

多元系機能材料研究会
2012年度 年末講演会
論文集

平成24年11月30日～12月1日

新潟大学 五十嵐キャンパス

平成 24 年度 多元系機能材料研究会 年末講演会プログラム

於 新潟大学五十嵐キャンパス大学院自然科学研究科大会議室

■ 11 月 30 日 (金)

13:00~13:10

研究会委員長挨拶：白方祥（愛媛大学）

13:10~13:50

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

松本俊（山梨大学）

13:50~14:05

「MnAs/ZnSnAs₂/ZnSnAs₂:Mn の磁気輸送特性」

○大前洗斗，神保良夫，内富直隆（長岡技術科学大学）

14:05~14:20

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

○若木守明，横山英佐（東海大学）

14:20~14:35

「Cu₂ZnSnS₄ 薄膜発光スペクトルの組成比依存」

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

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

14:35~14:50

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

○前田毅，中村哲士，和田隆博（龍谷大学）

14:50~15:05

休憩

15:05~15:45

招待講演「CZTS 系薄膜太陽電池の作製と評価」

片桐裕則（長岡工業高等専門学校，科学技術振興機構 CREST）

15:45~17:00

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

- 蒸着法の現状と課題に関する話題提供 10 分

柴田肇（産業技術総合研究所）

- ナノ粒子法の現状と課題に関する話題提供 10 分

「Cu₂ZnSn(S,Se)₄ ナノ粒子を用いた塗布型太陽電池の開発」

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

- 非真空法の現状と課題に関する話題提供 10 分

「非真空プロセスによる CZTS 系太陽電池の作製」

池田茂（大阪大学）

その後ディスカッションタイム

■ 12月1日(土)

9:10~9:50

招待講演「化合物太陽電池の宇宙応用ー現状と展望ー」

今泉充(宇宙航空研究開発機構)

9:50~10:05

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

○岡本保, 林亮二, 原茂樹, 小川洋平(木更津工業高等専門学校)

10:05~10:20

硫化法によるSnS薄膜成長とSnS太陽電池の試作

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

10:20~10:30

休憩

10:30~11:50

ポスターセッション

11:50~11:55

閉会の辞

13:20~14:20

希望者は塩川酒造(徒歩15分)の酒蔵見学

ポスターセッションプログラム

P-1 「ELによるCIGS太陽電池の電子線照射効果の評価」

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

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

張紹偉, 石川薫, 杉山睦(東京理科大学)

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

庄子亮介, 藤野陽, 庄司竜輝, 秋津貴城, 杉山睦(東京理科大学)

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

赤木洋二, 徳留勇樹(都城工業高等専門学校)

P-5 「攪拌機を用いたCuInS₂多孔質結晶の合成条件の検討」

高岡康平, 永崎瑞樹, 赤木洋二(都城工業高等専門学校)

P-6 「PLD法を用いたCuInS₂薄膜の作製」

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

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

小野友也, 野本隆宏, 坪井望(新潟大学)

- P-8 「ゾルゲル硫化法を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の作製における塩素フリー溶液の検討」
佐久間広太, 田中久仁彦, 打木久雄 (長岡技術科学大学)
- P-9 「急速加熱法を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の薄膜改善」
中野裕也, 田中久仁彦, 打木久雄 (長岡技術科学大学)
- P-10 「スパッタ法で作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の単元、三源ターゲットによる違いの検討」
中村竜太¹, 田中久仁彦¹, 打木久雄¹, 神保和夫², 鷺尾司^{2,3}, 片桐裕則^{2,3} (¹長岡技術科学大学, ²長岡工業高等専門学校, ³独立行政法人科学技術振興機構, CREST)
- P-11 「AAO マスクを用いてめっき法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ナノワイヤの作製」
王崇娥, 田中良典, 清水智弘, 新宮原正三 (関西大学)
- P-12 「 CuInS_2 - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 結晶の作製と評価」
小川貴史, 中村謙太, 安芸恵太, 大石耕一郎, 深井翔太, 山崎誠, 片桐裕則 (長岡工業専門高等学校)
- P-13 「 Cu_2SnS_3 薄膜太陽電池特性の Cu/Sn 組成比依存性」
栗飯原直也¹, 豊永詞¹, 荒木秀明^{1,2}, 神保和夫¹, 片桐裕則¹ (¹長岡工業高等専門学校, ²独立行政法人科学技術振興機構, さきがけ)
- P-14 「 Cu_2SnS_3 薄膜の発光スペクトルの観測」
後藤祐輔¹, 田中久仁彦¹, 打木久雄¹, 栗飯原直也², 荒木秀明^{2,3} (¹長岡技術科学大学, ²長岡工業高等専門学校, ³独立行政法人科学技術振興機構, さきがけ)
- P-15 「反応性スパッタ法により作製した $\alpha\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜における製膜条件による特性への影響」
鈴木俊正, 加藤好徳, 片山竜一, 伊藤貴司, 野々村修一 (岐阜大学)
- P-16 「硫化法を用いた SnS 薄膜のキャリア密度制御」
久富一真, 永易京, 森賢志, 平松昂, 杉山睦 (東京理科大学)
- P-17 「可視光透過型太陽電池に向けた $\text{NiO}:\text{Cu}$ 薄膜の成長」
橋本龍一¹, 中村文香¹, 川出大佑¹, 山下貴史¹, 石田淳¹, 秩父重英², 杉山睦¹ (¹東京理科大学, ²東北大学)
- P-18 「対向ターゲット式反応性交互スパッタ法による p 形 NiO 薄膜の作製」
高橋雄大, 古谷靖明, 野本隆宏, 坪井望 (新潟大学)
- P-19 「 Ce^{3+} 添加による CaGa_2S_4 中の欠陥の ESR 測定」
北嶋一徹¹, 滝沢武男¹, 日高千晴¹, 野村重孝² (¹日本大学, ²東京理科大学)
- P-20 「 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 赤色発光の希土類元素共添加による増感現象の ESR 研究」
北嶋一徹¹, 滝沢武男¹, 日高千晴¹, 野村重孝² (¹日本大学, ²東京理科大学)

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

目次

1. 化合物半導体の薄膜作製評価と多元系機能材料研究会 ―新機能・新材料を目指して― 松本俊（山梨大学）	1
2. $\text{MnAs}/\text{ZnSnAs}_2/\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ の磁気輸送特性 大前洗斗, 神保良夫, 内富直隆（長岡技術科学大学）	5
3. ゴル-ゲル法で成膜した金属ナノ粒子分散誘電体薄膜の光学特性と機能性材料への応用 若木守明, 横山英佐（東海大学）	6
4. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜発光スペクトルの組成比依存 進士智一, 田中久仁彦, 中村竜太, 打木久雄（長岡技術科学大学）, 神保和夫, 鷲尾司, 片桐裕 則（長岡工業高等専門学校）	10
5. 第一原理計算から見た CZTS 系太陽電池材料の欠陥構造 ― CIS 系材料との違い― 前田毅, 中村哲士, 和田隆博（龍谷大学）	14
6. CZTS 系薄膜太陽電池の作製と評価 片桐裕則（長岡工業高等専門学校, 科学技術振興機構 CREST）	15
7. $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ナノ粒子を用いた塗布型太陽電池の開発 張毅聞, 殷明（凸版印刷株式会社）, 吉原知宏, 陶山直樹, 山田明（東京工業大学）	19
8. 非真空プロセスによる CZTS 系太陽電池の作製 池田茂（大阪大学）	20
9. 化合物太陽電池の宇宙応用 ―現状と展望― 今泉充（宇宙航空研究開発機構）	21
10. CdTe 太陽電池におけるカーボン電極を用いない CdTe 層への Cu ドーピング法の検討 岡本保, 林亮二, 原茂樹, 小川洋平（木更津工業高等専門学校）	22
11. 硫化法による SnS 薄膜成長と SnS 太陽電池の試作 平松昂, 久富一真, 永易京, 森賢志, 平野卓三, 清水翼, 杉山睦（東京理科大学）	26
12. EL による CIGS 太陽電池の電子線照射効果の評価 川北史郎, 今泉充, 舩分宏昌（宇宙航空研究開発機構）, 石塚尚吾, 柴田肇, 仁木栄（産業技術 総合研究所）, 奥田修一（大阪府立大学）	29
13. CIGS 太陽電池に向けたアモルファス Zn-Sn-O バッファ層の成長 張紹偉, 石川薫, 杉山睦（東京理科大学）	33
14. CIGS 薄膜をエッチングした KCN 系廃液の安全処理と他材料へのリサイクル 庄子亮介, 藤野陽, 庄司竜輝, 秋津貴城, 杉山睦（東京理科大学）	36
15. クランク型ボールミルを用いた Cu-III-VI 族系化合物結晶の合成 赤木洋二, 徳留勇樹（都城工業高等専門学校）	39
16. 攪拌機を用いた CuInS_2 多孔質結晶の合成条件の検討 高岡康平, 永崎瑞樹, 赤木洋二（都城工業高等専門学校）	40
17. PLD 法を用いた CuInS_2 薄膜の作製 堀川祐輔, 工藤翔平, 下園庸介, 吉田亮, 脇田和樹（千葉工業大学）, 沈用球（大阪府立大学）	43

18. Ar 希釈 H ₂ S 中での Cu と In の交互スパッタ法による CuInS ₂ 薄膜の作製 小野友也, 野本隆宏, 坪井望 (新潟大学)	47
19. ゴルゲル硫化法を用いた Cu ₂ ZnSnS ₄ 薄膜の作製における塩素フリー溶液の検討 佐久間広太, 田中久仁彦, 打木久雄 (長岡技術科学大学)	48
20. 急速加熱法を用いた Cu ₂ ZnSnS ₄ の薄膜改善 中野裕也, 田中久仁彦, 打木久雄 (長岡技術科学大学)	52
21. スパッタ法で作製した Cu ₂ ZnSnS ₄ 薄膜の単元、三源ターゲットによる違いの検討 中村竜太, 田中久仁彦, 打木久雄 (長岡技術科学大学), 神保和夫, 鷲尾司, 片桐裕則 (長岡工業高等専門学校)	56
22. AAO マスクを用いてめっき法による Cu ₂ ZnSnS ₄ ナノワイヤの作製 王崇娥, 田中良典, 清水智弘, 新宮原正三 (関西大学)	60
23. CuInS ₂ -Cu ₂ ZnSnS ₄ 結晶の作製と評価 小川貴史, 中村謙太, 安芸恵太, 大石耕一郎, 深井翔太, 山崎誠, 片桐裕則 (長岡工業専門高等学校)	61
24. Cu ₂ SnS ₃ 薄膜太陽電池特性の Cu/Sn 組成比依存性 栗飯原直也, 豊永詞, 荒木秀明, 神保和夫, 片桐裕則 (長岡工業高等専門学校)	65
25. Cu ₂ SnS ₃ 薄膜の発光スペクトルの観測 後藤祐輔, 田中久仁彦, 打木久雄 (長岡技術科学大学), 栗飯原直也, 荒木秀明 (長岡工業高等専門学校)	69
26. 反応性スパッタ法により作製した a-In _x Ga _{1-x} N 薄膜における製膜条件による特性への影響 鈴木俊正, 加藤好徳, 片山竜一, 伊藤貴司, 野々村修一 (岐阜大学)	73
27. 硫化法を用いた SnS 薄膜のキャリア密度制御 久富一真, 永易京, 森賢志, 平松昂, 杉山睦 (東京理科大学)	74
28. 可視光透過型太陽電池に向けた NiO:Cu 薄膜の成長 橋本龍一, 中村文香, 川出大佑, 山下貴史, 石田淳, 杉山睦 (東京理科大学), 秩父重英 (東北大学)	77
29. 対向ターゲット式反応性交互スパッタ法による p 形 NiO 薄膜の作製 高橋雄大, 古谷靖明, 野本隆宏, 坪井望 (新潟大学)	80
30. Ce ³⁺ 添加による CaGa ₂ S ₄ 中の欠陥の ESR 測定 北嶋一徹, 滝沢武男, 日高千晴 (日本大学), 野村重孝 (東京理科大学)	83
31. CaGa ₂ S ₄ :Mn ²⁺ 赤色発光の希土類元素共添加による増感現象の ESR 研究 北嶋一徹, 滝沢武男, 日高千晴 (日本大学), 野村重孝 (東京理科大学)	87
32. EuGa ₂ S ₄ スパッタ膜の発行と透過率 土肥稔 (静岡理工科大学)	91
33. スプレー熱分解硫化法により作製された SrGa ₂ S ₄ :Eu 薄膜の発光特性 谷祐太郎, 加藤有行 (長岡技術科学大学)	95
34. マイクロエマルジョンを用いたポリオール法による YVO ₄ :Bi ナノ蛍光体の作製 池口明良, 磯前厚, 加藤有行 (長岡技術科学大学)	99
35. 電気泳動堆積法によるペロブスカイト蛍光体薄膜の作製 加藤陸, 加藤有行 (長岡技術科学大学)	103

36. 層状結晶 GaSe のフォトルミネッセンススペクトル	
大杉信斗, 米田稔 (岡山理科大学), 瀬戸悟 (石川工業高等専門学校), 神谷なお美, 吉野賢二 (宮崎大学)	107
37. ゾルゲル法により作成した有機/無機ハイブリッド薄膜と発光ダイオードへの応用	
大谷直毅, 實井祐介, 木村慎平, 中川諒, 殿井將文 (同志社大学)	111
38. ZnSnAs ₂ /InAlAs 積層構造の作製および評価	
鈴木晶子, 大前洸斗, 豊田英之, 内富直隆 (長岡技術科学大学)	112
39. Si(111) 面上 GaSb ヘテロエピタキシャル薄膜の構造評価	
豊田英之, 神保良夫, 内富直隆 (長岡技術科学大学)	113
40. 鎖状タリウム化合物における光照射による表面形状変化	
梅崎美亜, 沈用球 (大阪府立大学), 脇田和樹 (千葉工業大学), Nazim Mamedov (アゼルバイジャン科学アカデミー)	117
41. 層状 TlGaS ₂ の誘電率スペクトルの温度特性	
川端利幸, 沈用球 (大阪府立大学), 脇田和樹 (千葉工業大学), Nazim Mamedov (アゼルバイジャン科学アカデミー)	121
42. 三元 Tl 系化合物の光第二高調波発生法による結晶構造の評価	
荒木祥人, 宮本桂, 浅葉亮, 脇田和樹 (千葉工業大学), 沈用球, 三村功次郎 (大阪府立大学), Nazim Mamedov (アゼルバイジャン物理学研究所)	125
43. 第一原理計算による II-VI 族化合物半導体の酸素ドーピングの電子構造の解析	
石川真人 (横河電機株式会社), 中山隆史 (千葉大学)	129
44. (Pb,M)Sr ₂ (Y,Ca)Cu ₂ O _z (M: Co, Ni, Zn) の組成と電気的性質	
前田敏彦, 田代大陸, 春田正和, 堀井滋 (高知工科大学)	133
45. 歪環境下における Ni シリサイドの相図	
飯塚将太, 中山隆史 (千葉大学)	134

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

Growth and Characterization of Compound Semiconductor Films and
Activities of Professional Group of Ternary and Multinary Compounds
- In Search of New Materials and New Functions -

山梨大学 工学部 電気電子工学科
松本 俊

Takashi Matsumoto
Department of Electrical and Electronic Engineering
University of Yamanashi

Abstract Activities of “Professional Group of Ternary and Multinary Compounds (tagenkei kinouzairyou kenkyukai)” are discussed since its establishment in 1986 in conjunction with “ICTMC”. In the second part, exciton transfer between energy minimum sites in semiconductor nanostructures is studied by using quantum well structures consisted of diluted magnetic semiconductor (DMS) and nonmagnetic semiconductor (NMS).

1. 多元系機能材料研究会

本研究会は1986年に「三元・多元機能性材料研究会」として発足、2004年に「多元系機能材料研究会」と改称、カルコパイライト型半導体等の新材料の探索と新機能の開発をめざして活動を続け、研究会メンバーの成果をまとめた論文集「Ternary and Multinary Compounds in the 21st Century」を2001年に出版した。会発足20周年にあたる2007年には記念誌「20年の歩み」を編集・出版し、併せて「多元系材料、サイエンスからテクノロジーへ」のテーマで記念講演会を開催して本研究会の重要な成果のひとつであるCIGS系太陽電池の進展を議論した。その後の5年間でCIGS系太陽電池がテクノロジーからインダストリーへと開花したのは周知のとおりである。昨今元素戦略の観点からCZTS系太陽電池が注目されるようになり今回の年末講演会ではCZTS系に関するDiscussion sessionが設けられた。このような背景の下、2013年からは「多元系化合物・太陽電池研究会」と改組して新たにスタートすることとなった。

	1st. 1973 Bath
1986 三元・多元機能性材料研究会	4th. 1980 Tokyo
2001 「Ternary and Multinary Compounds in the 21st Century」	9th. 1993 Yokohama
2004 多元系機能性材料研究会	12th. 2000 Hsinchu
2007 20周年記念講演会 「多元材料、サイエンスからテクノロジーへ」	15th. 2006 Kyoto
2012 年末講演会 新潟 「Discussion session on on CZTS」	16th. 2008 Berlin
2013 多元系化合物・太陽電池研究会	17th. 2010 Baku
	18th. 2012 Salzburg
	19th. 2014 Niigata

Fig.1 Activities of “Professional Group of Ternary and Multinary Compounds (多元系機能材料研究会)” and “ICTMC”.

本研究会は「三元多元化合物国際会議」(International Conference on Ternary and Multinary Compounds, ICTMC) と密接に連携している。1973に始まり今年で18回を数える同会議の第4、9、15回は本会メンバーが中心となって日本で開催された。第12、17回は海外開催であるが運営やProceedings編集・発行に本会が重要な役割を演じた。次回第19回は2014年9月に新潟市の朱鷺メッセで開催される予定で準

備が進んでいる。

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

2. 半導体ナノ構造中の励起移動

2.1 はじめに

半導体ナノ構造のエネルギー極小点間の励起移動は、次世代の光電子ナノデバイスの動作の基礎過程として期待される。従来のデバイスではエネルギーや情報の伝送は電子や正孔の移動が担っている。これらのキャリアは電荷を持ち、その移動は外部電源回路にまで電流を発生させる。一方、半導体結晶中で電子と正孔が結合した励起子 (エキシトン) は電荷を持たず、その移動は電流を伴わずにエネルギーのみが輸送される。筆者らは希薄磁性半導体 (Diluted Magnetic Semiconductor, DMS) と非磁性半導体 (Non-Magnetic Semiconductor, NMS) で構成した MQW 構造を MBE 法で作製し、井戸から井戸へと励起子が移動する現象を調べた¹⁻⁴⁾。

2.2 NMS 井戸と DMS 井戸の基本特性

一連の研究で用いた試料は Zn-Cd-Mn-Se 系量子井戸構造である。ZnSe/ZnCdSe/ZnSe と ZnSe/ZnCdMnSe/ZnSe 単一量子井戸 (Single Quantum Well, SQW) 試料の円偏光分離磁気 PL スペクトルを Fig.2 に示す。前者は NMS 井戸、後者は DMS 井戸を持つ。井戸局在励起子準位は外部印加磁界 B によって up-spin (σ^-) 準位と down-spin (σ^+) 準位に分裂する (Zeeman 効果)。NMS 井戸では低エネルギー側の up-spin (σ^-) 準位に励起子が優先的に分布する結果、 σ^- 円偏光発光が σ^+ 円偏光発光より強くなる。円偏光度 P は

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

と定義される。 $I(\sigma^+)$ 、 $I(\sigma^-)$ はそれぞれの発光強度である。Fig.2(a) の NMS 井戸は $B=8T$ で 8% の負の円偏光を示す。一方、DMS 井戸では巨大 Zeeman 効果で大きな逆向きの分裂が発生し、大きな正の円偏光が観測される。

Fig.2(b) の DMS 井戸では $B=8T$ で $P=+98\%$ である。

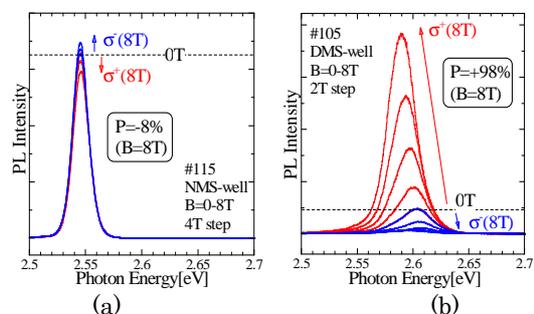


Fig.2 Magneto PL spectra of (a) NMS SQW and (b) DMS SQW.

2.3 DMS-NMS 二重量子井戸

DMS 井戸と NMS 井戸が NMS 障壁層を介して結合した二重量子井戸 (Double Quantum Well, DQW) 構造の磁気 PL スペクトルを Fig.3 に示す。DMS 井戸層、NMS 井戸層、中間障壁層の厚みはそれぞれ 18 Å、88 Å、48 Å、DMS 井戸と NMS 井戸の局在励起子の基底状態のエネルギーはそれぞれ 2.68 eV と 2.45 eV である。この試料を Ar⁺ レーザーの 477 nm (2.60 eV) 光と He-Cd レーザーの 325 nm (3.82 eV) 光で励起したときの PL スペクトルが Fig.3(a) と (b) である。477 nm 励起では NMS 井戸にのみ、325 nm 励起では両井戸に励起子が注入される。2.45 eV の発光ピークが NMS 井戸局在励起子の再結合による発光であり、その円偏光度に再結合時の励起子の spin 状態が反映される。477 nm 励起では NMS SQW 試料と同様に負の円偏光を示すが、325 nm 励起では DMS 的な正の円偏光が観測された。この試料では DMS 井戸からの発光は観測されないが、

反射スペクトルには大きな Zeeman 分裂を伴う励起子遷移による信号が観測される。

NMS 井戸から観測された正の円偏光は以下のように説明される。DMS 井戸に注入された励起子は大きな Zeeman 分裂のために down-spin (σ^-)状態に偏極し、スピン状態を保存して NMS 井戸に移動、基底状態にまでエネルギー緩和したのち、 σ^+ 円偏光を発生して消滅する。この発光が NMS 井戸発光の正円偏光成分に寄与する。一方、直接 NMS 井戸に注入された励起子は up-spin (σ^+)状態に偏極し、 σ^- 円偏光発光をともなって消滅する。Fig.3 (b)の PL スペクトルには両者の足し合わせが観測されている。DMS 井戸と NMS 井戸への励起子注入割合を変化させると NMS 井戸発光の円偏光度が変化する。DMS 井戸からの発光が観測されないのは、DMS 井戸に注入された励起子の発光寿命より移動寿命の方が短いためと考えられる。

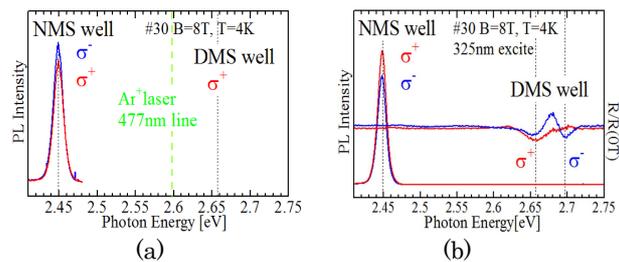


Fig.3 Magneto PL spectra of a DMS-NMS DQW excited by (a)477nm and (b)325nm light. Reflectance spectra are also shown in (b).

