物理学会学術講演会講演予行集」

窒化炭素ナノ粒子

Carbon Nitride Nano Particles

岡山理科大学

寒川 匡哉, 隅谷 隆洋, 木村 真実, 松尾 公啓, 財部 健一

Masaya Sougawa, Takahiro Sumiya, Mami Kimura, Hironobu Matsuo, Kenichi Takarabe
Okayama University of Science

Abstract The carbon nitride nano particle was synthesized by two different microwave plasma; microwave atmospheric pressure plasma and electron cyclotron resonance (ECR) plasma. The high nitrogen content in the carbon nitride was achieved by the microwave atmospheric pressure plasma. The ECR-plasma sample consists of columnar structure with 820 nm long and 380 nm wide and, on the other hand, the nano spherical particles with a diameter of about ~100 nm was synthesized by the microwave atmospheric pressure plasma. The carbon nitride nano particle has mainly a layer structure with the interlayer distance of 3.30 Å being very close to the interlayer distance of graphitic- C_3N_4 . The N_{1s} XPS spectra of these nano particles indicate that the layer consists of triazine cycle connected by the bridging nitrogen but the C_{1s} XPS spectra are partly interpreted by this triazine-cycle-driven layer structure.

1. はじめに

窒化炭素は硬質材料やコーティング材料、白色 EL など幅広い応用が期待されている物質である。当研究室ではこれまで ECR プラズマ法、大気圧プラズマ法^{1,2)}を用いてナノ窒化炭素の合成を行ってきた。これまでの報告^{1,2)}より、合成手法の違いにより試料形態や XPS スペクトルが大きく異なるが、最近の水素化グラファイト C_3N_4 に関する Foy らの報告を元に、主として XPS スペクトルに新しい解釈を試みたので報告する。また試料の一部は XRD 評価も行った。

2. 実験方法

試料合成は ECR プラズマ法（以下実験 A）、大気圧プラズマ法（以下実験 B）を用いて行った。ECR プラズマ法は、真空チャンバーの初期圧力を 10^{-4} Pa に保持しそこに N_2 ガスを導入する。次にマイクロ波 200W を投入し窒素プラズマを発生させ原料グラファイトと 1 時間反応させて行った。合成時のチャンバー内の圧力は 2.5 Pa に保持して行った。合成試料はチャンバー内壁に堆積する。大気圧プラズマ法は、マイクロ波電力 600 W、 N_2 流量 15 l/min.、反応時間 15 min.で行った。合成試料は SEM 観察、XPS 分析による評価を行った。XRD 測定は X 線源 $CuK\alpha$ で行った。

3. 結果と考察

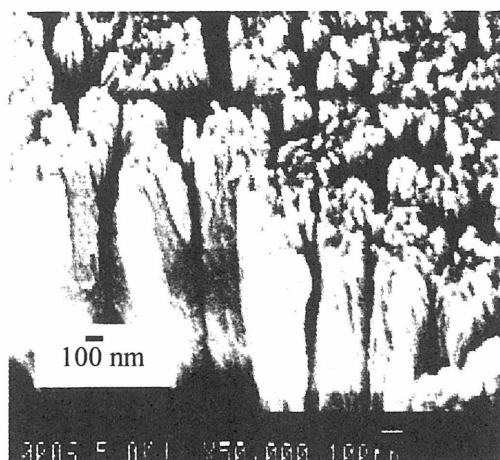


Fig. 1. SEM image of experiment A sample.

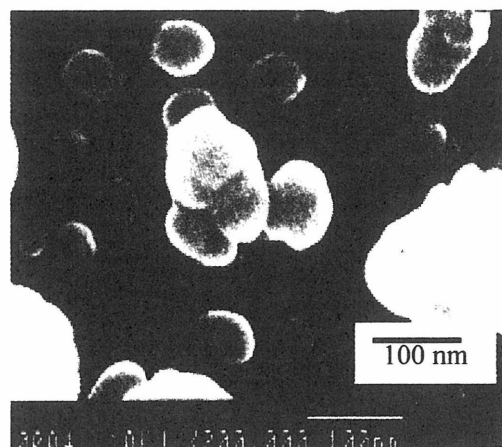


Fig. 2. SEM image of experiment B sample.