2.4 エネルギー緩和機構

DMS 井戸から NMS 井戸への移動は、NMS 井戸での励起子消滅に伴う発光で検出する。移動を完結させるために NMS 井戸局在励起子の基底状態エネルギーを DMS 井戸局在励起子のそれより小さく設定してある。したがって、DMS 井戸でスピン偏極した励起子が NMS 井戸の基底状態に移動するためには何らかのエネルギー緩和機構が必要である。いろいろな井戸幅を持つ ZnSe/ZnCdSe/ZnSe SQW 構造の井戸局在励起子発光の励起スペクトルを Fig.4 に示す。赤矢印は井戸局在励起子の基底状態への LO フォノン支援共鳴励起、青矢印は障壁層励起子の共鳴励起と LO フォノン支援共鳴励起を示す。2.82eV 以上の連続励起帯は障壁層の連続準位への非共鳴励起である。井戸幅の狭い井戸内に励起子を注入する場合には LO フォノンの寄与が大きいことがわかる。

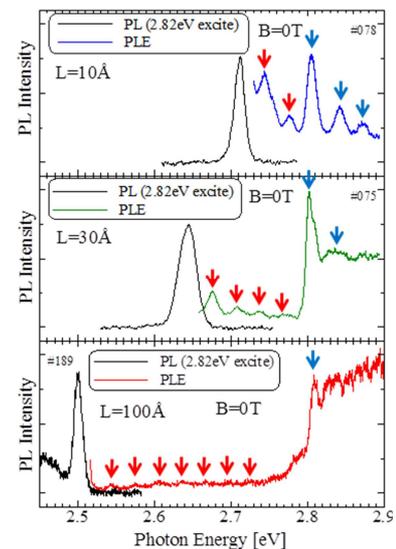


Fig.4 Excitation spectra of PL due to well-localized exciton recombination in SQW with different well width.

2.5 多重量子井戸における励起移動

量子井戸局在励起子の井戸間移現象を明確にするために DMS 井戸と NMS 井戸 1、2、3 を有する試料を作製した。Fig.5 にその構造と各井戸の励起子準位を示す。DMS 井戸と NMS 井戸 1、2 の厚みはそれぞれ 6Å、12Å、15Å で、励起子の基底準位のみが存在してそれらの準位はほぼ 1 LO フォノンエネルギーだけ離れている。NMS 井戸 3 は、厚い ZnSe バッファ層で発生する大量の励起子が NMS 井戸 1、2 に流入するのを防ぐために設けた。DMS 井戸、NMS 井戸 1 および 2 からの磁気 PL スペクトルと各井戸発光の円偏光度の磁界依存性を Fig.6(a)、(b)に示す。三つの発光ピークが、高エネルギー側から DMS 井戸、NMS 井戸 1、NMS 井戸 2 局在励起子の発光である。NMS 井戸 1 の発光の円偏光度は $B=4T$ 以上で正になり $B=7T$ 付近で最大になる。このとき DMS 井戸から NMS 井戸 1 へ σ^+ 励起子が最も効率よく移動することがわかる。

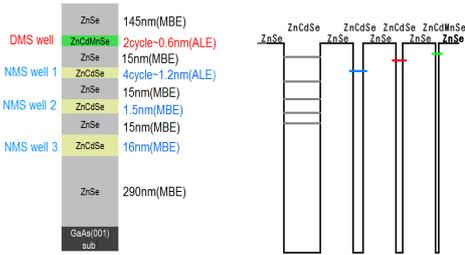


Fig.5 MQW structure and exciton energy levels.

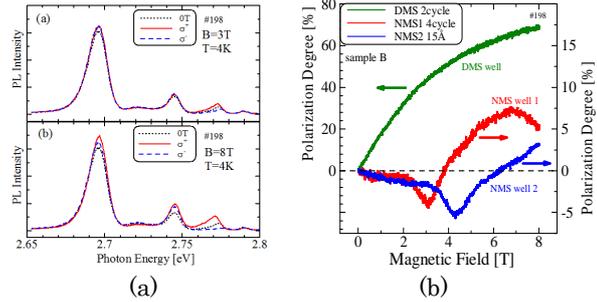


Fig.6 (a) Magneto PL spectra and (b) magnetic field dependence of circular polarization degree of PL from each well.

DMS 井戸の σ^+ 励起子準位が Zeeman シフトしてこの磁界で NMS 井戸 1 の励起子準位とのエネルギー差が 1 LO フォノンエネルギーに等しくなることから、移動現象に LO フォノンが関与することがうかがえる。NMS 井戸 2 からの発光の円偏光度は $B=6T$ 以上で正になり、 $8T$ までにはピークが観測できなかった。NMS2 井戸と DMS 井戸の励起子エネルギーの差が $2LO$ に近づく $B=8T$ 以上の磁界でピークをとると予想される。また、円偏光度の磁界依存性から DMS 井戸 \rightarrow NMS 井戸 1 と DMS 井戸 \rightarrow NMS 井戸 2 の移動は独立事象であることがうかがえる。

上記の MQW 試料をパルスレーザー ($406nm$, $3.05eV$) で励起したときの $B=8T$ における円偏光分離 PL の減衰特性と円偏光度の時間変化を Fig.7 に示す。いずれの NMS 井戸からの発光も、励起終了後時間経過とともに σ^+ 発光強度が σ^- 発光強度より大きくなり、円偏光度は数百 ps 後には 20% に達する。rate equation 解析から DMS 井戸 \rightarrow NMS 井戸 1、DMS 井戸 \rightarrow NMS 井戸 2 の励起子移動時間としてそれぞれ 260ps、350ps を得た。

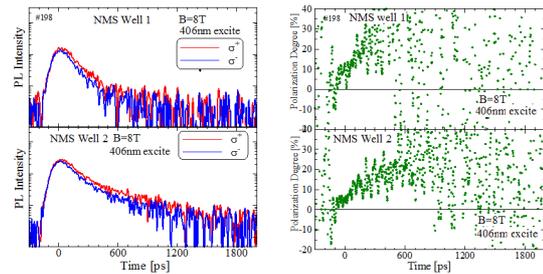


Fig.7 Transient characteristics of intensity and circular polarization degree of PL from NMS well 1 and NMS well 2.

2.6 まとめ

半導体ナノ構造中のエネルギー極小点間の励起子の移動現象について述べた。DMS と NMS で構成した MQW 構造を利用して移動の始点と終点を特定した。移動を完結させるためのエネルギー緩和機構として LO フォノンの関与を示唆した。隣への移動と隣の隣の移動の違いに言及した。

参考文献

- 1) M. Ito, M. Tajima, K. Ohmori, T. Muranaka, Y. Nabetani, T. Kato and T. Matsumoto, J. Korean Phys. Soc. **53**, 2972 (2008).
- 2) K. Ohmori, K. Kodama, T. Muranaka, Y. Nabetani and T. Matsumoto, Phys. Status Solidi C **7**, 1642 (2010).
- 3) T. Matsumoto, K. Ohmori, K. Kodama, M. Hishikawa, S. Fukasawa, F. Iwasaki, T. Muranaka and Y. Nabetani, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 05FC13 (2011).
- 4) T. Matsumoto, F. Iwasaki, M. Hishikawa, S. Fukasawa, T. Muranaka and Y. Nabetani, ICTMC18, P03-P01 (2012).

MnAs/ZnSnAs₂/ZnSnAs₂:Mn の磁気輸送特性

長岡技術科学大学 電気系

◎大前 洗斗, 神保 良夫, 内富 直隆

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

1. 序論

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

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

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

2. 実験方法

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

3. 実験結果

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

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

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

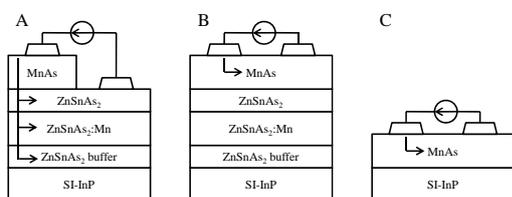


図 1 試料 A, B, C の模式図。矢印は、電流の流れを表す

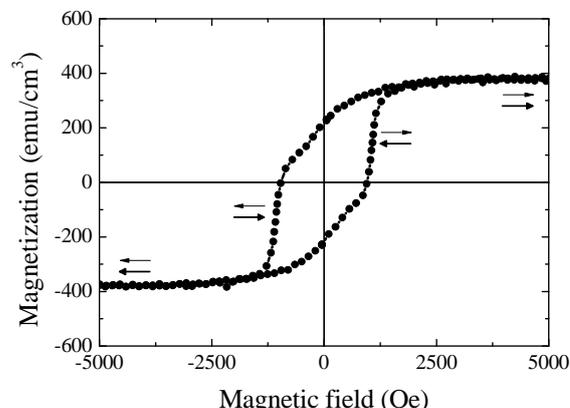


図 2 MnAs/ZnSnAs₂/ZnSnAs₂:Mn の磁化曲線 (77 K)

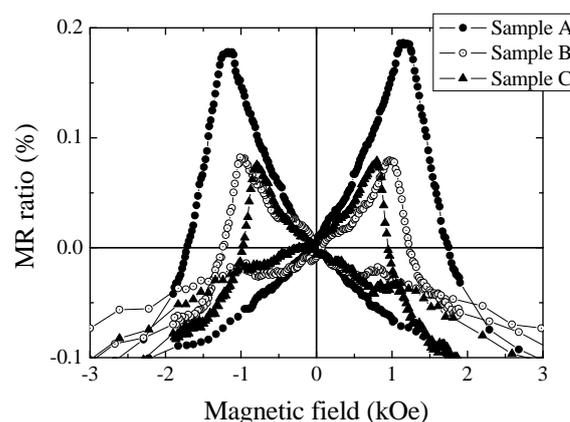


図 3 10 K で測定した試料 A, B, C の磁気抵抗比

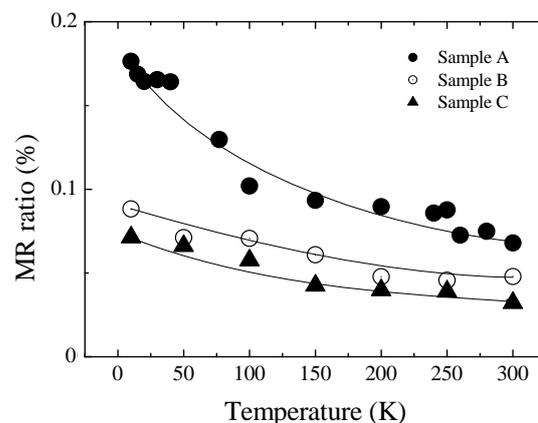


図 4 試料 A, B, C の磁気抵抗比の温度依存性

参考文献

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

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

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

東海大学 工学部 光・画像工学科¹

○若木守明¹, 横山 英佐¹

◦Moriaki Wakaki¹ and Eisuke Yokoyama¹

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

Abstract Composite films dispersed with metal nanoparticles within dielectric matrices are synthesized by a sol-gel method. Surface plasmon resonance (SPR) absorption spectra of metal nanoparticles are analyzed using the Maxwell-Garnett model and the correlation between particle parameters such as size, shape and dielectric constant of the matrix, and theoretical model are discussed. Several applications as optically functional materials are introduced.

1. はじめに

ナノメートルサイズに関する研究は近年のナノテクノロジーの発展に伴って注目されている分野である。物質はナノメートルサイズまで微小化することで、反応性・活性度の増大、量子力学的効果の発現をもたらす。金属ナノ粒子の場合では、金属の表面プラズモンモードと光電場との相互作用による表面プラズモン共鳴(SPR)を有し、光機能性材料への応用が期待できる。金属ナノ粒子の光機能性材料への応用に際しては、目的とする光学デバイスに応じた光学物性を有するナノ粒子を設計・作製する必要がある。しかし、ナノ粒子のパラメータと光学物性の因果関係に関して未だ明確には解明されていないのが現状である。

本研究では、以下の目的で研究を行っている。①ゾル-ゲル法での本複合膜作製条件の確立。②表面プラズモン吸収の評価および解析。③金属ナノ粒子・誘電体複合薄膜に対する理論計算モデルの確立。④金属ナノ粒子のサイズ・形状等の各種パラメータ及び誘電体（光学材料）のパラメータと光学物性との相関を明らかにする。⑤複合系の特徴を生かした機能性材料としての応用の開拓。

2. 誘電体（光学材料）マトリックス中 Au, Ag ナノ粒子分散複合膜形成

Au および Ag ナノ粒子分散系の光物性研究において、マトリック材料は酸化物を中心とした光学材料が光学デバイス応用に選定される。光学材料を特徴付けるパラメータとして可視領域の誘電率が挙げられる。(Fig.1) 幅広い誘電率を持つ材料を選択し、金属ナノ粒子表面プラズモン共鳴のマトリックスによる挙動を研究している。

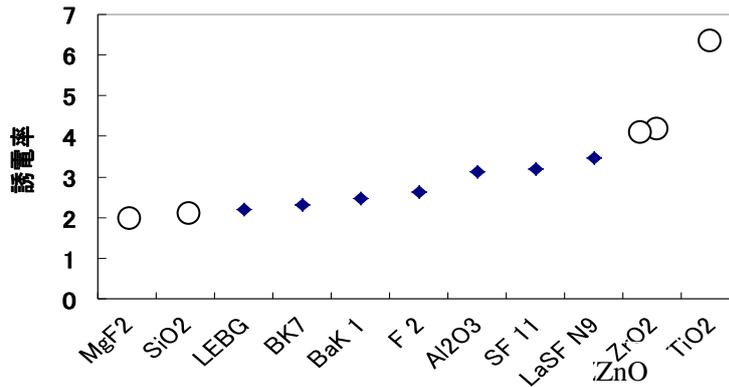


Fig.1 Dielectric constants of various optical materials in visible region. Open circles show the materials fabricated by sol-gel method in this study.

Au, Ag ナノ粒子分散複合膜を、ゾルーゲル法を用いて成膜した。ゾルーゲル法の出発溶液はマトリックスの金属アルコキシド溶液に対し、Ag または Au コロイド溶液を種々の割合で加えナノ粒子濃度の異なるゾル溶液を作製した。作製したゾル溶液に対しディップコーティング法を用いて膜形成し、100 ~500°Cの温度範囲で焼成を行った。ナノ粒子パラメータはXRD, TEM 測定を用いて解析した。(Fig.2) 薄膜の光学物性は分光光度計を用いて測定し、有効媒質近似理論による解析を行った。有効媒質近似理論として Maxwell-Garnett モデルと Bruggeman モデルを用い、各モデルの本材料系への適用性の検討を行った¹⁾。

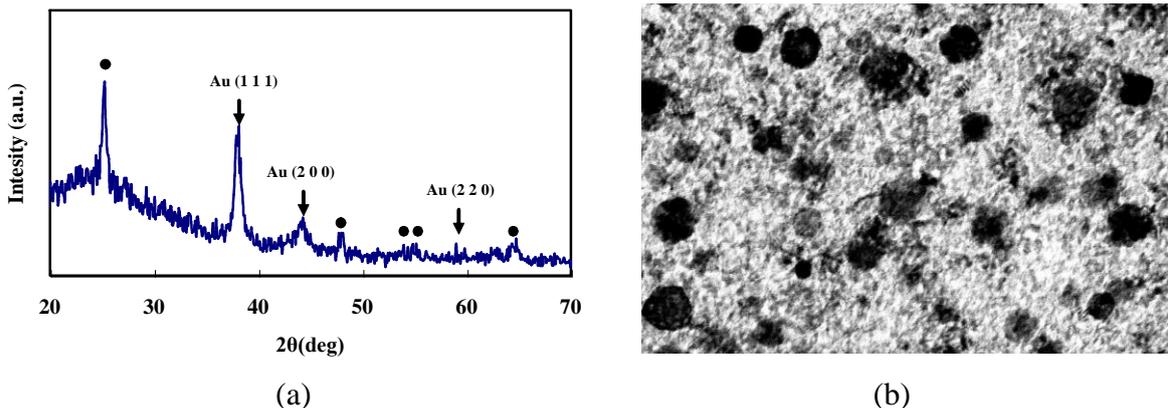


Fig. 2 (a) XRD pattern of the TiO₂ film dispersed with Au nanoparticles annealed at 500 C. The solid circles indicate the anatase phase of TiO₂. (b) TEM image of Au-TiO₂ film.³⁾

3. 表面プラズモン共鳴(SPR)スペクトル評価

各種誘電体マトリックス中で Au, Ag ナノ粒子による SPR 吸収を観測した。ピーク波長は、粒子のサイズ、形状及びマトリックスの誘電率を考慮した Maxwell-Garnett モデルに良い一致を示した。ZnO 中に分散した Au, Ag ナノ粒子の SPR 吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。スペクトル形状に関しては粒子形状の分布を考慮し再現可能なことを示唆した。(Fig. 4, Fig. 5)

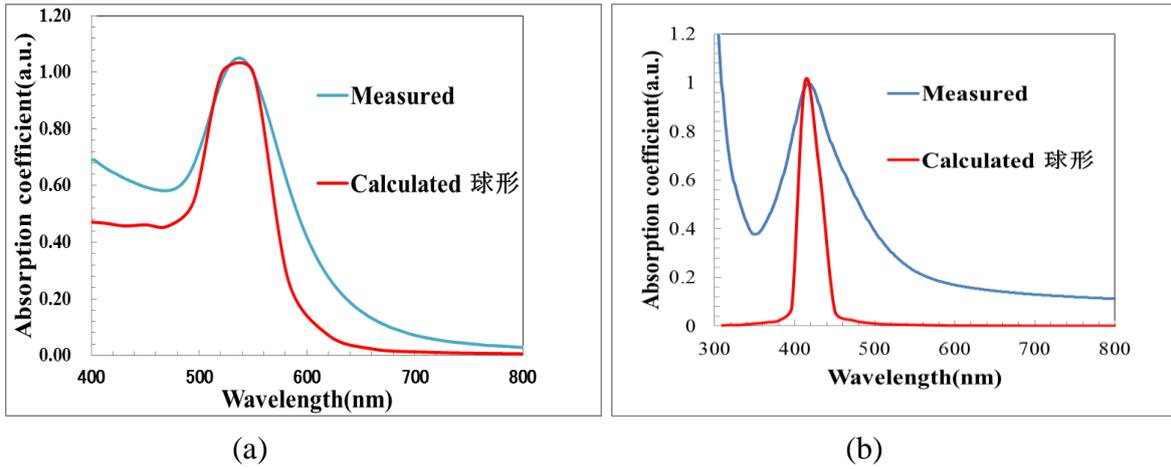


Fig. 3 SPR spectra of Au-ZnO (a) and Ag-ZnO (b) composite films. Calculated spectra using Maxwell-Garnett model assuming spherical nanoparticles are also shown.

4. 金属ナノ粒子のサイズ・形状パラメータ及び誘電体（光学材料）パラメータと SPR 吸収スペクトルとの相関

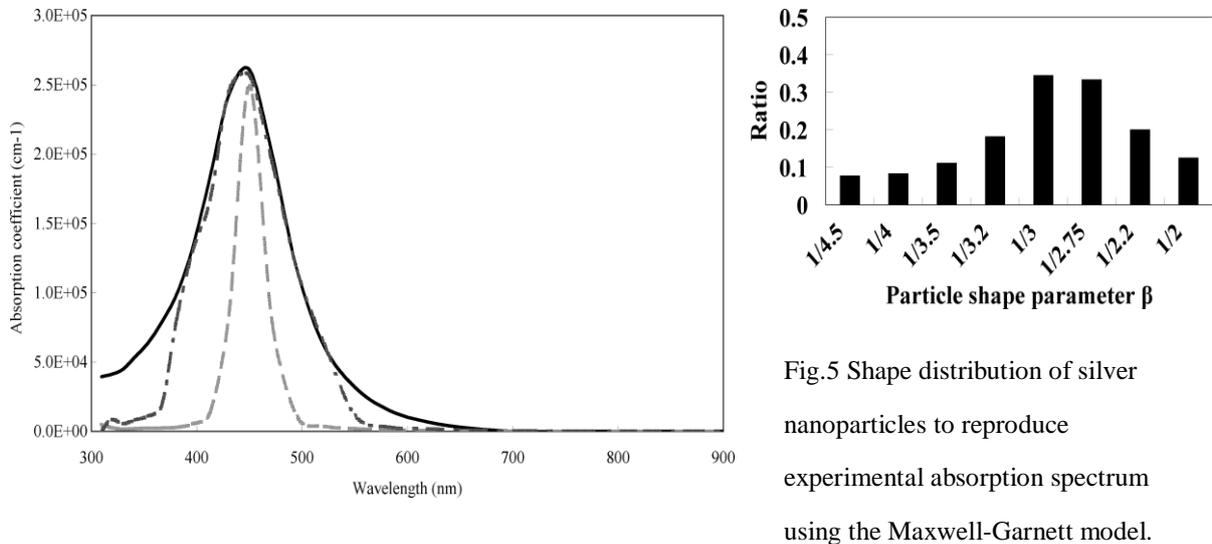


Fig. 4 Experimental absorption spectrum for ZrO₂-Ag composite at 20 mol% of Ag (solid curve) fitted by the Maxwell-Garnett model (dashed curve) and the proposed model with optimized parameter value of β (dash-dotted curve).

Ag-ZrO₂ 薄膜の SPR 吸収の実験結果(Fig.4)に対して Maxwell-Garnett モデルによる光学吸収スペクトルのシミュレーションを通じて求めた粒子形状分布を Fig.5 に示す. TEM 観察から求めた粒子形状分とほぼ一致する結果を得た²⁾.

Ag-ZrO₂ 複合膜において, 金属ナノ粒子の体積分率が変化した場合の Maxwell-Garnett モデルの適用範囲の検討を行った結果, Ag 濃度 60mol%程度まで適用可能であることを確認した. それ以上の組成に対しては, Bruggeman モデルに移行する傾向が得られたが, 中間領域に対しては新たな Mixing モデルが求められる.

5. 光機能性材料への応用

これら複合材料の、機能性材料としての応用を幾つか試みている。その一つとして、代表的な光触媒材料である、 TiO_2 膜がソルーゲル法でアナターゼ構造が得られることに着目し、金属ナノ粒子による光触媒効果の増強が得られるかを研究した結果、紫外線領域照射では 5.1 倍近くの向上が見られ、可視光照射でも、1.6 倍程度の増強効果が得られた³⁾。ナノ粒子による光散乱によるフォトンの閉じ込め効果が作用していると考えられる。

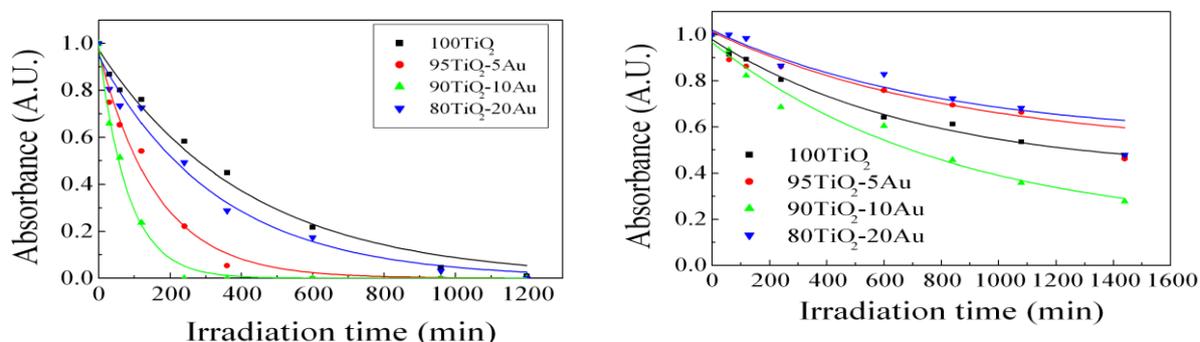


Fig.6 Irradiation time dependences of absorption intensities of stearic acid for the films with TiO_2 :Au compositions of 100:0, 95:5, 90:10 and 80:20 for UV irradiation (a) and for visible irradiation (b), where the absorption intensities before irradiation are normalized as unity. Solid curves are the best fitted exponential curves for each composition to evaluate degradation rates which define photocatalytic activities.

この他に、プラズモン吸収による着色を利用した、LIFT (Laser Induced Forward Transfer) 効果の研究も行っている⁴⁾。金属ナノ粒子を表面に配列した SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) チップの開発も試みている。

6. 結論

各種の誘電体をマトリックとした金属ナノ粒子分散複合系をソルーゲル法で試作し、SPR 吸収スペクトルを評価した。Maxwell-Garnett 理論計算により吸収スペクトルシミュレーションを行い、粒子パラメータと光学物性の因果関係を明らかにした。スペクトル解析から粒子パラメータが算出可能となり、粒子の設計、作製が可能になることを示した。金属ナノ粒子による光学的挙動を利用した、光機能性材料の幾つかの応用例を示した。

参考文献

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

Cu₂ZnSnS₄ 薄膜発光スペクトルの組成比依存 Composition dependence of photoluminescence from Cu₂ZnSnS₄ thin films

1.長岡技術科学大学電気系 2. 長岡工業高等専門学校
3. 独立行政法人科学技術振興機構 CREST
進士智一¹, 田中久仁彦¹, 中村竜太¹, 打木久雄¹, 神保和夫², 鷲尾司^{2,3}, 片桐裕則^{2,3}

Tomokazu Shinji¹, Kunihiko Tanaka¹, Ryota Nakamura¹, Hisao Uchiki¹, Kazuo Jimbo²,
Tsukasa Washio^{2,3}, Hironori Katagiri^{2,3}

1. Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

2. Nagaoka National College of Technology

3. JST-CREST

Abstract Defects in Cu₂ZnSnS₄ thin films that have different composition in the range of Cu-poor and Zn-rich are discussed in terms of optical properties using photoluminescence (PL). The origin of the observed PL spectrum was assumed overlapping of two DAP recombination luminescence regarding [Cu_{Zn}⁻ + Zn_{Cu}⁺] and [V_{Cu}⁻ + Zn_{Cu}⁺].

1. はじめに

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

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

2. 実験方法

CZTS 薄膜は、CZTS ターゲットを用いたスパッタ-硫化法により、SLG 基板上に作製した。組成は 3 種類とし、XRF により評価した。本手法は、 $\eta = 6\%$ 程度が期待できる作製方法である⁵⁾。PL 観測の前に、バンドギャップの温度変化を確認するため、透過率の温度依存性を観測した。光源には白熱電球を用いた。サンプルをクライオスタットに取り付けサンプル温度を 300~14 K まで変化させ観測した。PL 観測において、励起光源には CW Nd³⁺:YVO₄ レーザの第二高調波 (532 nm, 1000 mW/cm²) を用

い、サンプル温度を同様に 300~14 K まで変化させ、発光の温度依存性を確認した。

3. 結果及び考察

作製したサンプルの組成比を Table I に示す。いずれのサンプルも Cu-poor, Zn-rich であるが、その割合が異なっている。Cu/Sn は大差がなく、S/Metal は同じ値であった。

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

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

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

Fig. 1 に各温度における各サンプルの PL 測定の結果を示し、Fig. 2 に温度の逆数に対する PL 強度及びピークエネルギーを示す。全てのサンプル、測定した全ての温度でブロードな発光が得られた。発光は比較的高温でも観測されていること、スペクトル幅が広いことや、ここでは示していないが、励起光強度の増大に伴ってスペクトルが高エネルギーシフトしたことから、DAP 再結合発光であることがわかった。

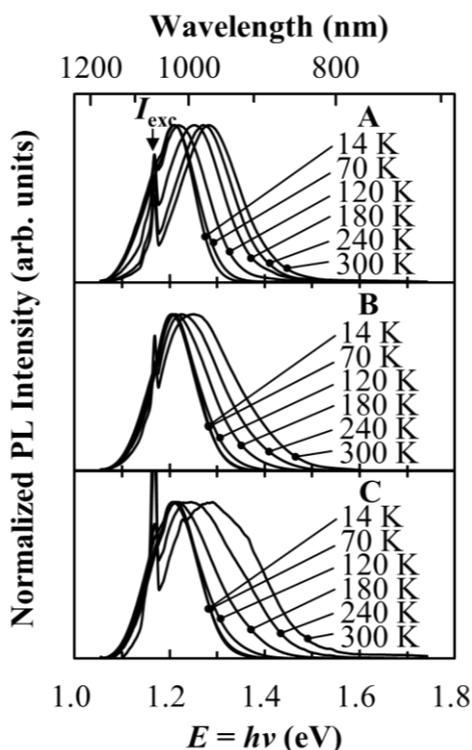


Fig. 1. PL spectra dependence sample temperature.

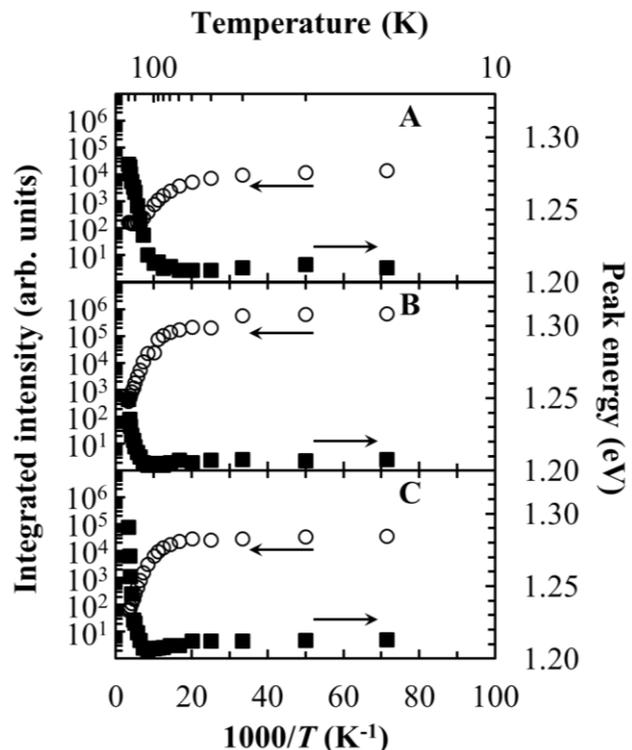


Fig. 2. PL intensity and peak energy vs. $1000/T$.

全てのサンプルで温度上昇に伴って発光強度が減少し、スペクトルが高エネルギー側に 50 meV 以上大きくシフトした。これは同様の温度範囲における E_{gopt} の変化量を大きく上回っていることから、バンドギャップの変化によるものでないことがわかる。sample A では全体的にスペクトルがシフトしているのに対し、sample B, C では高エネルギー側に裾を引く形状となっていくことから、温度特性に組成依存性があることがわかる。

温度上昇に伴うスペクトルの高エネルギー側へのシフトは、非対称なスペクトル形状からも二つもしくは複数ピークが内在しており、温度変化によってそれらの大小関係が変化していた可能性が高い。Chen 等によれば、CZTS は化学量論組成から外れると容易に次に挙げるようないくつかの欠陥準位を形成する ($[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$, $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$, $[\text{Zn}_{\text{Sn}}^{2-} + 2\text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$)⁶⁾。得られたスペクトルと報告されている第一原理計算の結果を考慮し、スペクトルは以下の 2 つのガウシアンを重ね合わせたと仮定した。

$$S(E) = S_1(E) + S_2(E) \\ = I_1 \exp\left(-\frac{(E - E_{p1})}{\Gamma_1^2}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{(E - E_{p2})}{\Gamma_2^2}\right) \quad (1)$$

ここで I_i はスペクトル強度、 Γ_i は発光スペクトルの幅、 E_{pi} は発光エネルギーであり、 $E_{p1}=1.21$ eV, $E_{p2}=1.30$ eV 固定とした。これらはそれぞれ $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$, $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ 間のエネルギー差に近い値である。(1)式を用いて各温度における PL スペクトルのフィッティングを行った。フィッティングの例を Fig. 3 に示す。sample B, C に関しては全ての範囲で精度の高いフィッティングが行えたが、sample A に関しては今回使用したモデルでは整合性が悪く、他の発光起源を有している可能性が高い。従って、発光に起因する欠陥準位の存在が組成に依存しているといえる。

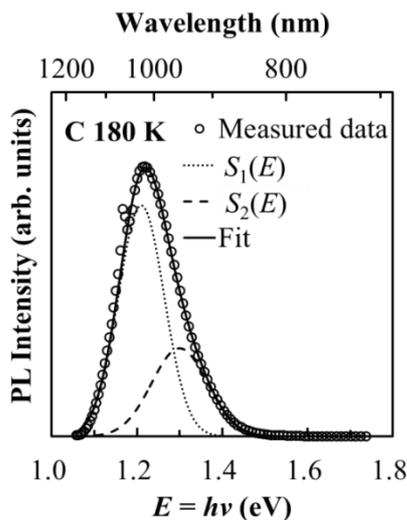


Fig. 3. A representative example of the fit of PL spectrum for the sample C at 180 K. Dashed lines are fit results of $S_1(E)$ and $S_2(E)$, and solid line is sum of the $S_1(E)$ and $S_2(E)$.

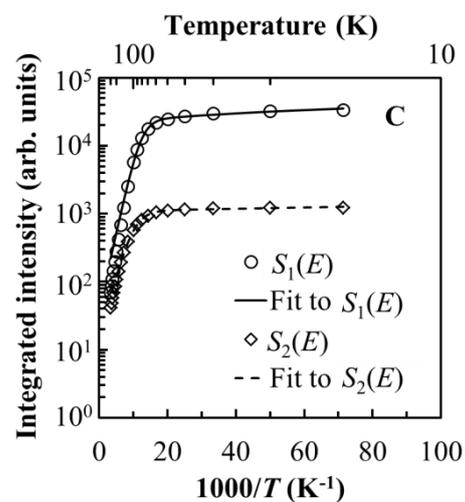


Fig. 4. Integrated intensity of the $S_1(E)$, $S_2(E)$ and fit using Eq.(2) vs. $1000/T$ (Arrhenius plot) for the sample C.

また、温度に対する DAP 再結合発光強度 $I(T)$ は以下のように表すことができる⁷⁾。

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \alpha T^{3/2} + \beta T^{3/2} \exp(-E_{D/A} / kT)} \quad (2)$$

ここで α と β は DAP 再結合率のパラメータであり、それぞれ電子/正孔 DAP 放射再結合、キャリアの熱イオン化率を表している。 T は温度で、 $E_{D/A}$ は活性化エネルギーである。Fig. 4 のように sample B, C において分離したスペクトルのアレニウスプロットを行い、(2)式を用いてフィッティングを行った結果、 $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$, $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ の活性化エネルギーをそれぞれ 38.7 ± 2.5 , 23.3 ± 0.1 meV 程度と算出した。

4. 結論

CZTS 内の欠陥準位の組成依存性を明らかにするため、組成の異なる CZTS 薄膜を作製し、光学測定を行った。光学バンドギャップ E_{gopt} の変化量は 14-300 K の範囲でいずれのサンプルも 7 meV 程度であった。PL スペクトルの温度依存性は組成によって異なった振る舞いを見せ、温度上昇に伴い高エネルギーシフトをするという異質なものであった。スペクトルは 1.21 eV 付近にピークを有する $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ 起源の DAP 再結合発光と、1.30 eV 付近にピークを持つ $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ 起源の DAP 再結合発光の二つの重なり合いからなっていると仮定し、フィッティングを行った結果、それぞれの活性化エネルギーを 38.7 ± 2.5 , 23.3 ± 0.1 meV 程度と算出した。しかし、今回考察したモデルでは整合性のよくないサンプルもあり、組成によっては発光起源の異なる他のモデルを考える必要があるだろう。

作製したサンプルはいずれも Cu-poor, Zn-rich の組成で、いずれも深い欠陥準位を有していた。今後はその他の組成領域のサンプルを測定し、欠陥準位や起因、またその生成防止などの更なる詳細な調査が必要である。

References

- 1) K. Ito and T. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, 2094 (1988).
- 2) B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey and S. Guha, Prog. Photovolt: Res. Appl., DOI: 10.1002/pip.1174 (2011).
- 3) J.T. Heath, J.D. Cohen, W.N. Shafarman, D.X. Liao and A.A. Rockett, Appl. Phys. Lett. **80**, 4540 (2002).
- 4) H. Katagiri, K. Jimbo, M. Tahara, H. Araki and K. Oishi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1165**, M04-01 (2009).
- 5) H. Katagiri, The 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference 4B-3I-03 (2011).
- 6) S. Chen, J.H. Yang, X.G. Gong, A. Walsh and S.H. Wei, Phys. Rev. B **81**, 245204 (2010).
- 7) J. Krustok, H. Collan, and K. Hjelt, J. Appl. Phys. **81**, 1442 (1997).

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

龍谷大理工 〇前田 毅、中村哲士、和田隆博

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

CZTS 系薄膜太陽電池の作製と評価

Fabrication and characterization of CZTS-based thin film solar cells

長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科, 科学技術振興機構 CREST

片桐 裕則

Hironori Katagiri

Department of Electrical & Electronics Systems Engineering

Nagaoka National College of Technology

JST-CREST

Abstract In 1996, we reported a new type of thin film solar cells having the structure of SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al and achieved the conversion efficiency of 0.66% for the first time. Recently, using CZTS compound target, we achieved over 6.4% efficiency with CZTS films prepared by the single sputtering followed by sulfurization. In this article, the development of CZTS-based thin film solar cells will be reviewed.

1 はじめに

資源小国・エネルギー消費大国である我が国にとって、希少元素を含まず汎用原料だけで構成できる太陽電池、すなわち、将来における持続的な生産可能性を視野に入れた太陽電池の研究開発には大きな意義がある。ここでは、光吸収層に希少元素を含有しない、脱希少金属を目指した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (以下 CZTS) 系薄膜太陽電池のこれまでの研究開発成果を紹介する。CZTS は I₂-II-IV-VI₄ の 4 元化合物半導体で、3 元系カルコパイライト CuInSe_2 (以下 CIS) の Se を S で置換し、希少元素の In を Zn と Sn で半分ずつ置換した材料である[1]。CZTS の各構成元素は地殻中に豊富に存在し(Cu:50 ppm, Zn:75 ppm, Sn:2.2 ppm, S:260 ppm)、毒性が低い特徴を持っている。一方、CIS 中の In および Se の地殻中の含有量は 0.05ppm 以下である[2]。

筆者らは、1995 年に本材料の研究開発に着手し、翌年に 0.66% の CZTS 系太陽電池では世界初となる変換効率を報告した[3]。これまで、作製方法の改善と CZTS 薄膜の高品質化を通して変換効率の向上に努めてきた。また、広範囲の組成比を持つセルを作製し、変換効率マップを作成している。Fig. 1 に、CZTS 系薄膜太陽電池の変換効率の推移を示す。2007 年以降、他研究機関での報告が増加していることがわかる。2011 年には、IBM が小面積 CZTSSe セルで 10.1% [4]、CZTS セルで 8.4% [5] を、またソーラーフロンティアは第 21 回太陽光発電国際会議(PVSEC-21)の口頭発表において、

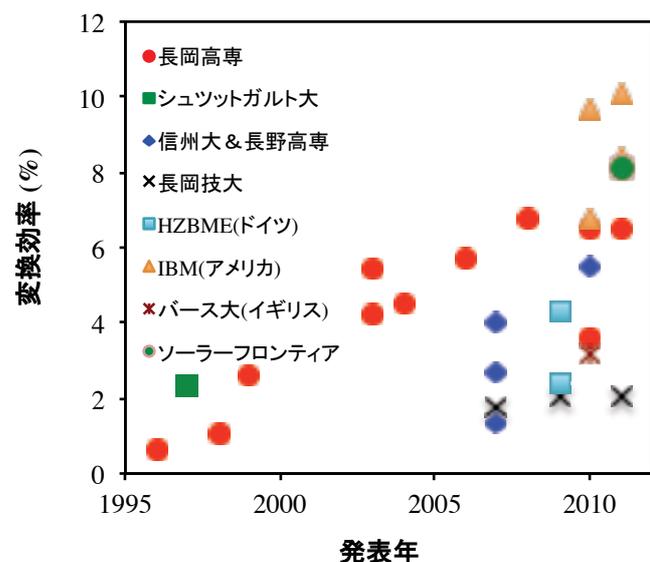


Fig. 1 Chronology of CZTS-based thin film solar cells.

5cm 角のミニモジュールで 8.1%の変換効率を報告している。ここでは、筆者らが採用してきた硫化法による開発の現況と課題を紹介する。

2 CZTS 薄膜太陽電池の作製

筆者らは、SLG/Mo/CZTS/CdS/AZOAl 構造の CZTS 薄膜太陽電池を作製している。基板にはソーダライムガラス(SLG)を用い、裏面電極 Mo を約 $1\mu\text{m}$ の厚みでスパッタコートしている。CZTS 薄膜を硫化法で作製した後、バッファ層 CdS を溶液成長法(CBD 法)で、窓層 ZnO:Al を rf スパッタ法で、くし形集電極 Al を真空蒸着法で積層して太陽電池を構成している。構造的には、CIS 太陽電池の光吸収層 CIS を CZTS に置き換えたものである。筆者らは、真空製膜装置によるプリカーサの作製とプリカーサの硫化という 2 段階作製法で CZTS 薄膜を作製して来た。プリカーサとは、金属組成比は CZTS 化学量論比に近いものの、硫黄含有量が少ない状態の前駆体を意味している。Table1 に、1995 年の研究開始時より 2008 年までの本研究室における作製プロセスの変遷と、それに伴った太陽電池特性の一覧を示す。

Table 1 Fabrication process and corresponding photovoltaic properties.

	プロセス 1	プロセス 2	プロセス 3	プロセス 4	プロセス 5	プロセス 6	プロセス 7	
作製手法	EB蒸着-積層膜	EB蒸着-積層膜	EB蒸着-積層膜	EB蒸着-積層膜	EB蒸着-積層膜	EB蒸着-5周期積層膜	同時スパッタ-混合膜	
プリカーサ成膜	プリカーサ	Zn/Sn/Cu	ZnS/Sn/Cu	ZnS/Sn(SnS ₂)/Cu	ZnS/Sn/Cu	ZnS/Cu/Sn	5*(ZnS/SnS ₂ /Cu)	Cu-ZnS-SnS
基板温度	150	150	200→400	150	150	200→400	非加熱	
硫化システム	バイレックス管	石英管	石英管	SUSチャンバー	SUSチャンバー	SUSチャンバー	SUSチャンバー	
雰囲気	H ₂ S(5 vol%) 窒素バランス	H ₂ S(5 vol%) 窒素バランス	H ₂ S(5 vol%) 窒素バランス	H ₂ S(5 vol%) 窒素バランス	H ₂ S(5 vol%) 窒素バランス	H ₂ S(5 vol%) 窒素バランス	H ₂ S(20 vol%) 窒素バランス	
硫化処理	処理温度/時間	500°C/1, 3h	530°C/1+6h	550°C/1, 3h	550°C/3h	520°C/3h	540°C/1h	580°C/3h
	昇温降温過程	20°C/min (to 300°C) 2°C/min (to 300°C)	10°C/min (to 200°C) 2°C/min (to 300°C)	10°C/min (to 200°C) 2°C/min (to 300°C)	10°C/min (to 200°C) 2°C/min (to 300°C)	5°C/min (to 520°C) Natural Cooling	10°C/min (to 540°C) Natural Cooling	5°C/min (to 580°C) 5°C/min (to 200°C)
組成比	測定手法	EPMA	EPMA	EPMA	EPMA	EDS	EDS	ICP
	Cu/(Zn+Sn)	0.96	0.99	0.936	0.96	0.85	0.73	0.87
	Zn/Sn	0.916	1.01	1.02	1.08	1.03	1.7	1.15
セル特性	Voc (mV)	400	372	522	530, 659, 582	629	644	662
	Jsc (mA/cm ²)	6	8.36	14.1	14.8, 10.3, 15.5	12.5	9.23	15.7
	曲線因子	0.277	0.347	0.355	0.46, 0.63, 0.60	0.58	0.66	0.55
	セル面積 (cm ²)	0.187	0.105	0.128	0.16, 0.11, 0.11	0.113	0.113	0.155
	変換効率 (%)	0.66	1.08	2.62	3.46, 4.25, 5.45	4.53	3.93	5.74
備考	CZTS最初の電池	プリカーサ1層目 Zn→ZnSへ変更	Mo, AZO等 積層膜の改善	硫化剤,Cd源の変 Na ₂ S併用で5.45%	積層順変更による モホロジー改善	多周期プリカーサ Cu-poor, Zn-rich	純水リソスの併用で 6.77%	

3 変換効率マップ

2004 年以降の研究を通して、変換効率向上のためには Cu-poor, Zn-rich 組成が望ましいことが明らかになってきた。高効率を実現するための組成比範囲を明らかにするために、Cu/(Zn+Sn)比で 0.75-1.25、Zn/Sn 比で 0.80-1.35 という広い範囲の組成比を持つ CZTS 光吸収層を用いたセルを作製した。このシリーズでは、アニール室付き 3 源同時蒸着装置を用いた。その結果、高効率セルは Cu-poor, Zn-rich の範囲内であっても比較的狭い領域内に存在することが明らかとなった。CZTS 薄膜の作製手法は前節で述べた手法とほぼ同一であるが、Sn 源として SnS の代わりに Sn を用いた。さらに、硫化水素濃度は機器のダメージを押さえるために 5%の濃度に変更した。薄膜の化学組成は、蛍光 X 線装置(XRF)により測定した。XRF は非破壊検査であるため、予め組成比を把握した CZTS 光吸収層を用いて太陽電池を構成することができる。Fig. 2 は、組成比に対応した変換効率の分布

を示している。高効率セルを得るために、各組成比は狭い領域内に限られていることが分かる。このグラフより、望ましい組成比として、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ は約0.85、 Zn/Sn は1.1–1.3、 Cu/Sn は1.8–2.0であることが分かる。我々は、これを組成比における活性領域もしくは活性組成比と呼んでいる。そこで、このような活性組成比を提供する CZTS 化合物ターゲットを準備することができれば、単純なシングルスパッタで CZTS 薄膜を作製できる可能性が生じる。この簡便な作製手法は、コスト削減の観点から大きな利点となることが期待できる。

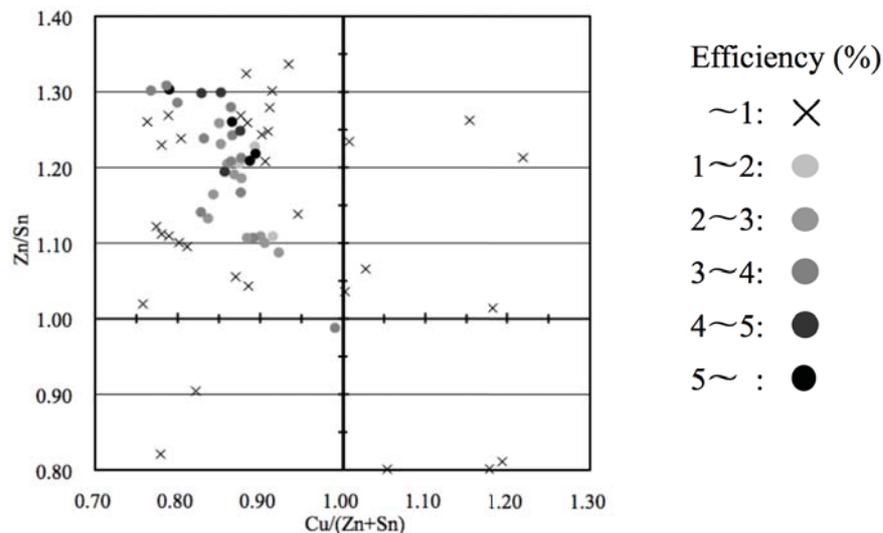


Fig. 2 Distribution of the conversion efficiency on the composition map.