Fig. 1 に実験 A で合成した試料の SEM 像を示す。幅 380 nm、長さ 820 nm 程度のコラム（円柱）状であることが分かった。Fig. 2 に実験 B で合成した試料の SEM 像を示す。粒径~100 nm 程度の球状であることが分かった。実験 A、実験 B で合成した試料はナノ粒子である。Table 1 に XPS による組成比分析結果を示す。両試料とも不純物である O が含有されている。また実験 A で合成した試料においてわずかな Si が確認できる。これは合成の際にプラズマ室（石英）がスパッタされたことによるものと考えられる。N/C 比は実験 B で合成した試料は 1.01 を示し窒素含有量が多いことが分かった。最近の研究によれば、試料には O 以外に H も含有されており、合成試料は $C_3N_4H_2O$ と記述できることが分かっている。また、試料の熱分析などから、含有されている O、H は物理的吸着水とネットワーク中の結合水の 2 種類が存在すると考えている。

Fig. 3 に実験 A、B で合成した試料の XPS スペクトル結果を示す。窒化炭素の XPS スペクトル同定に関しては D. Marton らの報告がよく参照されている³⁾。Fig. 3 中の点線は彼らの報告である。N1s スペクトルの 398.3 eV、C1s スペクトルの 287.7 eV は

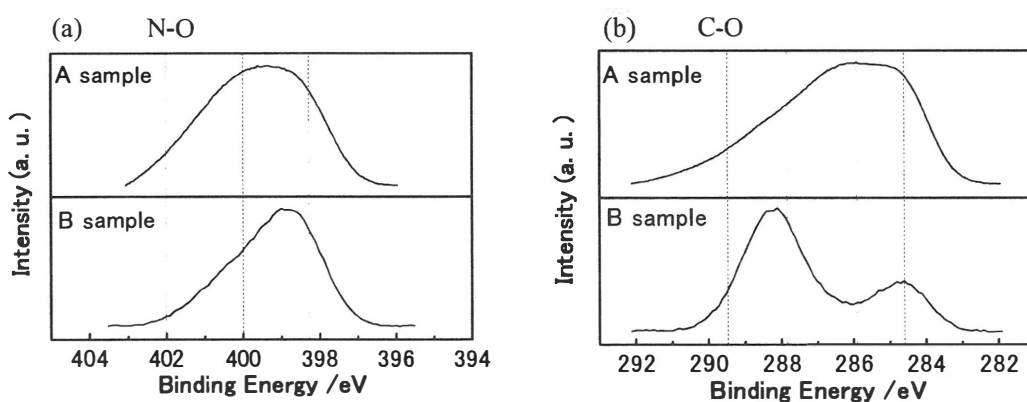


Fig. 3. Figure 3 (a) and (b) are the nitrogen and carbon 1s XPS spectra, respectively.

Table 1. The composition of carbon nitride nano particles by XPS.

Experiment	C (at%)	N (at%)	O (at%)	Si (at%)	N/C
A	67.3	23.5	7.6	1.6	0.35
B	45.7	46.2	8.1	-	1.01

C-Nsp³結合、N1s スペクトルの 400.0 eV、C1s スペクトルの 285.9 eV は C-Nsp²結合であると報告している。また C1s スペクトルの 284.6 eV のピークは C-Csp²結合である。彼らの報告を参照すると実験 A、B の試料ともに C-N 結合を持ち、実験 B の試料は C-Nsp³結合がドメインであり、実験 A の試料は C-Nsp²結合がドメインである。また、C1s スペクトルの 284.6 eV 付近の C-Csp²結合のピークは、実験 A の試料において顕著に現れている。これは未反応グラファイトが試料中に多く残っているためと考えられる。