4 化合物ターゲットを用いた CZTS 光吸収層の作製

化学量論組成の CZTS 化合物ターゲットを用いて、RF スパッタ法で薄膜を作製した。SEM 観察では、平坦な表面と緻密な柱状構造であることが明らかとなった。XRD 測定では、この薄膜は強い 112 配向性を示した。しかし、光学的測定からは約 1.2eV と通常の CZTS 薄膜の約 1.5eV より小さな光学的バンドギャップを示し、セル化を試みたものの発電特性を得るにはいたらなかった。これらのことより、基板非加熱による単純なスパッタ法では、光吸収層として満足できる CZTS 薄膜は作製できないことが明らかとなった。一般に、化合物ターゲットを用いてスパッタ法で作製した薄膜組成のターゲット組成からのずれは、ターゲット密度及びスパッタ条件に依存する。硫化後の薄膜で活性組成を持つ必要があることから、我々はターゲット組成を調整する必要性が生じた。

再調整済みの組成を持つ 3 インチの CZTS 化合物ターゲットを用い、40W の RF 電力で 4 時間のスパッタを行った。硫化条件は、昇温レート 5°C/分、500°C 3 時間保持、下降レート 5°C/分である。XRF で確認した組成比は $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.798$, $\text{Cu}/\text{Sn}=1.68$, $\text{Zn}/\text{Sn}=1.10$, $\text{S}/\text{Metal}=1.08$ であった。Fig. 3 は、シングルスパッタ・硫化法で得られたセルの電流-電圧特性と SLG/Mo/CZTS の断面 SEM 像である。SEM 像より平坦な表面が確認できるものの、膜中には小さな空隙の存在も認められる。この光吸収層を用いて、6.48% の変換効率と 682mV の開放電圧を得る事に成功した。

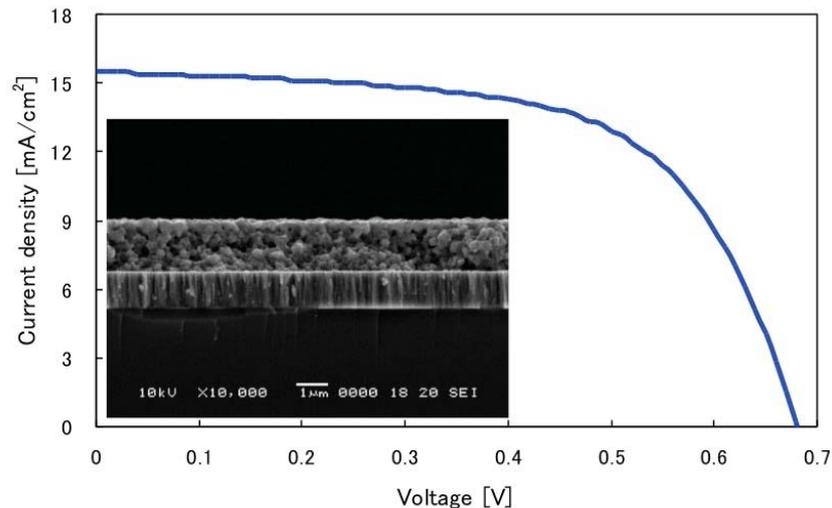


Fig. 3 J-V properties and SEM image of SLG/Mo/CZTS structure prepared by single sputtering followed by sulfurization.

5 まとめ

本稿では、硫化法による CZTS 薄膜の作製法と CZTS 薄膜太陽電池への応用を紹介した。1996 年当時 0.66% であった変換効率を、2008 年に 6.77% まで向上させる事ができた [6]。硫化法による CZTS 薄膜で高効率太陽電池を得るためには、Cu-poor, Zn-rich 組成の中でもかなり狭い領域で組成制御しなければならない。組成調整を行った CZTS 化合物ターゲットを用い、簡便なシングルスパッタ・硫化法で 6.48% を記録した。

これまでの研究期間でプロセスや組成測定手法などに多くの変更を加えてきた。そのため、Table 1 に示すように、データの一貫性に欠ける部分も存在する。特に、組成比に対する開放電圧の変化には傾向が見られない。しかし、開放電圧を増大させる要素には光吸収層のバンドギャップの拡大と、pn 接合における逆方向飽和電流密度の減少とが含まれている。また、最近では光吸収層と界面層とのコンダクション・バンド・オフセットを重要視する声も挙がっている。CZTS は 1.5eV 程度と単接合太陽電池の光吸収層としては理想的な値に近いことから、より良好な pn 接合界面を構成するための材料開発並びに成膜技術の開発に注力して行く必要がある。

参考文献

- 1) K. Ito and T. Nakazawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) pp.2094-2097.
- 2) J. Emsley: "The Elements" (Oxford Univ. Press, Oxford, 1998) 3rd ed., p. 289.
- 3) H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota: in: Tech. Dig. 9th Int. PVSEC, Miyazaki, pp.745-746, 1996.
- 4) D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov and D. B. Mitzi : *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20** (2012) 6–11.
- 5) B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey and S. Guha : *Progress in Photovoltaics* **2** (2011) 1174.
- 6) H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito and T. Motohiro: *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 041201.

Cu₂ZnSn(S,Se)₄ ナノ粒子を用いた塗布型太陽電池の開発

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

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

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

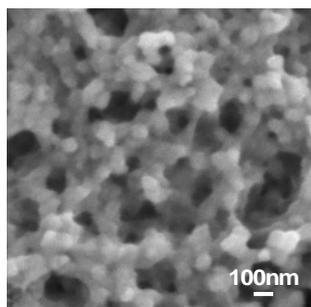


Fig.1. SEM image of CZTS nanoparticles.

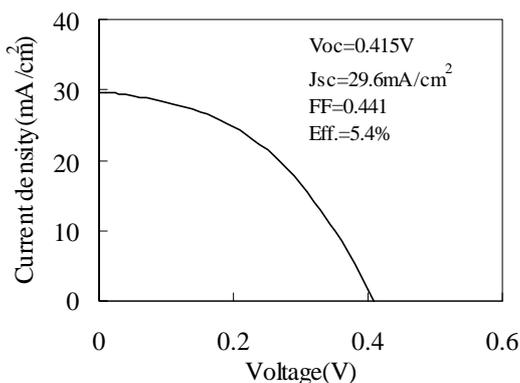


Fig.2. I-V characteristics of CZTS solar cell.

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

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

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

非真空プロセスによる CZTS 系太陽電池の作製

大阪大学太陽エネルギー化学研究センター

池田 茂

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

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

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

文献

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

化合物太陽電池の宇宙応用 —現状と展望—

宇宙航空研究開発機構 今泉 充

1. 宇宙用太陽電池

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

2. 現状の技術

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

3. 新規太陽電池の開発状況

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

4. 今後の展望

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

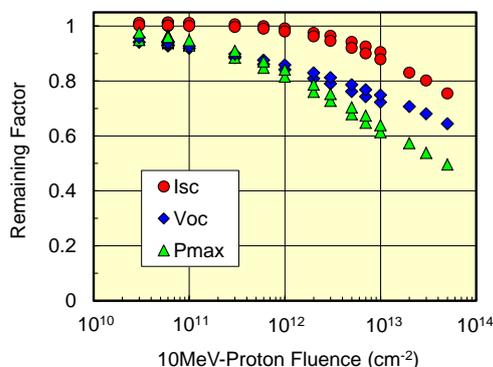


Fig. 1 Typical degradation trend of InGaP/GaAs/Ge triple-junction solar cells. In this case 10MeV protons were irradiated to the cell.

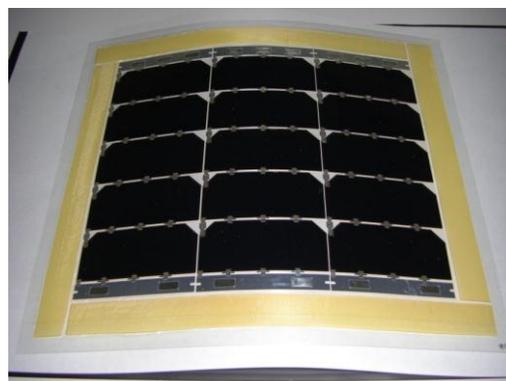


Fig. 2 A photograph of “Space Solar Sheet” developed by SHARP. InGaP/GaAs dual-junction thin film solar cells are utilized in the sheet.

CdTe 太陽電池におけるカーボン電極を用いない
CdTe 層への Cu ドーピング法の検討
Cu doping of CdTe layer in polycrystalline CdTe thin-film solar cells
without using Cu-doped carbon electrode

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

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

Abstract Cu doping of CdTe layer in CdTe solar cells without using Cu-doped carbon electrode was investigated. Cell performance was drastically improved by heat treatment after coating of Cu-doped diethylene glycol monobutyl ether (DEGBE) as compared with the cell without Cu doping. Capacitance-voltage (C-V) characteristics revealed that acceptor concentration increased with increasing the Cu concentration in DEGBE. These results suggest that Cu atoms are probably incorporated into CdTe layer as acceptors by the novel Cu-doping method.

1. はじめに

CdTe 太陽電池は、CdTe 光吸収層が約 1.5 eV と太陽電池として最適な禁制帯幅を有しており、簡単なプロセスで高速に作製できることから、低コストで高効率な薄膜太陽電池として有望である。従来の CdTe 太陽電池では一般的に、裏面電極に Cu を添加したカーボン電極を用い、これを熱処理することで、CdTe 層へ Cu 拡散を行っていた¹⁻⁴⁾。CdTe 層への Cu ドーピングは CdTe 太陽電池の特性に大きな影響を及ぼすことが明らかになっている¹⁻⁴⁾。しかし、CdTe 太陽電池を多接合型太陽電池に応用するために透明裏面電極を用いる場合や、サブストレート型 CdTe 太陽電池の場合には、このカーボン裏面電極を用いた CdTe 層への Cu 拡散を行うことができない。本研究では、Cu 添加カーボン裏面電極を用いない新たな Cu ドーピング法の検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

作製した CdTe 太陽電池は glass/ITO/n-CdS/ p-CdTe/カーボン電極という構造を有している。CdS 窓層上に近接昇華法 (Close-Spaced Sublimation (CSS 法)) により CdTe 光吸収層の製膜を行った。基板温度は 595°C、ソース温度は 610°C とした。1 Torr 程度のアルゴン雰囲気中で、基板とソースを 2 mm と近接させて製膜を行った。CdTe 層の厚さは約 8 μm である。CdTe 薄膜を製膜後、CdTe 層の高品質化のために CdCl₂ 処理を行った。CdCl₂ 溶液をスピナーを用いて塗布した後に、415°C で 15 分間熱処理を行った。

従来の CdTe 太陽電池では、CdCl₂ 処理後に Cu ドープしたカーボン電極をスクリーン印刷により形成し、Cu を CdTe 層に拡散させるために熱処理を行っていた。今回、Cu ドープカーボン電極からの拡散に替わる CdTe 層への Cu 添加方法として、Cu を添加したジエチレングリコールモノブチルエーテル(DEGBE : C₈H₁₈O₃) を CdCl₂ 処理後の CdTe 層へ適量塗布し、熱処理を行った。DEGBE は電極形成用のカーボンペーストの希釈剤である。DEGBE 中の Cu 原料の濃度は 25 ~ 200 ppm の範囲で変化させ、Cu

拡散のための熱処理条件は従来の Cu ドープカーボン電極形成後の熱処理と同条件 (325°C、15 分) とした。さらに、従来の Cu ドープカーボン電極を有する CdTe 太陽電池との比較を行うために、Cu を添加していないカーボン裏面電極および Ag 電極を形成して CdTe 太陽電池を作製した。

CdTe 層のフォトルミネッセンス (PL) スペクトルを波長 405 nm の半導体レーザを励起光源とし、マルチチャンネル分光器 (浜松ホトニクス製 PMA-11) を用いて、約 6 K で測定した。

CdTe 層のアクセプタ密度 (N_A-N_D) を C-V 法により測定した。C-V 測定にはセル構造の n-CdS/p-CdTe 接合を用いて室温で測定した。CdS 層のキャリア密度が十分に大きく ($n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)、空乏層は CdTe 側のみ広がると仮定してアクセプタ密度分布を求めた。周波数 10 kHz として、DC バイアス電圧を 0 ~ -1 V の範囲で変化させて測定した。

3. 結果および考察

図 1 に Cu ドープ DEGBE (Cu 濃度: 50 ppm) による Cu ドーピングを用いて作製した太陽電池の I - V 特性を示す。この図には、従来の Cu ドープカーボン電極を有する CdTe 太陽電池および Cu ドープを行っていない CdTe 太陽電池の I - V 特性も併せて示した。Cu を添加していない場合と従来の方法により Cu ドープした場合を比較すると、短絡電流密度 J_{sc} および開放電圧 V_{oc} が大幅に改善している。また、Cu ドープ DEGBE を用いた場合にも、Cu を添加していない場合と比較すると短絡電流密度 J_{sc} および開放電圧 V_{oc} が大幅に改善している。この結果は Cu ドープ DEGBE を塗布して熱処理を施すことにより Cu が CdTe 層にドーピングされたためと考えられる。しかし、Cu ドープ DEGBE を用いた場合の I - V カーブの形状より、

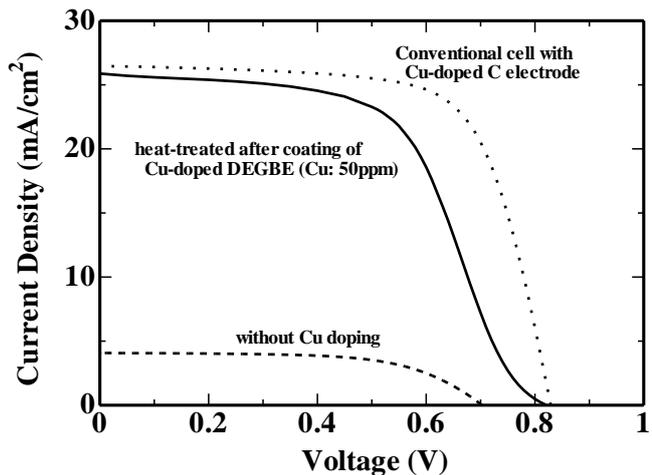


図 1. Cu ドープ DEGBE による Cu ドーピングを用いて作製した太陽電池の I - V 特性

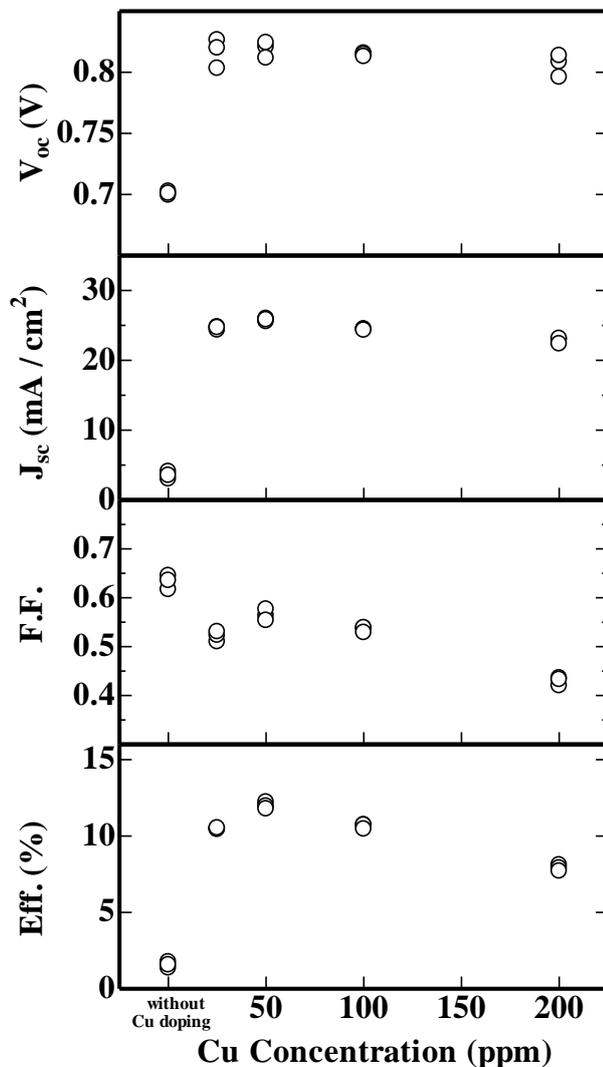


図 2. 太陽電池特性の DEGBE 中の Cu 濃度依存性

オーミック接触が取れていないことがわかる。これは裏面電極に Cu を添加していないカーボン電極をスクリーン印刷し、大気中で乾燥 (120°C、60 分) したのみであることによりオーミック接触が取れていないためと考えられる。

図 2 に太陽電池特性の DEGBE 中の Cu 濃度依存性を示す。この図からも、Cu ドープ DEGBE 塗布後の熱処理により、太陽電池特性が改善しており、この手法により Cu が CdTe 層中に拡散したことが示唆される。また、DEGBE 中の Cu 濃度が 100 ppm 以上になると変換効率が低下した。このことから、Cu を過度に添加すると太陽電池特性が低下することがわかった。また、Cu 濃度が 50 ppm 程度が最適であることがわかった。

Cu ドープ DEGBE による Cu ドーピング法の効果を明らかにするために、Cu ドープ DEGBE を塗布し熱処理を行った CdTe 層のフォトルミネッセンス (PL) 測定を行った。図 3 に PL スペクトルの DEGBE 中の Cu 濃度依存性を示す。比較のために、(a) Cu ドープのための熱処理を行っていない試料および (b) Cu ドープ DEGBE を塗布せずに熱処理を行った試料の PL スペクトルも併せて示した。すなわち、(a), (b) の試料は Cu ドーピングを行っていない CdTe 膜である。Cu ドープ DEGBE による Cu ドーピングを試みた CdTe 層の PL スペクトルは、Cu ドーピングを行わなかったものと比べ、1.47 eV 発光帯 (~840 nm) の強度が減少し、1.42 eV 発光帯 (~870 nm) のが支配的となった。1.47 eV 発光帯は転位や空孔などの欠陥に関連しているとの報告がなされている⁵⁾。1.42 eV 発光帯は Cd 空孔と Cl の複合欠陥に起因した発光^{4,6)}あるいは Cu_{Cd} アクセプタと Cl_{Te} ドナによるドナ-アクセプタペア (DAP) 発光との報告がなされている⁷⁾。1.47 eV 発光帯の発光強度の低下はおそらく Cu ドーピングによる欠陥密度の低減によると考えられる。Cu ドーピングにより太陽電池特性が改善したのは欠陥密度が低減したためと考えられる。さらに、Cu 濃度が 100 ppm 以上では PL 発光強度が低下している。このことより、Cu を高濃度にドーピングすると CdTe 層の品質が低下し、その結果太陽電池特性が低下したと考えられる。

図 4 に C-V 法により測定した CdTe 層におけるアクセプタ密度分布の DEGBE 中の

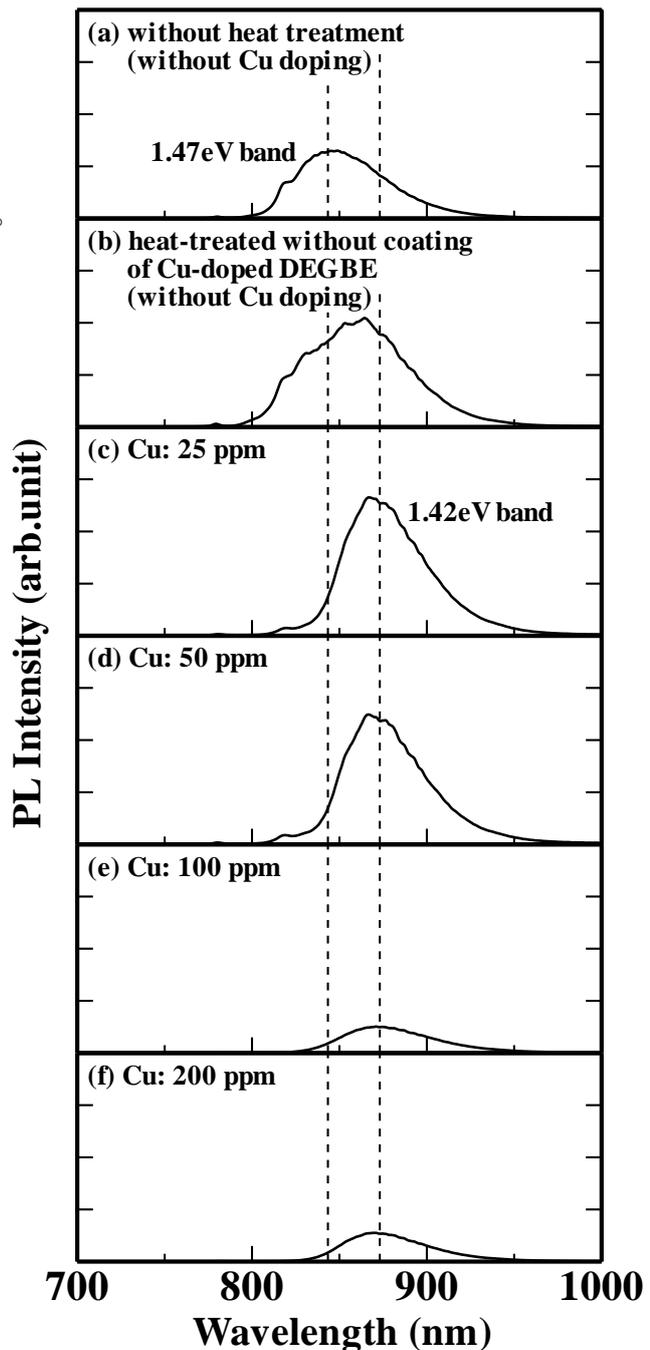


図 3. PL スペクトルの DEGBE 中の Cu 濃度依存性

Cu 濃度依存性を示す。この図によると、アクセプタ密度は CdS/CdTe 界面から裏面電極に向かって増加している。さらに、DEGBE 中の Cu 濃度が増加すると、アクセプタ密度が増加している。この結果は、Cu ドープ DEGBE を塗布して熱処理を施すことにより Cu が CdTe 層にアクセプタとしてドーピングされていることを示していると考えられる。

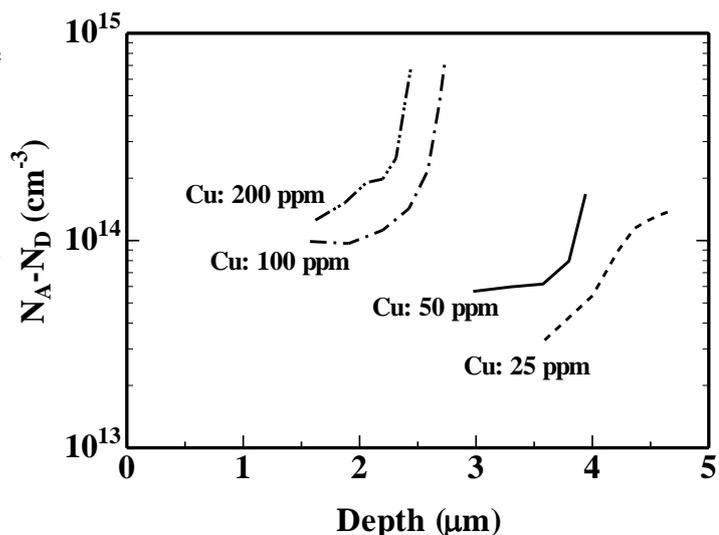


図4. CdTe 層におけるアクセプタ密度分布の DEGBE 中の Cu 濃度依存性
低倍率集光型薄膜フルスペクトル太陽電池の研究開発（裏面透明電極作製技術）（再委託：東京工業大学）」、2011～2012 年度）の委託を受けて実施した。

謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) (「新エネルギー技術研究開発 革新的太陽光発電技術研究開発 (革新型太陽電池国際研究拠点整備事業) 低倍率集光型薄膜フルスペクトル太陽電池の研究開発 (裏面透明電極作製技術) (再委託：東京工業大学)」、2011～2012 年度) の委託を受けて実施した。

参考文献

- 1) X. Wu, Solar Energy **77**, 803 (2004).
- 2) T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Higuchi, T. Arita, S. Shibutani, T. Nishio, J. Nakajima, M. Tsuji, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Omura, H. Ohyama and M. Murozono, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 6304 (1997).
- 3) C. S. Ferekides, D. Marinskiy, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis and P. Selvaraj, D. L. Morel, Thin Solid Films **361-362**, 520 (2000).
- 4) T. Okamoto, Y. Matsuzaki, N. Amin, A. Yamada and M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 3894 (1998).
- 5) S. Seto, A. Tanaka, F. Takeda and K. Matsuura, J. Crystal Growth **138**, 346 (1994).
- 6) K. Ohba, T. Taguchi, C. Onodera, Y. Hiratake and A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1246 (1989).
- 7) J. Krustok, V. Valdna, K. Hjelt and H. Collan, J. Appl. Phys. **80**, 1757 (1996).

硫化法による SnS 薄膜成長と SnS 太陽電池の試作

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

東京理科大学 総合研究機構/理工学部

平松昂、久富一真、永易京、森賢志、平野卓三、清水翼、杉山睦

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

Research Institute for Science and Technology /

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

Abstract Tin monosulfide (SnS) has the potential to be used as a low-cost absorber material for applications in thin film photovoltaic solar cells. Sn precursors, deposited on soda-lime glass substrates using RF sputtering, were sulfurized by S vapor at 150~540°C. Single-phase-SnS thin films were obtained by sulfurization higher than 350°C. We fabricate SnS-related solar cells conversion efficiency of 1.4%.

1. はじめに

現在、太陽電池材料として Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)や Cu₂ZnSnS₄(CZTS)の実用化及び研究開発が進んでいる。これらは太陽電池に適した光吸収係数と禁制帯幅を持つが、CIGSは希少金属 In, Ga や有害元素 Se を含む。また CZTS は 4 元化合物であるため組成制御が困難である。一方、SnS は高い光吸収係数(>10⁴)と太陽電池に適した禁制帯幅 [1]を持ち、原料が地殻中に豊富に存在し、環境負荷が少なく、2 元化合物であるために組成制御が容易である。そのため、次世代太陽電池材料として期待されている。しかし、SnS 太陽電池における世界最高変換効率は 2.4%[2]に留まっている。その要因は SnS の諸物性に未解明な部分が多いということにある。そこで我々は、S 粉末を用いた低コストで工業的な硫化法[2]における SnS 薄膜の成長過程の調査、SnS 太陽電池のバンドアライメントの検討[3]、PL 測定等を用いた SnS 薄膜の欠陥の調査[4]と 3 つのコンセプトにおいて研究を行ってきた。今回は硫化法における SnS の成長過程の調査について報告する。

2. 実験方法

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

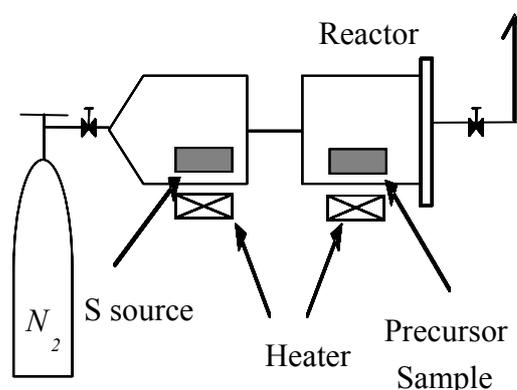


Fig.1 Schematic diagram of sulfurization equipment.

3. 実験結果及び考察

硫化温度に対するSnSの成長過程

Fig.2 に XRD パターンを基に作成した、S-rich 下における SnS 系薄膜の硫化温度に対する成長メカニズムを示す。低温成長では、緩やかな固相成長により SnS が成長する。高温成長になると異相である、SnS₂、Sn₂S₃ から S の脱離を介し、SnS が成長する。よって S-rich 下では、異相が混在してしまうという問題がある。

Fig.3 に硫化温度 350°C における S 流量に対する SnS 系薄膜の XRD パターンを示す。S 流量減少に伴う、異相の成長の抑制が確認できる。

また、Fig.4 に硫化温度 350°C における S 流量に対する SnS 系薄膜の表面 SEM 像を示す。S 流量の減少に伴う、表面平坦性の改善が見られた。以上より、S 供給量が、成長する SnS 系化合物に影響を与え、またその相の制御が可能であると考えられる。

4. 結論

SLG 基板上に RF マグネトロンスパッタ法を用いて堆積した Sn 薄膜をドライプロセスによる硫化法を用い、SnS 薄膜を成長

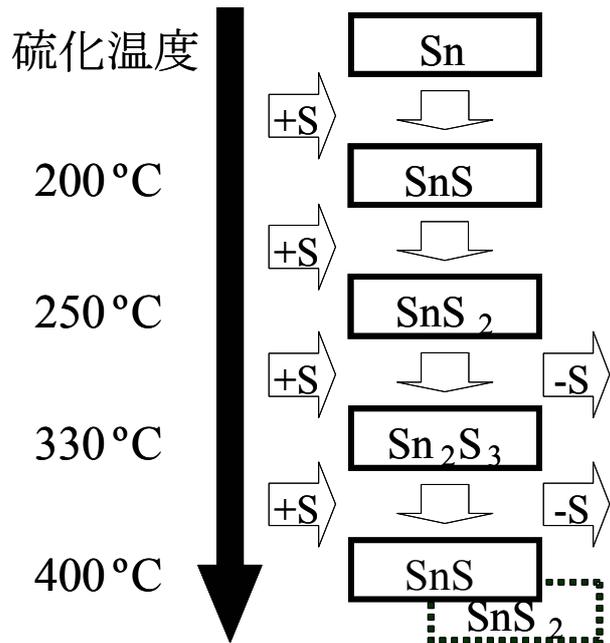


Fig.2 Schematic diagram of the reaction pathways of SnS as a function of sulfurization temperature.

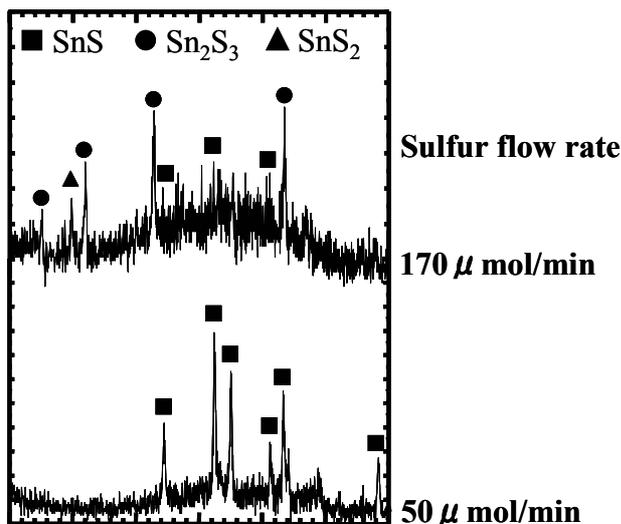
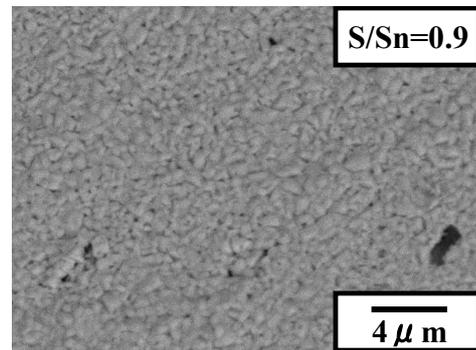
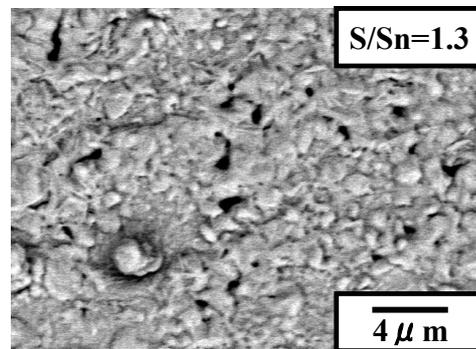


Fig.3 XRD patterns of sulfurized Sn precursors as a function of Sulfur flow rate.



(a) 50 μmol/min



(b) 170 μmol/min

Fig.4 SEM image of SnS-related thin films grown by sulfurization of Sn precursor at (a) 50 μmol and (b) 170 μmol and (b) 350°C.

した。SnS は,S-rich 下においては、SnS₂、Sn₂S₃ を介し、成長すると考えられる。また、S 流量制御により、成長する SnS 系化合物の相の制御が可能であると考えられる。

謝辞

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

参考文献

[1] J.Vidal, S.Lany, M.d'Avezac, A.Zunger, A.Zakutuyev, J.Francis and J.Tate, Appl. Phys. Lett. **100**, 032104 (2012).

[2] P. Sinsermsuksasui, K.Hartman, S.B.Kim, J.Heo, L.Sun, H.H.Prak, R.Chakraborty, T.Buonassisi and R.G.Gordon, Materials Research Society(MRS) 2012 Fall Meeting, Symposium E: Photovoltaic Technologies–Materials, Devices, and Systems, Boston, MA, USA, Nov.26-30 (2012) E19.54 (poster).

[3] M.Sugiyama, Y.Murata, T.Shimizu. K.Ramya, C.Venkataiah, T.Sato and K.T.R.Reddy, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 05FH03 (2011).

[4] T.Hiramatsu, T.Hirano and M.sugiyama, 2012 年(平成 24 年)秋季 第 73 回応用物理学会術講演会 於愛媛大学 13a-H8-17 2012-9-11~14.

ELによる CIGS 太陽電池の電子線照射効果の評価
Characterization of Electron Induced defects in Cu(In, Ga)Se₂ Thin-Film
Solar Cells using Electroluminescence

宇宙航空研究開発機構 研究開発本部 電源グループ

川北 史朗, 今泉 充, 舩分 宏昌

産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター

石塚 尚吾, 柴田 肇, 仁木 栄

大阪府立大学 放射線研究センター

奥田修一

Shirou Kawakita, Mitsuru Imaizumi and Hiromasa Kusawake
Space Power Systems Group, Japan Aerospace Exploration Agency

Shogo Ishizuka, Hajime Shibata and Shigeru Niki

Research Center for Photovoltaic Technologies

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Shuichi Okuda

Radiation Research Center, Osaka Prefecture University

Abstract CIGS solar cells have excellent radiation tolerance, however the origin of the radiation defects in the solar cell. Therefore, we investigated these defects in CIGS solar cells induced by low energy electrons, enabling the type of radiation defect in the solar cells to be selected. The electron-induced defects were characterized by electroluminescence (EL), which is a powerful tool to analyze radiation defects in semiconductors. After 250 keV electron irradiation of the CIGS cell, the cell illuminated uniformly compared to before the electron irradiation and the observed grains were unclear. In addition, the EL intensity rose with increasing electron fluence, meaning the change in EL efficiency may be attributable to the increased likelihood of non-irradiative recombination in intrinsic defects due to electron-induced defects. Since the phenomenon of light soaking is reported for CIGS solar cells, the 250 keV electron radiation effects for CIGS solar cells might be equivalent to the light soaking effect.

1. はじめに

CIGS 太陽電池は、薄膜系太陽電池の中で一番変換効率が高いこと、フレキシブル基板に形成することで軽量化かつ柔軟な構造が可能であること、宇宙環境における放射線耐性が高いことから、次世代の宇宙用太陽電池として大きく注目されている。特に、放射線耐性の高さは、地上での放射線照射試験だけでなく、実宇宙環境における実証実験においても証明されている[1]。

この CIGS 太陽電池の放射線による劣化は、CIGS 中に生成したドナーライクな In_{Cu} アンチサイト欠陥によるものであり、その回復はこの欠陥が拡散しやすい V_{Cu} 欠陥と結合することで電氣的に不活性化することが、そのメカニズムとして提案されている[2]。このメカニズムに対して実験的にもいくつかの報告があるが、CIGS 中に同時に形成される他の種類 (In だけでなく、Cu, Ga および Se) のはじき出し欠陥が与える影響の有無については確認されていない。

そこで、我々は CIGS 中に選択的に欠陥を生成することができる 1 MeV 以下の電子線照射試験装置を用いた照射試験による評価を行っている。これにより、CIGS 結晶中に特定の欠陥を生成することができ、その欠陥が CIGS 太陽電池の性能に及ぼす影響を測定することにより、性能を低下させる照射欠陥の起源の解明が可能となる。これまで、銅のみの欠陥を生成することができる 250keV の電子線の照射試験を行った。この結果、CIGS 太陽電池の電気性能を低下させるような放射線源での試験結果と異なり、光電流電圧特性の向上、キャリア濃度の増加が観測されている[3]。このことから、銅が関与する欠陥は、電気性能を低下させる照射欠陥ではないと推察される。ここでは、この欠陥の性質を明らかにするために行った EL (Electroluminescence) による評価結果について説明する。

2. 実験方法

電子線の照射試験はコッククロフト型の電子線加速器を用いて行った。この加速器の電子線のエネルギー範囲は 60keV から 500keV である。また、照射環境は真空であり、CIGS 太陽電池の熱アニールによる性能回復を防ぐため、液体窒素によりサンプルを冷却して試験を行った。温度環境は、電子線照射前後は 120K、電子線照射中は最大 150K であった。

ここで用いた太陽電池は、CIGS 層を 3 段階法にて作製した CIGS 太陽電池であり、その構造は $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}/\text{Mo}/\text{SLG}$ 、 $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ は 0.4 であった。

CIGS 太陽電池の性能評価は、先に述べた熱アニールによる影響を防ぐため、照射直後にその場にて、サンプルからの EL 光を測定する InGaAs 赤外カメラによるイメージング、および小型分光器によるスペクトルの測定を行った。

3. 結果および考察

電子線照射前の CIGS 太陽電池の EL 像を図 1 に示す。室温（左図）では太陽電池全体の発光となるが、低温環境下にすることで粒状の様子が観測された。この模様について、微小領域での評価が必要になるが、おそらく CIGS の結晶粒界ではないかと考えられる。次に、電子線を照射した CIGS 太陽電池の EL 像を図 2 に示す。

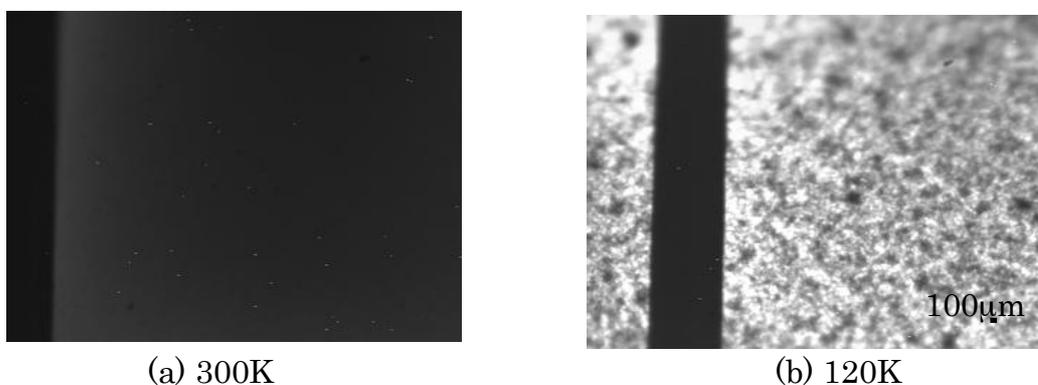


図 1 電子線未照射 CIGS 太陽電池

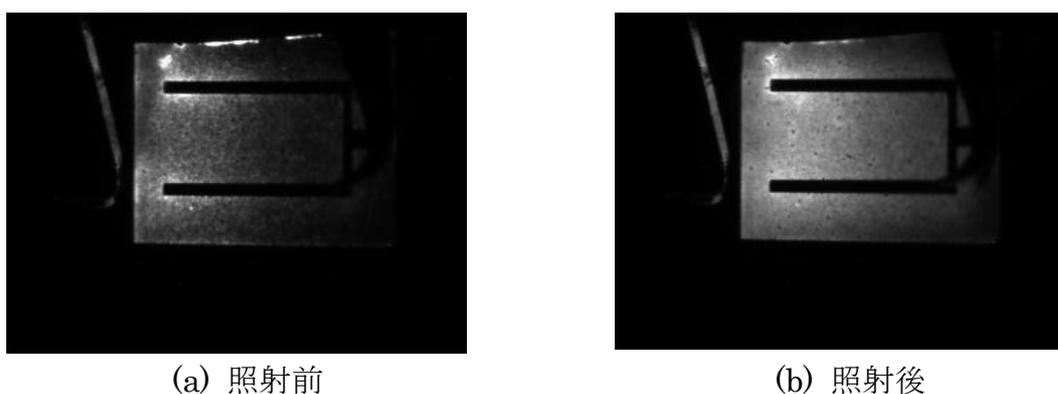


図 2 電子線照射による CIGS 太陽電池の EL 像の変化. 測定温度は 120K. 電子線の照射量は $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$.

電子線照射前の EL 像は、図 1 と同じく、粒状の様子が観測され、またその発光が局所的であることが分かる。それに対して、電子線を照射すると、発光が太陽電池全体に広がり、粒状の様子が不明確になっているのが分かる。また、EL

強度が電子線照射によって増加することを観測した。これは、電子線照射によって発生した欠陥が、真性の非発光再結合中心となる欠陥を補償することにより、発光性の再結合割合が増加しているものと考えられる。これまでに同エネルギーの電子線照射によって、キャリア濃度の増加および光電流電圧特性における Roll Over の改善が観測されている。ここで観測された EL 発光の増加も含めて、これらの現象は CIGS 太陽電池の光照射効果の現象と挙動が一致している。

この光照射効果は、CIGS 中の準安定欠陥である $V_{Se}-V_{Cu}$ 複合欠陥によるものと言われている[4]。この CIGS 太陽電池の光照射効果と、低温環境での 250keV 電子線照射効果の挙動が一致することから、同じメカニズムが推察される。より詳細な照射実験による定量的な評価を行い、メカニズムを解明していく。

4. 結論

CIGS 太陽電池の放射線による電気性能の低下およびその回復機構のメカニズムの解明に向けて、照射欠陥を任意に選択できる 1 MeV 以下の電子線照射効果について EL 測定による評価を行った。この結果、CIGS 中の銅のみをはじき出す 250keV の電子線は、すべての欠陥を生成する 1 MeV の電子線や陽子線照射試験の結果と異なり、EL 強度が増加することが分かった。また、これまでの同エネルギーの電子線照射によって、キャリア濃度の増加や光電流電圧特性の Roll Over の改善が観測されている。これらの現象は、CIGS 太陽電池の光照射効果と挙動が一致することから、そのメカニズムは同じであることが推察される。今後は、定量的な評価に向けた実験を行い、本現象のメカニズムの解明に向けて研究を進めていく。

参考文献

- [1] S. Kawakita et al., Proceeding of the 26th EUPVSEC, Humberg (2011) 210.
- [2] J. F. Guillemoles, et al., J. Phys. Chem. B. **104** (2000) 4849.
- [3] S. Kawakita et al. E-MRS, Strasburg (2012).
- [4] M. Igalson, et al., Proceedings of the 25th EUPVSEC (2010) 3436.