最近、triazine をモデルとする graphitic-C₃N₄(g-C₃N₄)に関する報告が Foy と Demazeau によりなされた⁴⁾。CH₅N₃S を出発物質に用い、窒素雰囲気中で 600°C までの熱処理を行う手法により合成を行い XPS、NMR、XRD を用いた評価を行っている。XPS に着目すると、ピーク同定を triazine モデルで説明している。彼らが提案した triazine 構造モデルによれば、C 原子は triazine 環中に存在し、一種類の C-Nsp²結合をもつ。N 原子は 2 種類の結合サイトを持ち、ひとつは triazine 環中の C-Nsp²結合、もう一つは bridging nitrogen であり H により終端している。彼らは C1s の XPS スペクトルに関して、288.0 eV のピークは C-Nsp²結合(triazine cycle)、284.8 eV のピークは C-Csp²結合と同定している。また 2 種類の N サイトに対応させ、N1s の XPS スペクトルを 398.3 eV のピークは C-Nsp²結合(triazine cycle)、399.9 eV のピークは bridging nitrogen に由来すると結論付けている。我々の XPS 分析結果と Foy らの結果を比較すると、286.0 eV 付近の C1s スペクトルを除いて、両者の結合エネルギーは近い値を示している。

triazine 層モデルでは、N のサイト数は 2 種類あり、サイト数の比より、C-Nsp²結合の 398.3 eV と bridging nitrogen の 399.9 eV の XPS スペクトル強度比は 3 : 1 になることが予想される。実験 B の試料に関しては、これら N1s スペクトルのピーク積分強度比は 3 : 1 であり、triazine 環中に C-Nsp²結合の形で存在する N 原子と bridging nitrogen として存在する N 原子数の比に一致する。一方、実験 A の試料は bridging nitrogen に起因する 399.9 eV 付近のピーク積分強度が大きい。このことは N/C 比の小さい試料、従って N と C の結合では、C を 2 配位とする C-N-C 結合が、sp²型の C を 3 配位とする結合よりも優先的に起こることを示唆している。一方、triazine 中の C1s スペクトルは、C-Nsp²結合(288.0 eV)の一種類のみが期待される。実験 A、B の試料では C1s スペクトルは 2 種類あり、一つは triazine の C サイトと一致するが、286.2 eV は triazine モデルでは説明できない。g-C₃N₄ モデルとして triazine 層構造とすると理解しやすいが、本ナノ粒子を説明するモデルとしては不十分であり、なお検討が必要である。

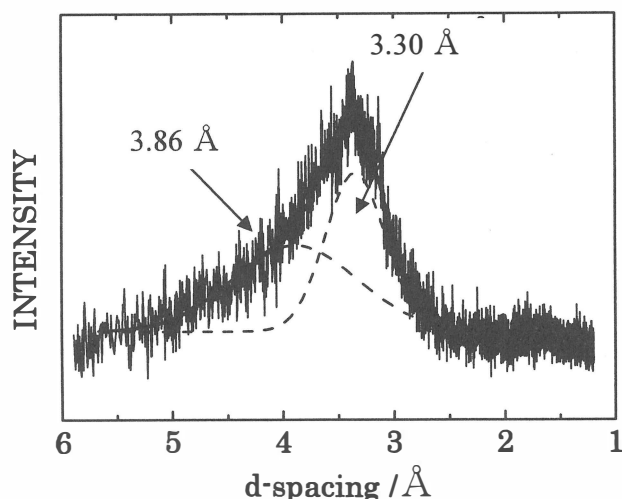


Fig. 4. XRD profile of experiment B sample at the atmospheric pressure.

Fig. 4 に実験 B で合成した試料の大気圧下での XRD プロファイルを示す。3.3～4.0 Å 付近にかけてブロードなピークが確認でき、3.30 Å と 3.86 Å に波形分離することができる。3.30 Å（ピーク半値巾 0.30 Å）のピークは AB 重なり周期を持つ graphitic- C_3N_4 の層間距離と一致する。この面間隔は、グラファイトと同程度の圧縮率を示すことが高圧下の XRD 実験により分かっている。また、3.86 Å と 3.30 Å の差は 0.56 Å と小さい。3.86 Å に対応する構造については今後の検討が必要である。以上より、本ナノ粒子は結晶化度の低い層状構造を有すると考えられる。