CIGS 太陽電池に向けたアモルファス Zn-Sn-O バッファ成長

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

¹⁾東京理科大学 総合研究機構/理工学部

張紹偉¹⁾、石川薫¹⁾、杉山睦¹⁾

S. Chang¹⁾, K. Ishikawa¹⁾, and M. Sugiyama¹⁾

¹⁾Research Institute for Science and Technology /

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

Abstract The fabrication of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)-based solar cells using amorphous Zn-Sn-O buffer layer grown by RF sputtering have been investigated. Amorphous Zn-Sn-O is expected to improve the short-circuit current in the solar cells owing to the absence of grain boundaries within the amorphous layer. Amorphous Zn-Sn-O also have large bandgap, which can be controlled by controlling the ratio of Sn/(Sn+Zn). A solar cell with the structure ITO/Zn-Sn-O/CIGS/Mo/SLG was fabricated and its performance was estimated by IV measurements. The short-circuit current for cells with a 200 nm thick Zn-Sn-O layer was found to be higher than that for cells with a CdS buffer layer, used as the reference cells; however, the conversion efficiency of Zn-Sn-O-based cell was comparable with those of CdS-based reference cells. These results represent the possibility of achieving a Cd-free CIGS solar cell.

1. はじめに

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

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

2. 実験方法

SLG 基板の上に RF スパッタ法により Zn-Sn-O 薄膜を成長した。成長中圧力、RF パワー及び膜厚を変化させ成長した試料に対して、XRD 測定、SEM 観察、EDX 測

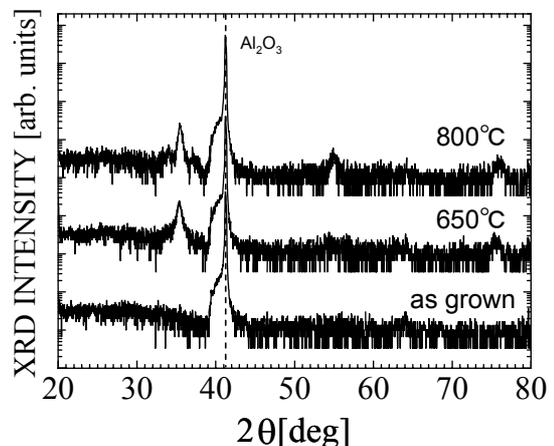


Fig.1 XRD patterns of the Zn-Sn-O films as a function of annealing temperature

定、四探針法を用いた抵抗率の測定及び透過反射測定を行った。また ITO/Zn-Sn-O/CIGS/Mo/SLG 構造のセルを試作し IV 測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 Zn-Sn-O 薄膜 XRD パターン

Fig.1 にサファイア基板上 Zn-Sn-O 薄膜を N_2 アニールした試料の XRD パターンを示す。アニール後にピークが確認でき、結晶化したと考えられることから成長時の薄膜がアモルファスであることを確認した。これより、バッファ層内でのキャリアの再結合が減少すると考えられる。

3.2 Zn-Sn-O 薄膜の吸収スペクトル

Fig.2 に Zn-Sn-O 薄膜の吸収スペクトルを示す。Zn-Sn-O のバンドギャップ(E_g)は CdS の $E_g(2.4eV)$ より大きいため、バッファ層として CIGS 太陽電池に適していると考えられる。

3.3 抵抗率の組成比依存性

次に、RF パワーと圧力を変化させて成長した薄膜に対し、四探針法による抵抗率測定を行った、Fig.3 に Zn-Sn-O の各組成比における抵抗率プロットを示す。Zn-rich ($Sn/(Sn+Zn)=0.33$) の場合、 Zn_2SnO_4 が支配的となり、抵抗率が高くなっていると考えられ、Sn-rich ($Sn/(Sn+Zn)=0.67$) の場合、 $ZnSnO_3$ が支配的となり、抵抗率が低くなっていると考えられる。

3.5 Zn-Sn-O バッファ層を用いたセルの試作

上の結果より RF パワー 50W、圧力 0.2Pa、膜厚 200nm の条件で成長した Zn-Sn-O ($E_g=3.76eV$) バッファ層を用いて ITO/Zn-Sn-O/CIGS/Mo/SLG 構造のセルを試作した。Fig.4 に Zn-Sn-O バッファ層を用いたセルの J-V カーブを示す。これより CdS バッファ層を用いたセルと比較し Zn-Sn-O バッファ層を用いたセルで同等な効率を得られた。これは、アモルファス Zn-Sn-O 内部には結晶粒界が存在しないため、結晶粒界における表面再結合が減少したことによると考えられる。また、開放電圧の低下も確認された。これは成長中のスパッタダメージにより光吸収層の表面が傷つけ

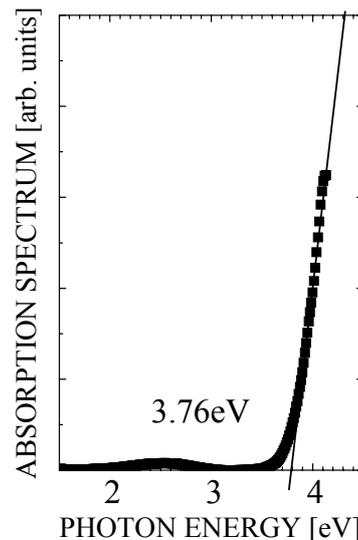


Fig.2 Absorption spectrum of the Zn-Sn-O film

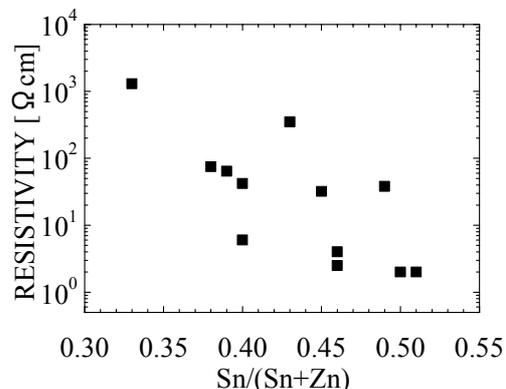


Fig.3 Resistivity of the Zn-Sn-O films as a function of $Sn/(Sn+Zn)$

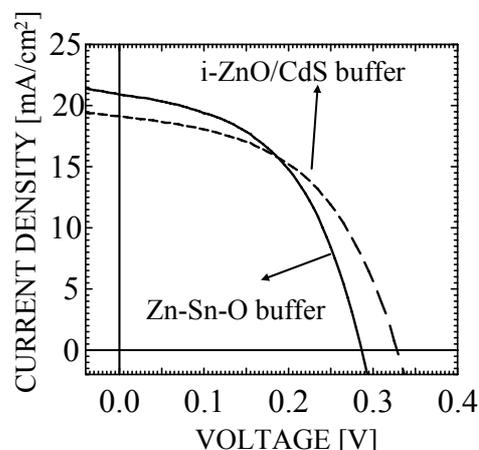


Fig.4 J-V curves of the CIGS solar cells with Zn-Sn-O buffer layer and i-ZnO/CdS buffer layer

られ、pn 界面の品質が悪化したためであると考えられる。これらの結果より、スパッタダメージを低減すること、もしくはより低エネルギーでの成長が必要であると考えられる。

4. 結論

RF スパッタ法よりアモルファス Zn-Sn-O 薄膜の成長を行い、RF パワー、成長圧力を変化させることにより、Sn/(Sn+Zn)モル分率を制御した Zn-Sn-O 薄膜の成長が可能であることを確認した。Zn-Sn-O バッファ層を用いたセルにおいて、CdS バッファ層を用いたセルと同等な効率が得られた。しかしながら、このセルではスパッタダメージが原因と考えられる開放電圧の低下が確認されたことから、より低エネルギーでの Zn-Sn-O バッファ層の成長が必要であると考えられる。

謝辞

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

参考文献

- 1) H. Enoki, T. Nakayama and J. Echigoya, Phys. Status Solidi A, **129** 181 (1992).
- 2) T. Minami, H. Sonohara, S. Takata and H. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., **33** 1693 (1994).

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

Recycling for other applications from KCN etching of CIGS thin films

東理大 総研/理工¹⁾, 東理大 総研/理²⁾
 °庄子亮介¹⁾²⁾, 藤野陽¹⁾, 庄司竜輝¹⁾, 秋津貴城²⁾, 杉山睦¹⁾
 RIST, Faculty of Science & Technology, Tokyo Univ. of Science¹⁾,
 RIST, Faculty of Science, Tokyo Univ. of Science²⁾
 °R. Shoji¹⁾²⁾, A. Fujino¹⁾, R. Shoji¹⁾, T. Akitsu²⁾ and M. Sugiyama¹⁾
 E-mail: optoelec@rs.noda.tus.ac.jp

Abstract Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin film solar cells have been investigated and became applicable for resolution of energy. KCN treatment has been commonly carried out on CIGS optical absorber layer to remove surplus CuSe in reaction in order to upgrade the performance of solar cell. However, due to KCN is toxic, liquid-waste disposal is required for environment protection purpose. Various materials have be evaluated for collecting metal residues from the KCN treatment. Since elements in Semiconductors have high purity, products derived from waste solutions of KCN treatment can be high quality materials and they may be use versatile application after recycle. In this study, we propose developing safe procedures for dispose waste solutions of KCN treatment and the way to recycle products derived from waste solutions of KCN treatment.

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

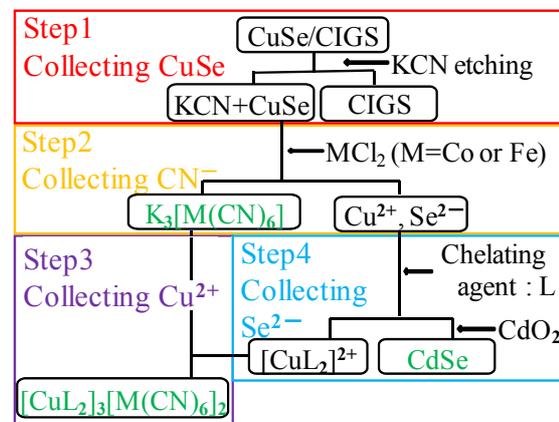


Fig.1 Scheme for a model system

方法を検討することを目的とした。

【実験方法】 エッチング時の変化・分離状況を効果的に観察するため、RF スパッタ法により Mo 上に Cu を堆積後、Se 化し CuSe 薄膜を成長させた。その薄膜に濃度(1-7wt%)・薬液温度(3-70°C)・時間(1-10min)を変化させた薬液で KCN エッチングを行い、その廃液に Fig.1 のような流れで CN^- 、 Cu^{2+} 、 Se^{2-} を順に分離・除去した。

【結果及び考察】 Step 1 では異相である CuSe の除去を行うにあたり、KCN 溶液の条件を検討した。Fig.2 は CuSe のエッチングにおける KCN 濃度依存性を示した図である。Fig.2 より KCN 濃度が高い(4~7wt%)ほど、Se 含有量が大きく変化しているため、エッチングによる影響が大きく、MoSe 層までダメージを与えているのではないかと推察される。そのため Step 2 での MCl_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$)の使用量抑えるために KCN 濃度を 3wt%と設定した。Fig.3 では CuSe のエッチングにおける薬液温度依存性を示した図である。Fig.3 より薬液温度は 25°C以上で変化が見られたが、工業化した場合を考え、25°C(室温下)と設定した。

Step 2 では KCN の有毒性を除去するために MCl_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$)を用いて、 CN^- の分離を行った [1] [2]。今回は溶液中で Co は Fe よりも置換不活性であるため CN^- 分離剤として CoCl_2 を用いた。Fig.4 は FT-IR で CN^- 分離前後の溶液を測定し、比較した図である。Fig.4 より CN^- 分離前後で $2100\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ 付近に $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合のピークが見られなかったことから CN^- の分離が確認できた。しかし、 CN^- 分離後に CuSe が沈殿したため、Step 3・4 の分離操作は行えなかつ

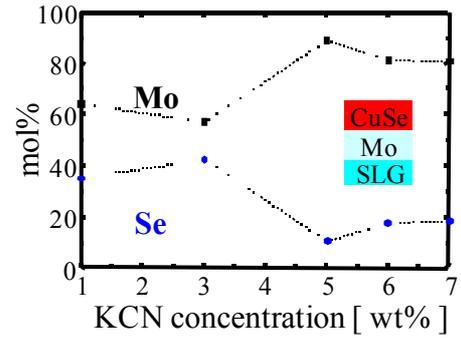


Fig.2 KCN concentration-dependent for etched CuSe

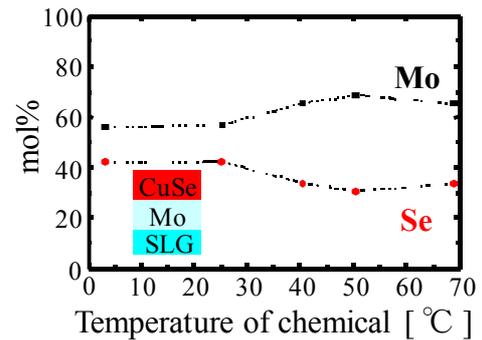


Fig.3 Temperature of chemical-dependent

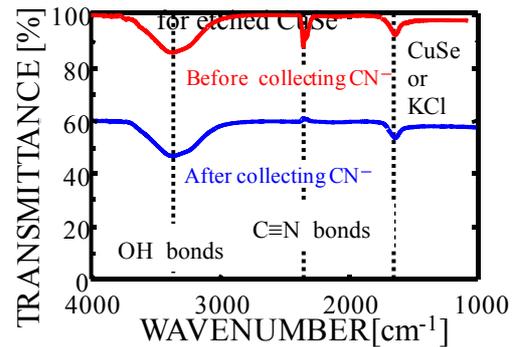


Fig.4 Confirming components before and after separation

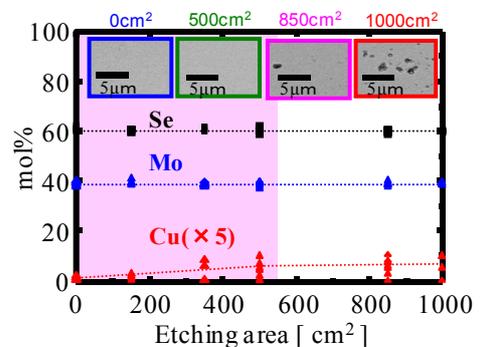


Fig.5 Etching area-dependent for etched CuSe

た。このときの溶液を誘導結合プラズマ発光分光装置で測定したところ、Step 2 終了後の溶液には Cu^{2+} 、 Se^{2-} は存在していないことを確認した。

Step 3・4 は Cu^{2+} 、 Se^{2-} だけの状態にして操作した際、分離操作が行えたため、CuSe として沈殿しない条件を検討する必要がある。Step 3 の物質は Na イオン電池の電極剤として、Step 4 の物質は発光素子としてリサイクルし、広い用途で使用ができると考えられる。

これらを市販品と比較すると次のようになる。三元系リチウム酸化物 2,500 円/kg、マンガン酸リチウム 2,000 円/kg (100 万セル/年) に対し、生成した Cu-Co 錯体は 30,400 円/kg と、市販品より 15 倍高くなり、CdSe は市販品では 72,50 円/ml、リサイクル物では 67 円/ml と 108 倍安くなるという計算結果になった。

調製した KCN 溶液でエッチングが行える最大面積を調べる為に 0~1000 cm^2 それぞれの状況を試薬 CuSe で調製し、エッチングを行った。Fig.5 は CuSe におけるエッチング面積依存性を示した図である。Fig.5 より 570 cm^2 を超えるとエッチングにムラができてしまう。また、Cu の元素濃度が増加しているが、工業化することによりこの変化は顕著になると考えられる。

【まとめ】 KCN エッチング廃液の有毒性は MCl_2 を用いることで安全に処理を行えた。また、KCN 廃液から得る生成物のリサイクル方法を検証できた。

KCN エッチング廃液の安全処理・他材料に向けたリサイクル方法確立の第一歩となったと考えている。

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

【参考文献】 [1] J. H. Bigelow, C. B. Bailar, Jr., *Inorg. Synth.*, 2 (1946) 225.
[2] A. R. Butler, C. Gligewell, A. R. Hyde, J. McGinnis, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2931.

クランク型ボールミルを用いた Cu-III-VI 族系化合物結晶の合成

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

都城高専 ○赤木 洋二、徳留 勇樹

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

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

1. はじめに

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

2. 実験方法

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

3. 結果と考察

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

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

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

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

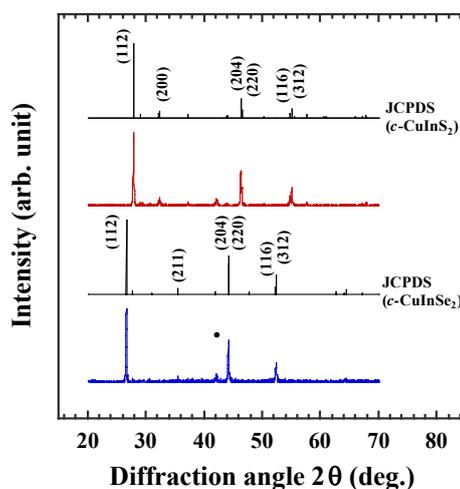


Fig. 1. XRD patterns of CuInSe₂ and CuInS₂ crystals grown by crank ball mill.

攪拌機を用いた CuInS_2 多孔質結晶の合成条件の検討

Investigation of synthesis conditions of porous CuInS_2 crystals grown by a stirrer

都城工業高等専門学校 電気情報工学科

高岡康平、永崎瑞樹、赤木洋二

Kohei Takaoka, Mizuki Nagasaki, Yoji Akaki

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

Abstract

We report a method for the synthesis of porous crystalline CuInS_2 quick and simple using a stirrer. We synthesized porous crystals by changing the amount of thiourea. As a result, we were able to improve the composition ratio of the porous crystalline CuInS_2 by increasing the amount of thiourea.

1. はじめに

現在、環境性や高い安全性などから太陽光発電が期待され研究が進められており、その際用いられる太陽電池の材料として I-III-VI₂ 族カルコパイライト型化合物半導体が注目されている。これまで I-III-VI₂ 族カルコパイライト型化合物半導体である CuInS_2 材料は、その性質から薄膜太陽電池の吸収層以外の応用は困難だったが、Shenらによって攪拌機を用いた多価アルコールを媒介とする CuInS_2 多孔質結晶の合成方法が報告[1]され、新しい応用の可能性が示唆された。本研究室は攪拌機を用いた CuInS_2 多孔質結晶の合成条件を検討し、その結果、合成前の溶解温度を 50°C とすると X 線回折ピークの半値幅が小さく、組成比が Cu-rich、In-poor、S-poor な結晶が得られる事を確認した。In の含有量が低い原因の一つとして CuInS_2 多孔質結晶は In-S 錯体を介して合成されるが、このときの S の量が少なく、錯体が形成されなかったと考えた[2]。そこで今回は出発原料であるチオ尿素(S 源)の量を増加させ CuInS_2 多孔質結晶の組成比を改善することを目的とした。

2. 実験方法

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

3. 実験結果

Fig.1.に合成した試料の XRD パターンを示す。ストイキオメトリーで合成した試料の場合 27.6° 、 46.2° 、 55.1° に鋭い回折ピークを確認した。JCPDS カードとの比較からこれらは CuInS_2 結晶に特徴的な(112)、(220)/(204)、(116)/(312)回折ピークであると言える。しかし、チオ尿素の量が増えるにつれて半値幅が大きくなり結晶の質が悪くなることが分かった。

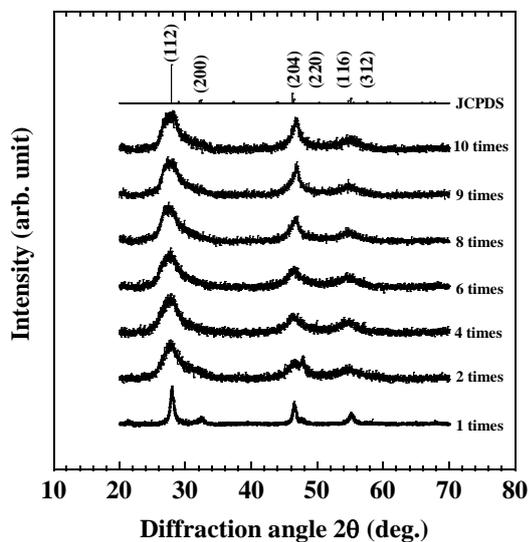


Fig. 1. XRD patterns of porous CuInS_2 for dissolution for 16 hour before growth.

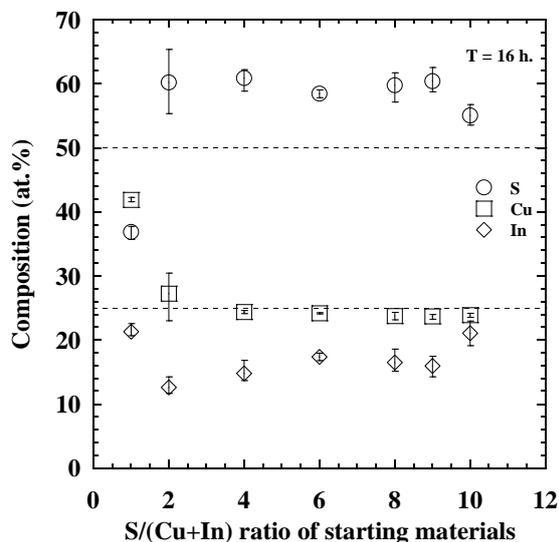
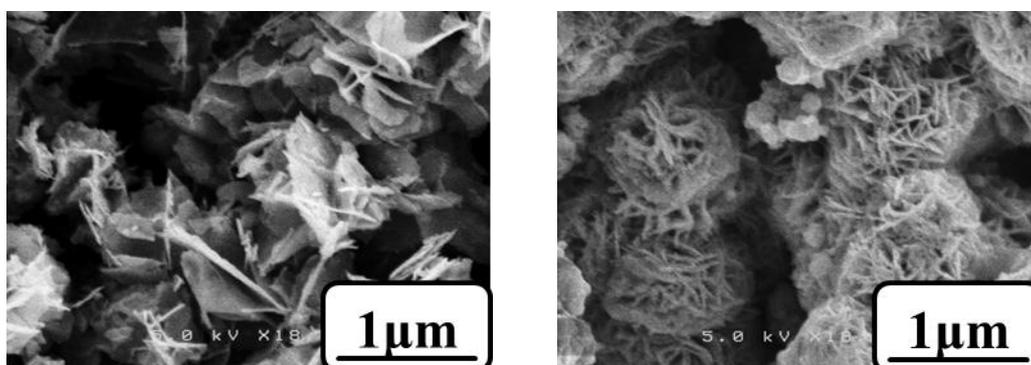


Fig. 2. Composition ratio of porous CuInS_2 for dissolution for 16 hour before growth.

Fig.2.に合成した試料の組成比を示す。チオ尿素の量が増加するにつれて組成比はストイキオメトリーに近づいた。これは、多くの In-S 錯体が形成されたために CuInS_2 多孔質結晶の In の含有量が増えたと考えられる。しかし、チオ尿素の量を少し増やしただけでは組成比は悪くなったので多量に加えれば改善されないことが分かった。



(a) ストイキオメトリー

(b) 10 倍

Fig. 3. SEM images of porous CuInS_2 for dissolution for 16 hour before growth.

Fig.3.に合成した試料の形態を示す。ストイキオメトリー、10 倍ともに薄片状の形

態が観察できた。これらの条件の試料は同じ形態していることが確認できた。チオ尿素の量が増加すると薄片の厚さが大きくなっていることが確認できた。

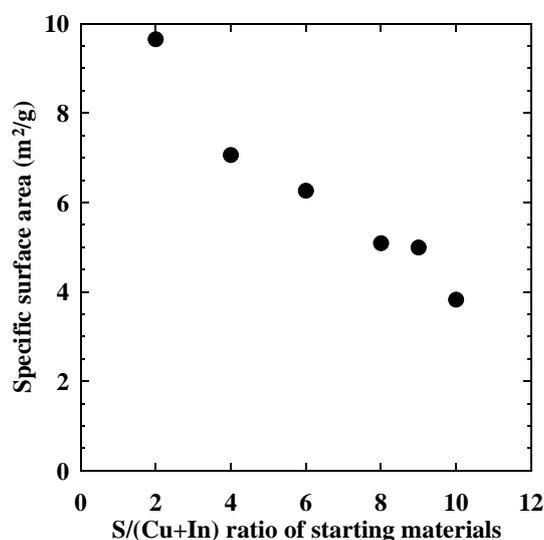


Fig. 4. Specific surface area of porous CuInS₂ for dissolution for 16 hour before growth.

Fig.4.にチオ尿素の量と比表面積の関係を示す。チオ尿素の量が増加すると比表面積が小さくなっていくことが分かる。これは Fig.3.より薄片の厚さが大きくなっているためと考えられる。このことからチオ尿素の量を増加させると多孔質の特徴である比表面積が大きいというメリットが失われると言える。

4. 結論

組成比の良い CuInS₂ 多孔質結晶は、出発原料の一つであるチオ尿素を多量にすることで得られた。組成比の良い CuInS₂ 多孔質結晶の表面形態を観察すると薄片状の形態になっていて、比表面積を測定すると 6m²/g 以下と小さな値であった。

以上のことから合成した多孔質結晶の組成比をストイキオメトリーに近づけるためにはチオ尿素を十分に多く含む必要があるが、その場合、得られた多孔質結晶は結晶性が悪く、比表面積も小さくなり、質のよい CuInS₂ 多孔質結晶は得られなかった。

参考文献

- [1] G. Shen *et al.*, J. Cryst., Growth, **254** (2003) 75.
- [2] G. M. S. El-Bahy *et al.*, Vibrational Spectroscopy, **31** (2003) 101.

PLD 法を用いた CuInS₂ 薄膜の作製

Deposition of CuInS₂ thin films by PLD method

¹千葉工業大学 工学研究科 電気電子情報工学専攻

²大阪府立大学大学院工学研究科 電気・情報系専攻

堀川祐輔¹ 工藤翔平¹ 下園庸介¹ 吉田亮¹ 沈用球² 脇田和樹¹

¹Department of Electrical, Electronics and Computer Engineering,
Chiba Institute of Technology

²Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University

Abstract Deposition of CuInS₂ thin films by pulsed laser deposition method has been investigated. The CuInS₂ thin films were grown at substrate temperatures between room temperature and 500°C on a Si-wafer substrate. It is found from X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering measurements that the film have the chalcopyrite structure except the films deposited at RT. The surface and cross-section morphologies were evaluated by scanning electron microscope. Then, we obtained high quality CuInS₂ film at 500°C with high pulsed energy.

1. はじめに

カルコパイライト化合物半導体である CuInS₂ は太陽電池材料として無毒、高光吸収、薄膜化などの利点から注目されている^{1,2)}。しかし、CuInS₂ を用いた太陽電池の効率はまだ 12%³⁾ と低く、効率改善のためには高品質である CuInS₂ 薄膜を作製し、その薄膜を十分調べる必要がある。高品質な薄膜の作製方法として様々なプロセスが提案されているが、ターゲットの組成比に近い薄膜形成が比較的容易に達成できる PLD (pulsed laser deposition) 法に我々は着目し、装置の立ち上げと共に成膜条件について検討した。

2. 実験方法

PLD 装置の概略図を Fig. 1 に示す。ターゲットとなる CuInS₂ 結晶を気化放出させるためのパルスレーザーとして Nd:YAG レーザー (波長 266 nm, パルス幅約 10ns, パルスエネルギー 6.8 or 10 mJ) を使用した。レーザービームは真空チャンバー外にある石英レンズを用いて集光した。ターゲットにはヒーター移動法 (THM) により作製した CuInS₂ バルク単結晶を使用した。ターゲットは堆積中に 13 rpm で回転させた。基板には(001) 面の Si ウェハを使用した。Si ウェハはウェット洗浄である RCA 洗浄⁴⁾ により表面を清浄化し、ターゲットは機械的研磨を施したのち有機溶剤を用いて超音波洗浄した。基板とターゲットの距離

は 3.5 cm である。真空チャンバー内はターボ分子ポンプを用いて 10^{-4} Pa 以下に保ち、基板温度はそれぞれ 500°C , 450°C , 400°C , 350°C , RT に設定して薄膜を作製した。結晶構造の評価のために X 線回折 (XRD) およびラマン散乱分光測定を行った。また、薄膜の表面および断面評価のために電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。さらに薄膜の発光特性の観測のためフォトルミネセンス (PL) 測定を行った。

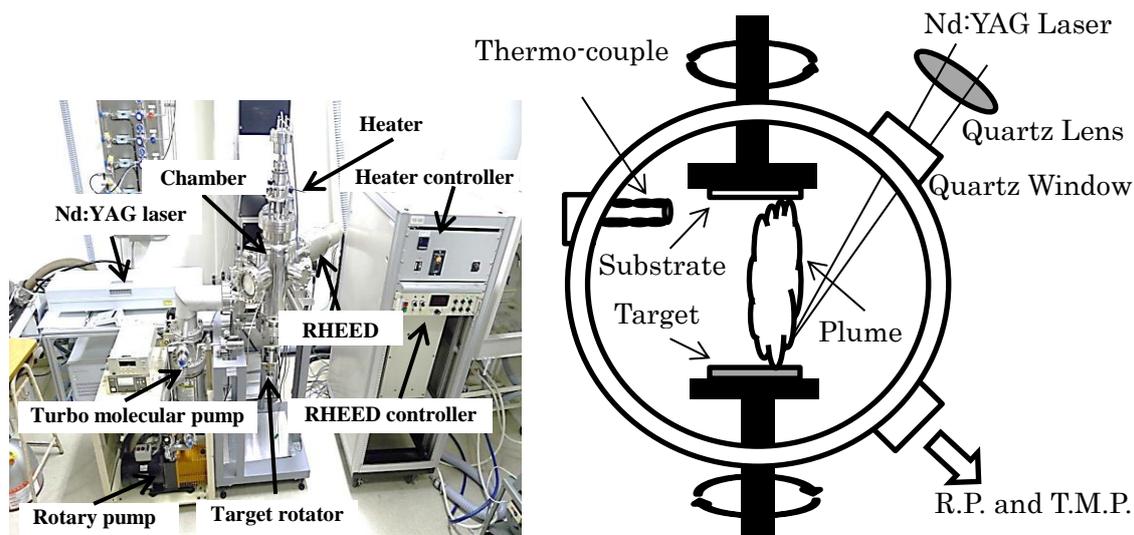


Fig. 1 Picture and Schematic diagram of PLD apparatus.

3. 結果及び考察

Fig. 2 に基板温度 (RT , 300°C , 450°C , 500°C) を変化させたときの XRD パターンを示す。基板温度 (T_{sub}) が RT 以外のすべて試料のピークは、カルコパイライト型 CuInS_2 結晶の回折パターンと一致し、他の面は観察されなかった。 T_{sub} が RT 以外では、すべての薄膜が (112) 面に強い配向性をもつ。 T_{sub} 500°C において (200), (211), (213) 面などが観測された。また、温度上昇によって結晶性の向上に起因する半値幅の低下がみられた。

Fig. 3 に作製した CuInS_2 薄膜のラマンスペクトルを示す。Koschel らの報告⁵⁾によれば、 $237\text{-}241\text{ cm}^{-1}$, 307 cm^{-1} , 343 cm^{-1} に対応するピークは E(L) モードに対応する。また 297 cm^{-1} , 357 cm^{-1} はそれぞれ A_1 モード, B_2 モードに対応する。 307 cm^{-1} は CuAu 構造の可能性もある⁶⁾。したがって、 T_{sub} 500°C において CuInS_2 のカルコパイライト構造が支配的となることがわかる。

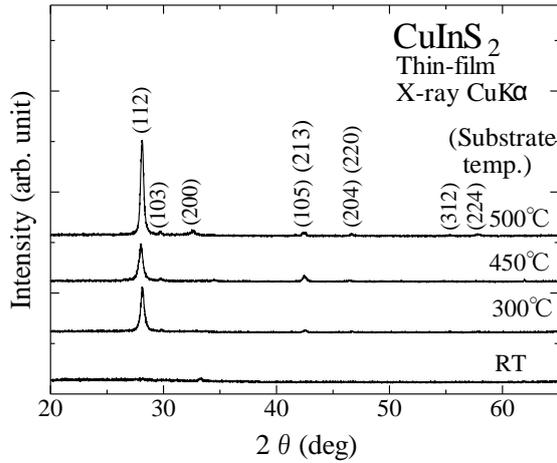


Fig. 2 XRD patterns of the thin films.

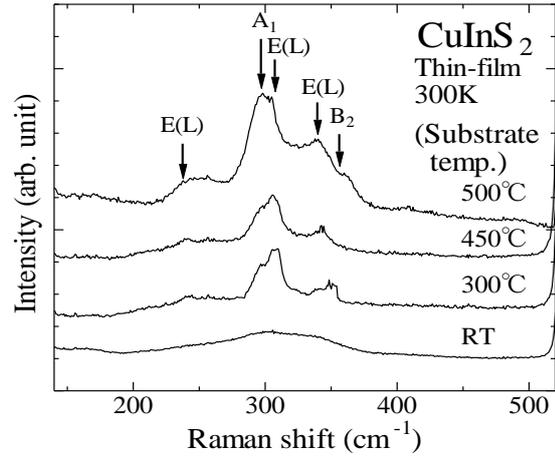
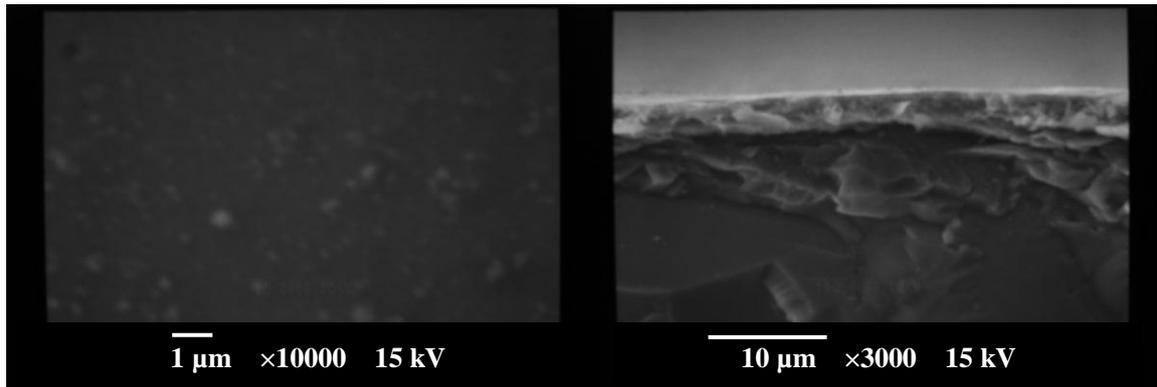


Fig. 3 Raman spectra of the thin films.

Fig. 4 に T_{sub} 300°C, パルスエネルギー6.8 mJ, 堆積時間 4 hour で作製した。CuInS₂ 薄膜の表面および断面 SEM 像を示す。表面の観察により CuInS₂ 薄膜の平面また断面の観察から膜厚約 3 μm 程度の薄膜堆積を確認した。



(a)

(b)

Fig. 4. (a) Surface and (b) ceoss-sectional SEM images of CuInS₂ thin film.

Fig. 2 の XRD パターンより T_{sub} が 500°C にて結晶性の向上が見られた。そこで Fig.5 と 6 に T_{sub} が 500°C で作製された CuInS₂ 薄膜の XRD および PL スペクトルを示す。また、パルスエネルギーを 6.8 mJ から 10 mJ に変え、堆積させたことにより、X 線強度の増加および半値幅の低下がみられた(Fig.5)。さらに Fig. 6 にて、室温における PL 測定によりバンド端付近の発光⁷⁾が観測された。

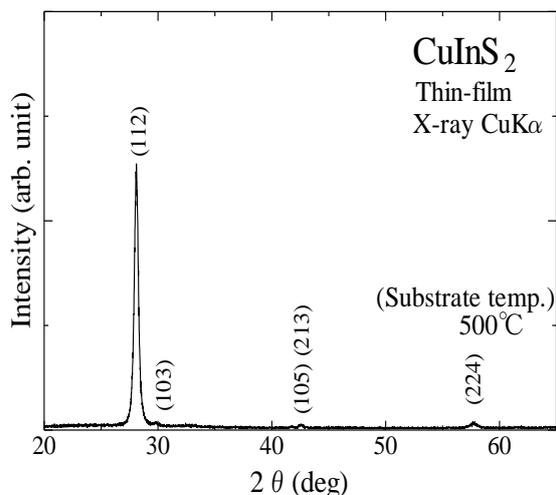


Fig. 5 XRD patterns of the thin film.

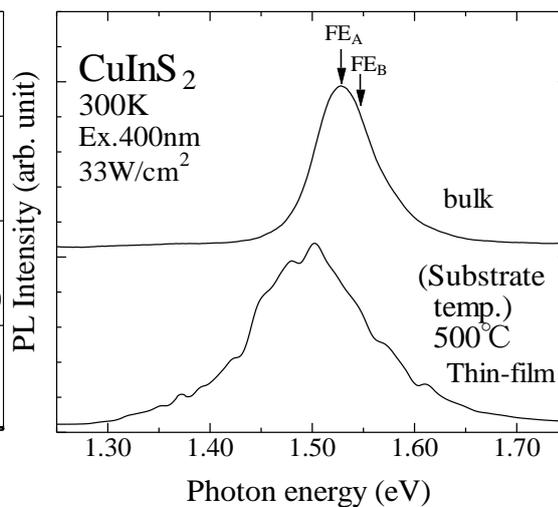


Fig. 6 PL spectra of bulk and thin film.

4. 結論

X 線回折パターンの基板温度依存性実験により基板温度が 500°Cでもっとも結晶性の良い薄膜が得られた。ラマン散乱の測定よりカルコパイライト型 CuInS_2 のピークを観測した。レーザー出力を増大させたとき、X 線強度、散乱強度の半値幅の減少、また室温にてバンド端付近の発光を観測した。

参考文献

- 1) L. Frantzis, E. Jones, C. Lee, M. Wood, and P. Wormser: *Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Glasgow, 2000* (James & James, London, 2000) PE2.
- 2) K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, and D. Bräunig: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67** (2001) 159.
- 3) R. Kaigawa, A. Neisser, R. Klenk, and M.-Ch. Lux-Steiner: *Thin Solid Films* **415** (2002) 266.
- 4) W. Kern and D.A. Puotinen: *RCA Review* **31** (1970) 187.
- 5) W.H. Koschel and M. Bettini: *Phys. Status Solidi B* **72**, (1975) 729.
- 6) E. Rudigier, B. Barcones et al: *J. Appl. Phys.* **95**, (2004) 5153.
- 7) J. Binsma, L. Giling, J. Bloem: *J. Lumin.* **27** (1982) 35.

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

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

新潟大学自然科学研究科¹, 新潟大学工学部², 新潟大超域研究機構³

○小野 友也¹, 野本 隆宏², 坪井 望^{2,3}

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

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

[参考文献]

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

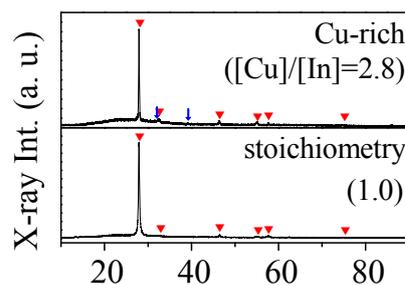


図1. Ar+H₂S ガス雰囲気中で作製した薄膜の XRD パターン。印はそれぞれ CuInS₂(▼), Cu_xS(▼)を表す。

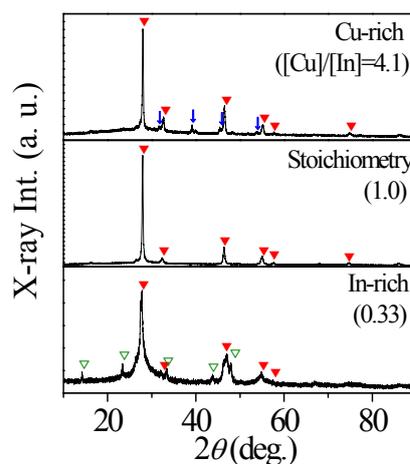


図2. Ar+CS₂ ガス雰囲気中で作製した薄膜の XRD パターン。印はそれぞれ CuInS₂(▼), Cu_xS(▼), CuIn₅S₈(▼)を表す。

ゾルゲル硫化法を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の作製における

塩素フリー溶液の検討

Examination of Cl-free coating solution for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sol-gel sulfurization method

長岡技術科学大学 電気系

佐久間 広太, 田中 久仁彦, 打木 久雄

Kota Sakuma, Kunihiko Tanaka, Hisao Uchiki

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

Abstract Thin film solar cells with $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) absorber layer prepared by sol-gel sulfurization had smaller $F.F.$ and lower efficiency compared with those cells prepared under vacuum processes. One of the reasons for the small $F.F.$ is due to impurity in the CZTS absorber layer because impurities promote recombination of photo-induced carriers. Our CZTS thin films contained Cl, which is one of the impurities, since the Sn source was chloride. Therefore, preparation of CZTS thin films by sol-gel sulfurization with Cl-free coating solutions was examined. On SLG substrates, CZTS film thickness distribution and segregation at surface were reduced. However, on Mo substrates, an interfacial layer between CZTS and Mo was observed.

1. はじめに

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

2. 実験方法

CZTS 薄膜をソーダライムガラス(SLG)基板および Mo/SLG 基板上にゾルゲル硫化法によって堆積させた。CZTS 原料溶液は錫源を換えた 2 種類を用意し、従来の塩化錫を使用した溶液と有機金属化合物であるオクチル酸錫を使用した塩素フリー溶液との比較を行った。他の金属源には酢酸銅および酢酸亜鉛を使用した。溶媒には 2-メトキシエタノールを使用し、安定剤としてモノエタノールアミンを加えた。他の錫源として、酢酸錫、硫酸錫、硝酸錫および錫酸ソーダなどを用いて溶液の作製を試みたが、酢酸銅および酢酸亜鉛とともに溶媒中に入れると、オクチル酸錫以外では沈殿が生じてしまった。異なる溶媒により溶ける可能性はあるが、従来の塩素化合物を用いた溶液と比較するためにも、従来の溶媒で可溶であるオクチル酸錫のみ用いて実験した。金属組成比は $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.80$ および $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.15$ とした。金属イオン濃度は、塩化錫を用いた溶液では、1.75 M とした。塩素フリー溶液は、オクチル酸錫の粘性が高く、堆積しづらいため、1.05 M とした。溶液を基板上にスピコートした後に 300°C, 5 min 乾燥を行い、所定の厚さになるまでこの工程を繰り返した。最後にプリカーサを硫化水素 3%+窒素雰囲気中で 530°C, 1 h 硫化し、CZTS 薄膜を得た。

Table 1. Sol-Gel Solution conditions.

Solution	Cl	Cl-free
Metal source	Cu(II) acetate monohydrate Zn acetate dihydrate Sn(II) chloride dihydrate	Cu(II) acetate monohydrate Zn acetate dihydrate Sn(II) octylate
Metal concentration	1.75 M	1.05 M
Metal composition ratio	Cu / (Zn + Sn) = 0.80, Zn / Sn = 1.15	

3. 結果および考察

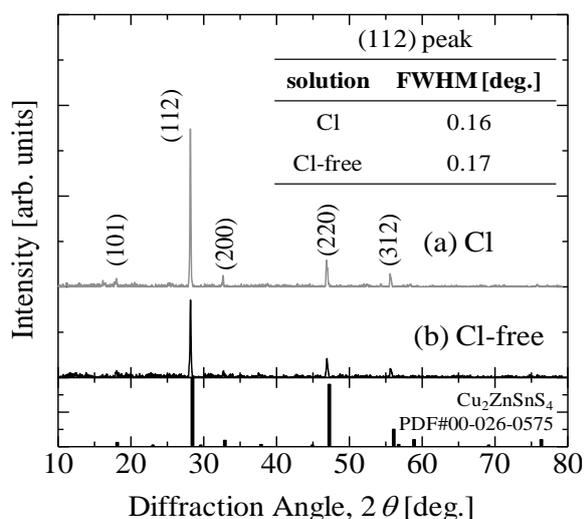


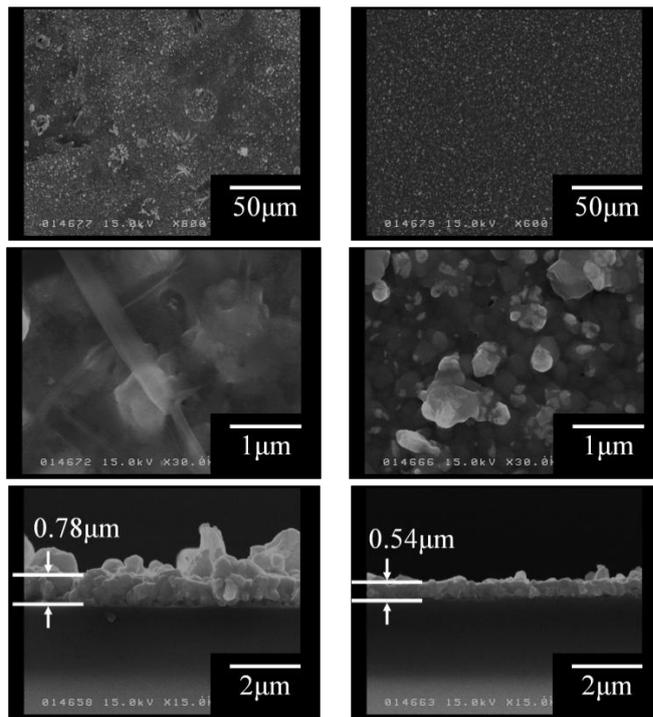
Fig. 1. XRD patterns of CZTS film.