4. まとめ

合成試料の N/C 組成比は大気圧プラズマ法では 1.01、ECR プラズマ法では 0.35 である。この結果から、大気圧プラズマ法を用いると ECR プラズマ法に比べて約 3 倍程度窒素含有量の多い試料合成が可能である。また、XRD 測定によれば本ナノ粒子は結晶化度の低い層状構造を持つ。大気圧窒素プラズマで合成した窒化炭素ナノ粒子の N1s XPS スペクトルは 2 成分からなり、そのエネルギー位置や強度比は triazine を単位とする層モデルでよく理解できる。一方、C1s XPS スペクトルはこの層モデルでは理解ができない。しかしながら大気圧窒素プラズマで合成した窒化炭素ナノ粒子の XPS スペクトルは、未反応グラファイト由来(284.6 eV)の C1s XPS スペクトルを除いて再現性がある。このことは大気圧窒素プラズマで合成した窒化炭素ナノ粒子が明確な局所構造からなる層構造を有していることを予測させる。

参考文献

- 1) Tabuchi et al., Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 1596(2007).
- 2) Tabuchi et al., Microwave2004 Proceedings: International Symposium on Microwave Science and Its Application to Related Fields, 449(2004).
- 3) D. Marton et al., Physical Review Letters, **73**, 118(1994).
- 4) Foy et al., J. Solid State Chem., **182**, 165(2009).

分子線エピタキシャル法による窒素添加 ZnSe 薄膜成長

N-doped ZnSe/GaAs grown by molecular beam epitaxy

○金重直人¹、河原輝和²、米山和孝²、米田 稔^{1,2}

晩田雄斗¹、大石正和^{1,2}

岡山理科大学大学院¹、岡山理科大学²

○Naoto Kaneshige, Teruaki Kawahara, Kazutaka Yoneyama, Minoru Yoneta

Yuto Banden, Masakazu Ohishi

Okayama University of Science

Abstract The nitrogen doped ZnSe films have been grown by radio-frequency molecular beam epitaxy. The growth rate of the ZnSe films was decreased with the N₂ flow-rate. The ZnSe(100) surface exhibited its stable state of 2x1 reconstruction during 3 hours growth. The root mean square of the surface roughness was constant value of 3-4nm, but the small grain production was occurred with increasing the N₂ gas flow-rate.

1. はじめに

CdSe自己形成量子ドットは青緑域～緑域までの発光素子材料として期待され、CdSe量子ドットを用いた発光デバイスの研究が多数の研究機関で実施された^{1,2)}。このデバイスでは、CapおよびbufferとなるZnSe層の伝導性制御が不可欠である。しかし、ZnSe半導体は自己補償効果が強く、アクセプタ不純物を添加しても、安定且つ低抵抗なp型化半導体を実現することは非常に困難であった³⁻⁵⁾。唯一、窒素プラズマを利用したアクセプタードーピングのみで、種々のデバイスに利用可能なp型ZnSe半導体を実現されている⁶⁾。しかし、窒素プラズマ生成条件の違いに着目して、種々の窒素プラズマ条件下で窒素添加ZnSe半導体薄膜成長の研究実績は殆どされていない。本研究では、窒素添加ZnSe半導体薄膜の最適な成膜条件を探るために、窒素プラズマ発生装置を備えた分子線エピタキシー装置を用いて、窒素プラズマ生成条件がZnSe薄膜の成長に与える影響について調べた。

2. 実験方法

本研究には高周波プラズマ発生装置を備えた分子線エピタキシー(RF-MBE)装置を用いた。成長基板はGaAs(100)単結晶である。まず、GaAs単結晶基板を脱脂し、モリブデン製サンプルホルダーにInを介して張り付けた。その後、MBE装置中でサーマルクリーニングを約540℃で実施し、250℃に降温して成膜実験を行った。分子線源には金属亜鉛(6N)、金属セレン(7N)を用いた。また、窒素プラズマを発生させるために、窒素ガス(6N)に高周波電圧(周波数:13.56MHz)を印加し、窒素ガス流量を0.5sccm

から 3.0sccm、高周波印加電力を 0W～300W の範囲で制御した。なお、成膜中は反射高速電子線回折 (RHEED) 法にてその場観察し、成膜後に原子間力顕微鏡 (AFM) にて表面モフォロジー観察を行った。

3. 結果および考察

典型的な窒素プラズマスペクトルを図 1 に示す。ここで、窒素流量および印加電力はそれぞれ 1.0sccm、150W である。可視光域にシャープな発光が多数観察された。中性窒素原子 (Neutral atoms) に由来する発光が 409.99nm に、窒素イオン (Singly ionized) による発光が 566nm に存在することが報告されている⁷⁾。しかし、それらの発光ピークを確認することはできなかった。ただし、観察された発光スペクトルは非常にシャープであり、窒素原子等における各種遷移を反映していると考えられる。

窒素プラズマスペクトルの印加電力および流量依存性について調べた。印加電力依存性を調べるために、ガス流量を 1.0sccm に固定し、印加電力を 50W から 250W まで変化させて、それぞれの発光スペクトルを観察した (図 2)。印加電力の増加に伴い、各発光ピーク強度は単調増加した。しかしながら、本実験を通じて中性およびイオン化した窒素原子からの発光は観察されなかった。また、窒素プラズマ発光スペクトルは窒素ガス流量の増加に伴い、その発光強度は 2sccm まで増加し、さらに窒素ガス流量を増加すると発光強度は減少した。これは窒素プラズマを生成可能なしきい値以上のエネルギーを持った電子数が窒素ガス流量に応じて変化することに他ならない。

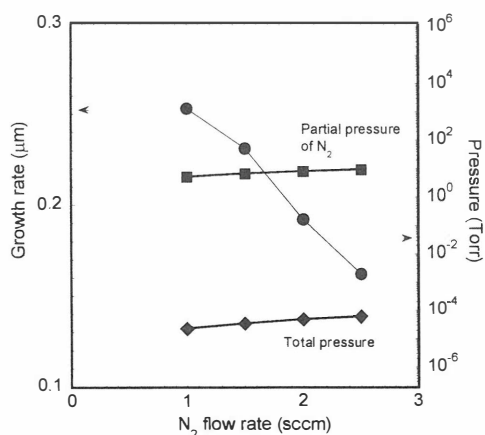


図 3. 成長速度と窒素ガス流量の関係。

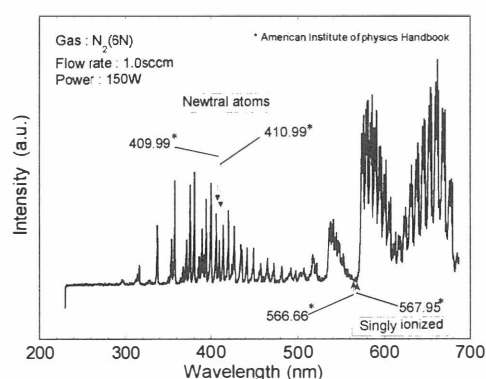


図 1. 窒素プラズマスペクトル。

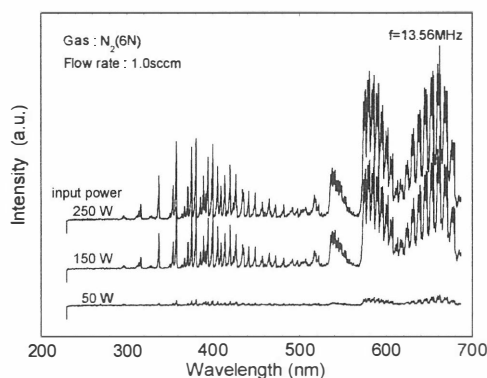


図 2. 印加電圧依存性。

薄膜成長速度と窒素ガス流量の関係性を図 3 に示す。印加電力 150W のデータを示す。成長速度は膜厚を成膜時間で割って算出した。窒素ガス流量が 1.0sccm のとき、成長速度は 0.25 $\mu\text{m/s}$ であったが、窒素ガス流量の増加に伴って成長速度が減少し、流量 2.5sccm においては 0.16 $\mu\text{m/s}$ に減少した。このことから印加電成長速度と窒素ガス流量の間に比例関係がある

ことが分かった。この傾向は印加電力 50W から 200W の範囲で確認された。また、図 3 より、窒素ガス流量の増加に伴い、プラズマ放電管内の窒素分圧および MBE 成長装置内の背圧が増加している。即ち、窒素ガス流量の増加に伴って、窒素原子・分子数の平均自由行程が減少し、基板表面上で ZnSe 薄膜形成に寄与する、窒素原子・分子が減少する可能性を示唆している。

さて、ZnSe および GaAs 半導体の格子定数はそれぞれ $5.669 \text{ \AA}$ (d_{ZnSe})、 $5.654 \text{ \AA}$ (d_{GaAs}) であり、その格子不整合度が 0.26% ($= (d_{\text{ZnSe}} - d_{\text{GaAs}}) / d_{\text{ZnSe}}$) と比較的小さいことから、GaAs 半導体は ZnSe ヘテロエピタキシャル基板結晶として用いられてきた。そこで、窒素添加 ZnSe 薄膜成長の実験に先立って、GaAs (100) 基板上へ ZnSe 薄膜を成長し、成膜過程を [110] 方位からその場観察した RHEED 像を図 4 (a) に示す。サーマルクリーニング後に、GaAs 基板表面の RHEED 像が観察されたが、成膜開始 1 分後には ZnSe 薄膜表面から明瞭な RHEED 像が表れ、10 分後にはストリーク像を観察した。3 時間成膜後、約 $2.2 \mu\text{m}$ 厚の薄膜を得ることができ、成膜速度は約 0.2 nm/s であった。

次に、窒素プラズマ照射下の ZnSe 薄膜成長中の RHEED 観察結果を図 4 (b), (c) に示す。印加電力を 150W に固定し、窒素ガス流量を 1 sccm と 2 sccm にして成膜した。成膜開始 1 分後にはサブストリークが観察され、x2 倍の構造が表面再構築された。また、窒素ガス流量の増加に応じて、表面再構築に掛かる時間が増加した。これは、窒素ガス流量の増加にて成膜速度が減少したことを反映している。なお、明瞭なストリ

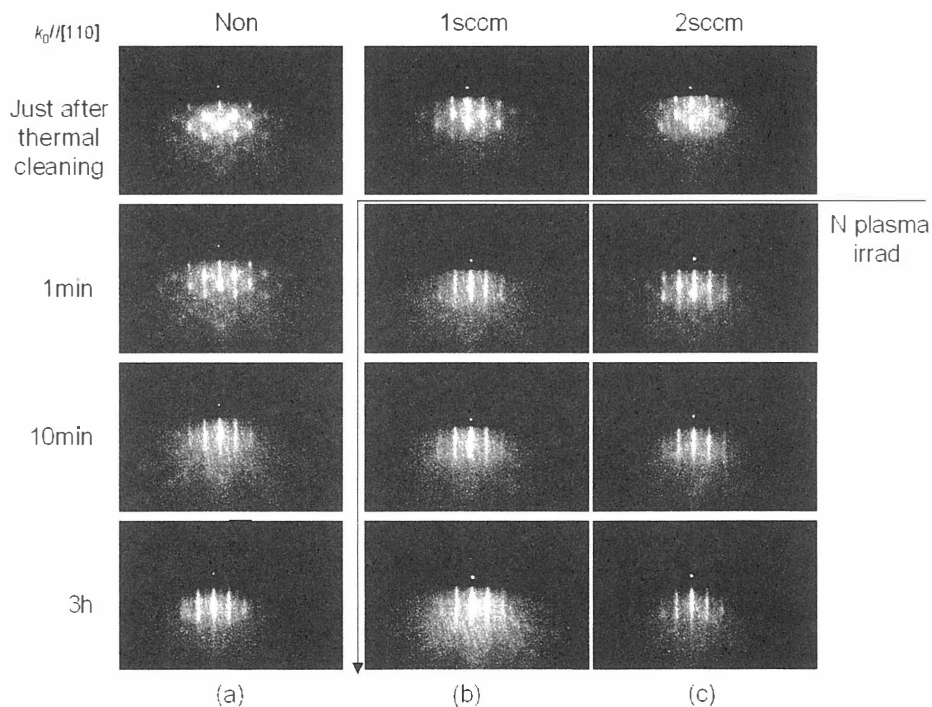


図 4. 窒素プラズマ照射された ZnSe 薄膜の RHEED 像：
窒素ガス流量 (a) non-doped, (b) 1 sccm, (c) 2 sccm.

ーク像が観察され、高い2次元平坦性を有する薄膜が成長していることが分かった。

成膜終了後、AFM装置を用いて大気圧下で表面モフォロジー観察を行った。図5は $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ の観察結果である。自乗表面の粗さ(RMS)は窒素ガス流量に寄らず3~4nmであったが、窒素ガス流量の増加に伴って、結晶粒径は小さくなる傾向が観察された。この現象は、成膜速度の低下にて、大きな結晶粒の形成が抑制されていることを表している。

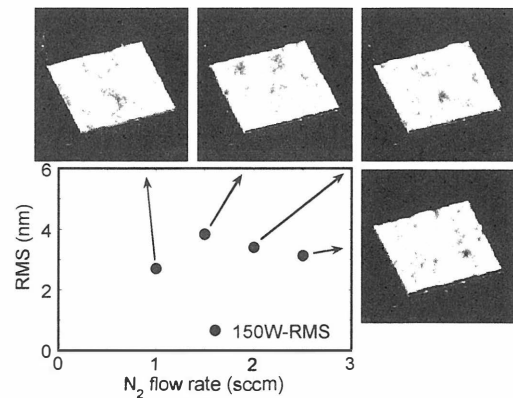


図5. 表面モフォロジーおよびRMSの印加電圧依存性。

4. 結論

分子線エピタキシー法を用いて窒素プラズマ照射下でZnSeエピタキシャル成長を行なった。窒素ガス流量に伴いZnSe薄膜の成膜速度が減少した。しかし、RHEED像のその場観察から、窒素プラズマ照射下でも高い2次元平坦性を備えたZnSe薄膜を成膜することができることを確認した。AFM観察より自乗表面粗さは約3nmであったが、窒素ガス流量に応じてグレインサイズが小さくなることが分かった。

謝辞

本研究は文部科学省の私立大学学術研究高度化推進事業（平成21年度-平成25年度）による私学助成を得て行われた。

参考文献

- 1) Y.Araki, K.Ohkuno, T.Furukawa and J.Saraie, J.Cryst.Growth. **301-302** (2007) 809-811.
- 2) K.Ohkuno, H.Oku, Y.Araki, N.Nagata and J.Saraie, J.Cryst.Growth. **301-302**, (2007) 755-758.
- 3) M.Yoneta, M.Ohishi, H.Saito, N.Jinnai, T. Ohno, J.Cryst.Growth. **184-185** (1998) 455-458.
- 4) I. Suemune, H. Ohsawa, T. Tawara, H. Machida, N. Shimoyama, J. Cryst. Growth. **214-215** (2000) 562-566.
- 5) Y.Yamada, T.Taguchi, J. Cryst. Growth. **99** (1990) 408-412.
- 6) K.Ohkawa, T.Karasawa and T. Mitsuyu, Jpn.J.Appl.Phys. **30** (1991) L152-L155.
- 7) Dwight E. Gray, American Institute of Physics Handbook, Third Edition, Mcgraw-Hill (Tx), 1972, p.7-27.

応用物理学会 多元系機能材料研究会
平成 21 年度 成果報告集

発行日 2010 年 3 月 20 日発行
編集・発行 社団法人 応用物理学会
多元系機能材料研究会
<http://annex.jsap.or.jp/tmc/>

不許複製 禁無断転載