Fig. 1 に SLG 基板上に堆積した CZTS 薄膜の XRD パターンを示す。錫源に塩化錫を用いたものを(a)に、オクチル酸錫を用いたものを(b)に示す。共に CZTS のピークが確認できる。これより CZTS 薄膜が堆積しているといえる。また(112)面ピークの半値幅は同程度であった。

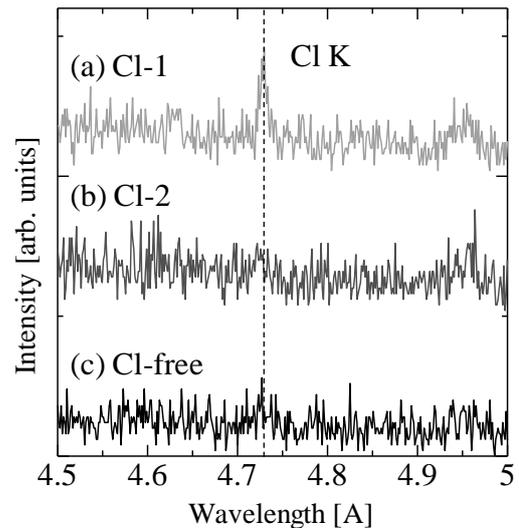
Table. 2 に CZTS 薄膜の EDX による組成分析結果を示す。原料溶液は $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.80$ および $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.15$ としていたのに対し、組成比を比較すると、塩素溶液を用いた CZTS 薄膜は塩素フリーのものに比べ、より Cu-poor になっていた。

Table 2. Metal composition ratio of CZTS thin films.

	Metal composition [at. %]				Composition ratio		
	Cu	Zn	Sn	S	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/Metal
Cl	19.8	13.5	13.0	53.7	0.75	1.04	1.16
Cl-free	21.1	13.6	10.8	54.5	0.86	1.26	1.20



(a) Cl (b) Cl-free
Fig. 2. SEM images of CZTS film.



Cl-1 and Cl-2 are at different points on CZTS film.

Fig. 3. EPMA spectrum of CZTS films.

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

Fig. 3 に SLG 基板の上に堆積した CZTS 薄膜の EPMA スペクトルを示す。CZTS 膜中に塩素が残留しているかどうかを確かめた。(a)および(b)は塩素溶液を用いた CZTS 膜の測定箇所を変えた 2 点を、(c)は塩素フリー溶液を用いて作製した CZTS 膜の観測結果を示している。塩素溶液を使用した(a)の CZTS 薄膜のスペクトルには、塩素の特性 X 線のピークが確認でき、硫化後の膜に塩素が残留していることがわかる。また、(a)と(b)を比較すると、測定箇所の違いでピーク強度が異なっており、これは塩素が他の元素と反応し塩素化合物として凝集した結果であると考えている。

この表面状態の分布の原因は、CZTS 膜中に残渣した塩素の影響であると考えている。反応性の強い塩素が金属源と反応および凝集することで、CZTS 膜の組成変動が

起こり、表面状態の分布が生じていると考えている。断面 SEM 画像より、Fig. 2(a)と(b)を比較すると、膜厚の違いを加味しても、オクチル酸錫を用いて作製した CZTS 薄膜は平坦である。平坦度は界面層や窓層堆積時に重要である。

Fig. 4 に Mo/SLG 基板の上に堆積したプリカーサ(金蒸着有り)、CZTS 薄膜および太陽電池化後の断面 SEM 画像を示す。Fig. 3(a)および(b)から、Mo/SLG 基板の上に CZTS 膜を堆積させると、CZTS と Mo 基板との間に中間層が生じているが、プリカーサの時点では特に Mo と反応している様子はないことがわかる。Fig. 3(c)に示すように、CZTS 薄膜は太陽電池化中に中間層部から剥離した。中間層の原因としては、プリカーサの時点で特に Mo と反応している様子がないことから、硫化中に溶液と Mo とが反応して生じたものか、もしくは硫化中に生じた MoS_x ではないかと考え検討をしている。

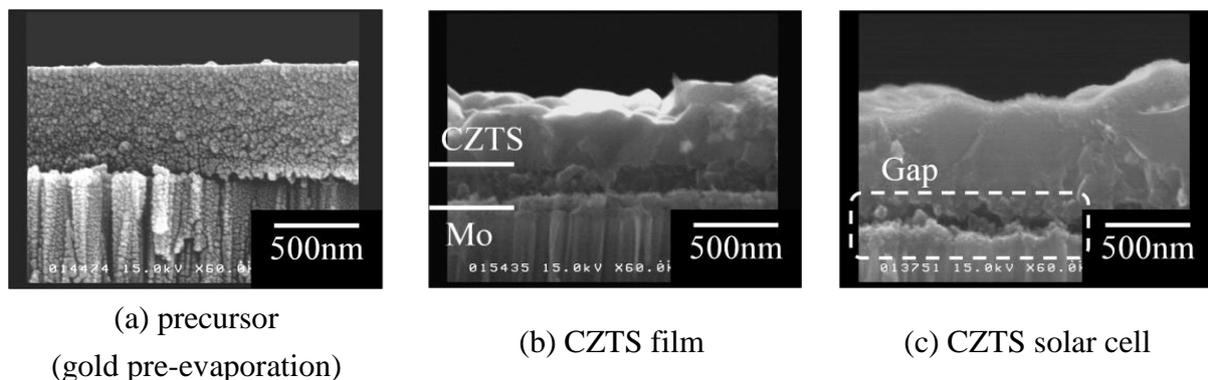


Fig. 4. SEM images of precursor and CZTS films on Mo.

4. 結論

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

5. 参考文献

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

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

Improvement of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film by rapid thermal process

中野裕也、田中 久仁彦、打木 久雄
(長岡技術科学大学)

Yuya Nakano, Kunihiko Tanaka, Hisao Uchiki
Nagaoka University of Technology

Abstract

CZTS thin films were fabricated by a rapid thermal process (RTP) from precursors prepared by a sol-gel method. Precursors were fabricated with metal concentration of 0.35~1.75 M. The peaks of CuMoO_4 and MoSn_2 existed in the XRD pattern of the precursor of metal concentration 1.75 M. The cell with metal concentration of 1.05 M, sulfurized at 520 °C recorded efficiency of 0.928%.

1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (以下 CZTS)は約 1.5 eV のバンドギャップ、 10^4 cm^{-1} 台の光吸収係数を有する直接遷移型半導体である。CZTS は構成元素に希少元素や毒性元素を含んでいないため、環境負荷が小さい材料である。以上の特長から、CZTS は薄膜太陽電池材料として期待され、現在盛んに研究されている。

我々は CZTS 薄膜太陽電池の低コスト化、作製プロセスの簡略化を目指し、非真空下での CZTS 薄膜太陽電池の作製方法に関して研究を行っている[1-3]。前回、我々は急速加熱法(Rapid Thermal Process: RTP)を用いて Mo を蒸着したソーダライムガラス(Soda Lime Glass: SLG)基板上に CZTS 薄膜を作製し、硫化温度依存性を検討した。その結果、プリカーサを 250°C、60 min でプレアニールした薄膜では、硫化温度 450°C 以上で硫化することで単相の CZTS が形成されることが分かった。また光吸収係数の点から 560°C での硫化が最適であることが判明した[3]。しかし、560°C の硫化では SLG の歪点を大きく超えるため、肉眼で確認できるほどの基板歪曲が生じた。そこで硫化温度を下げたところ、歪曲しない温度では、CZTS 膜が大きな粒の層と緻密な粒の層という 2 層化が生じた。これまでは Mo/SLG 上に直接吸収層を塗布すると Mo が劣化して膜が剥離してしまうため、Mo 劣化防止装用の低濃度溶液と光吸収層用の高濃度溶液という 2 種類のゾルゲル溶液をスピコート法により塗布、乾燥させることでプリカーサを形成していた。この 2 種類の溶液を用いていることが 2 層化の原因と考えている。この 2 層部分での薄膜剥離を観測したので、2 層化をなくすために今回は劣化防止用の溶液を塗布せず Mo/SLG 基板上への CZTS 光吸収層の直接堆積を試みた。

2. 実験方法

Mo/SLG 基板上にゾルゲル溶液をスピコート法により塗布、乾燥し、プリカーサを作製した。プリカーサ溶液の金属濃度を変化させ、濃度依存を調査した。作製したプリカーサを $\text{H}_2\text{S}(5\%) + \text{N}_2$ 雰囲気中で硫化し、CZTS 薄膜を形成した。硫化時にお

る基板からの薄膜の剥離を防止するために 250°C、1 h でプレアニールを行った。その後、540°C で 1 h 硫化し、CZTS 薄膜を作製した。昇温速度は 100°C/min 一定とした。Fig. 1 に温度プロファイルを示す。

次にプリカーサの作製方法について述べる。プリカーサはゾルゲル溶液をスピコート法により塗布し、乾燥させることで形成した。今回は金属濃度 0.35 M, 0.70 M, 1.05 M, 1.75 M の溶液にてそれぞれ CZTS を作製した。ゾルゲル溶液は 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 $Cu/(Zn+Sn) = 0.87$ 、 $Zn/Sn = 1.15$ で溶解させて作製した。安定剤として、金属濃度 0.35, 0.70, 1.05 M の溶液は酢酸アンモニウムと純水を、濃度 1.75 M の溶液はモノエタノールアミンを使用した。

プリカーサは各溶液を目標の膜厚になるまで Mo/SLG 基板の上に塗布、乾燥(300°C、5 min)することで作製した。塗布、乾燥回数を Table 1 に示す。

これらのプリカーサを $N_2+H_2S(5\%)$ 雰囲気中で硫化し、CZTS 薄膜を作製した。硫化条件は上記のとおりである。

薄膜の断面形状を走査型電子顕微鏡(SEM)、構造・結晶性を X 線回折(XRD)にて評価した。

薄膜の断面形状を走査型電子顕微鏡(SEM)、構造・結晶性を X 線回折(XRD)にて評価した。

Table 1 The number of coat and dry times of fabricated precursors.

	Conventional process(0.35 M → 1.75 M)	0.35 M	0.70 M	1.05 M	1.75 M
Times	3 → 5	15	8	6	5

3. 結果および考察

Mo 劣化防止装用の低濃度溶液は使用せず、光吸収層用の高濃度溶液のみでプリカーサを作製できた。ただし金属濃度 0.35, 1.75 M のプリカーサは硫化後、時間経過によって薄膜が Mo ごと剥離した。元々低金属濃度溶液を用いていたのは直接 1.75 M の溶液を塗布すると Mo が Cu との反応で劣化し、膜が剥離するからであったため 1.75 M については同じく Mo が劣化したことによるものと考えている。0.35 M のプリカーサについては加熱回数の増加による熱劣化が剥離の原因と考えている。

SEM による薄膜断面の構造評価を行った。各金属濃度溶液によるサンプルの SEM 断面画像を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より全金属濃度溶液のサンプルにて 2 層化が生じておらず、Mo と CZTS 薄膜の密着性が良いことを確認できた。また膜厚は 700 nm~1 μm と、光吸収層として十分な厚さを確認できた。

次に X 線回折により結晶性の評価を行った。Fig. 3 にプリカーサの、Fig. 4 に硫化後の XRD パターンを示す。Fig. 3 より濃度 0.35, 0.70, 1.05 M のサンプルでは Mo と MoO_2 、 MoO_3 といったピークが確認できた。また濃度 1.75 M のサンプルでは $CuMoO_4$

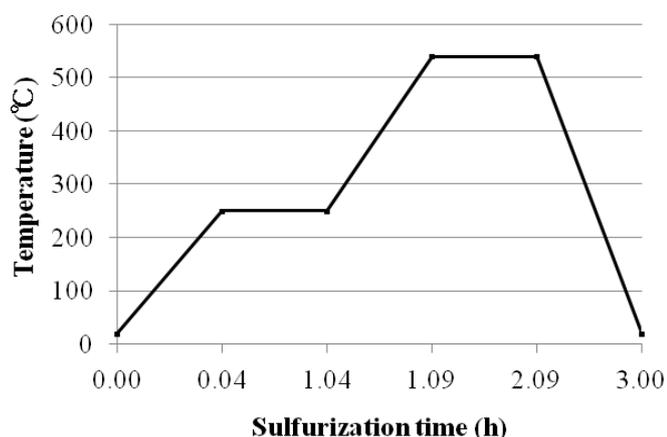


Fig. 1 Scheme of the entire preheating and sulfurization process

や MoSn_2 といった Mo と金属との反応が確認できた。Fig. 4 より、全てのプリカーサを硫化したサンプルの XRD パターンから Mo 、 CZTS 、 MoS_2 に起因するピークが確認できた。この結果より、金属濃度によらず CZTS 単相の薄膜が得られることが分かった。また溶液濃度が濃くなるほど結晶性が良くなることが判明した。しかし濃度 1.75 M のサンプルでは Mo が Cu や Sn と反応してしまうため、吸収層を直接 Mo 上に堆積する場合、濃度 1.05 M での作製が最適であることが判明した。

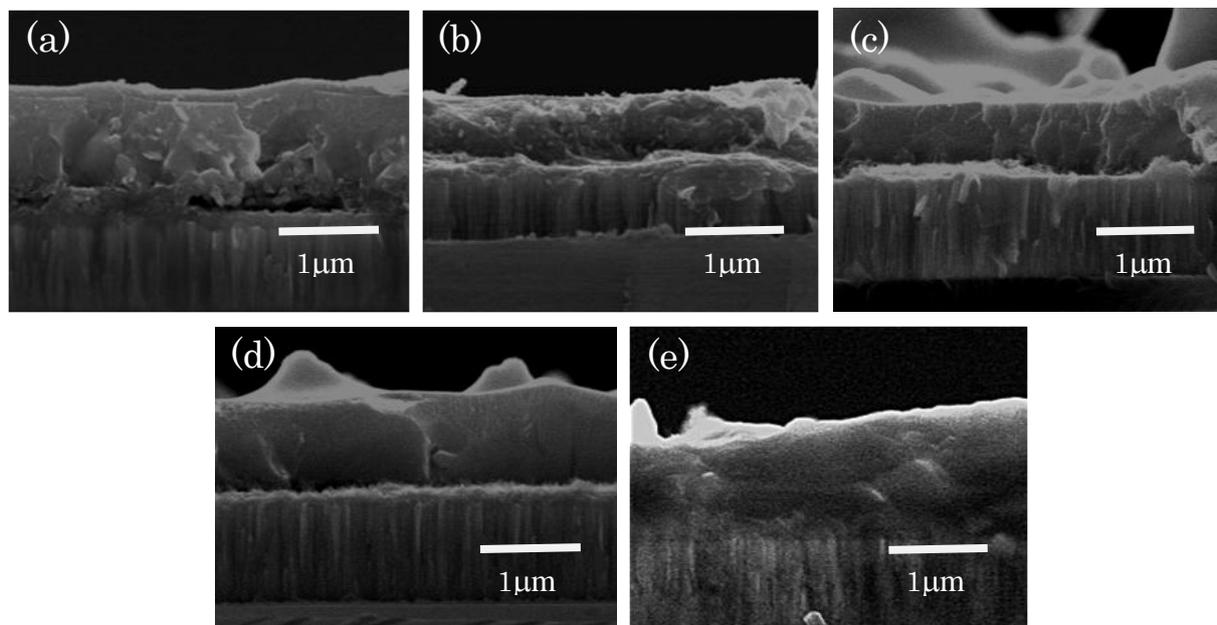


Fig. 2 Cross section SEM images of molar ratio 1.75M/0.35 M (a), 0.35 M(b), 0.70 M(c), 1.05 M(d), 1.75 M(e)

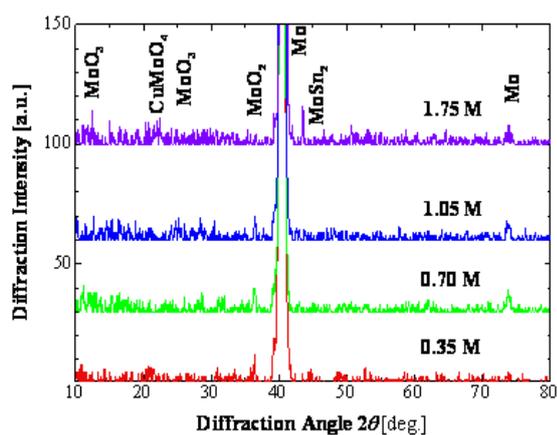


Fig. 3 XRD pattern of the precursors prepared by metal concentration 0.35, 0.70, 1.05, 1.75 M

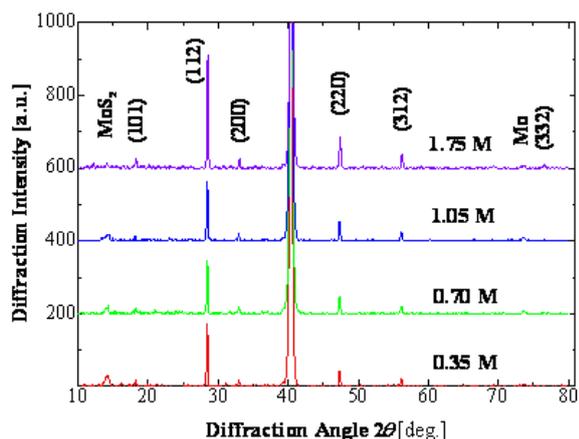


Fig. 4 XRD pattern of samples preheated at 250°C for 1 h and sulfurized at 540°C for 1 h

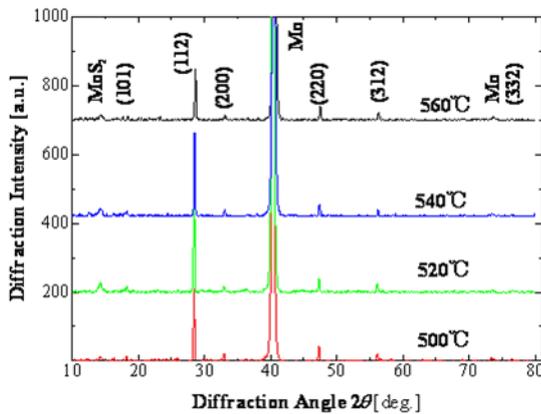


Fig. 5 XRD patterns of films preheated at 250°C for 1 h and sulfurized at 500°C to 560°C.

Table 2 Result of I-V measurement

	500°C	520°C	540°C	560°C
Voc[mV]	382	427	352	446
Isc[mA]	0.804	1.273	0.303	0.571
Jsc[mA/cm ²]	5.51	8.72	2.07	3.91
F.F.[%]	25.3	24.9	21.5	21.6
Efficiency[%]	0.532	0.928	0.157	0.378
Rsh[Ω cm ²]	71	51	133	90
Rs[Ω cm ²]	65	48	214	145

Fig. 5 に金属濃度 1.05 M、硫化温度 500~560°C の XRD パターンを、Table 2 にそれぞれの I-V 測定の数値結果を示す。XRD の結果より、硫化温度 520°C の結晶性が最も良く、540, 560°C と悪くなった。I-V 測定結果から 540, 560°C では直列抵抗が増加していることが分かった。基板が歪曲したことによって薄膜が剥離し、これにより直列抵抗が増加したものと考えている。520°C のサンプルは開放電圧：427 mV、短絡電流密度：8.72 mA/cm²、F.F.：24.9%、効率 0.928% を記録した。これは現状の最高記録(開放電圧：518 mV、短絡電流密度：6.02 mA/cm²、F.F.：34%、効率 1.05%)と比較し、開放電圧と F.F.が低い結果となった。F.F.は開放電圧によって制限され、開放電圧は漏れ電流によって低下する。漏れ電流の多さは pn 接合の形成が不十分であることが原因であり、界面層の堆積条件を最適化することによって、発電効率の向上が可能であると考えている。

4. まとめ

劣化防止用の溶液を塗布せずにプリカーサを作製し、溶液の金属濃度依存について調査した。CZTS 薄膜は RTP を用いたゾルゲル・硫化法によって作製した。金属濃度 0.35, 1.75 M にて作製したサンプルは時間経過で剥離した。SEM の断面画像から単一濃度の溶液で作製することで CZTS を 1 層で形成できることが分かった。プリカーサの XRD パターンの溶液濃度依存性から 0.35~1.05 M のサンプルは Mo, MoO 系のピークが、1.75 M のサンプルでは CuMoO₄, MoSn₂ のピークが確認できた。硫化後の XRD パターンから溶液濃度に依存せず CZTS 単相が形成できていることが判明した。また結晶性から金属濃度 1.05 M が最適だと判明した。金属濃度 1.05 M について硫化温度依存を調査したところ、硫化温度 520 °C にて発電効率 0.928% を記録した。

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性材料研究会 平成 22 年度成果報告集 pp. 50 – 53.

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

違いの検討

Difference in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sputtering with $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ compound target and multi targets

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

¹長岡技術科学大学、²長岡工業高等専門学校、³科学技術振興機構、CREST
Ryota Nakamura¹, Kunihiko Tanaka¹, Hisao Uchiki¹, Kazuo Jimbo², Tsukasa Washio^{2,3} and
Hironori Katagiri^{2,3}

¹Nagaoka University of Technology, ²Nagaoka National College of Technology, ³JST-CREST

Abstract $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films were prepared by single sputtering process with a CZTS compound target or co-sputtering with Cu, ZnS, and SnS targets followed by annealing in a H_2S contained atmosphere at several temperatures. Between CZTS thin films prepared by both of single and co-sputtering process annealed at 500 °C, there are no major difference in X-ray diffraction and chemical composition. However, there is a difference in SEM images. The solar cell prepared with the CZTS thin films deposited by single sputtering process followed by annealing at 500 °C shows higher efficiency of 4.40% while the efficiency of the solar cell prepared by co-sputtering process was 2.06%.

1. はじめに

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

本研究対象となる CZTS は薄膜太陽電池の光吸収層として最も興味深い材料の一つである。なぜなら、CZTS の構成元素は地殻に多く存在し、毒性が低くかつ安価であり、加えて単接合型薄膜太陽電池に適した 10^4cm^{-1} 以上の光吸収係数と 1.5eV の禁制帯幅をもつからである。

現在、IBM から蒸着法により作製した CZTS 太陽電池で 8.4%の変換効率が報告されている[1]。しかし、蒸着法は小面積の成膜に適しているものの、製品化の際の大面積、大量生産には適していない。一方、大面積、大量生産に適した成膜法としてスパッタ法がある。Cu、ZnS、SnS を同時に堆積させる三源同時スパッタでは、6.77%の変換効率を報告している[2]。しかし、この三源スパッタ法では、電源が3つ必要あるいは、電源が1つの場合、膜厚で組成比を制御する必要があるなどの欠点がある。そこで、これらを解決するために、本研究では CZTS 化合物ターゲットを用いた単源スパ

ッタでの成膜を試みた。ここでは、単源スパッタと従来の三源同時スパッタで作製した CZTS 薄膜の違いを検討したので報告する。

2. 実験方法

発電が確認されている Cu-poor、Zn-rich の組成に調整された CZTS 化合物ターゲットを用いて、RF マグネトロン単源スパッタにより前駆体を作製した。また、比較対象として Cu/ZnS/SnS をターゲットとし、三源同時スパッタ法でも前駆体を作製した。作製した前駆体は、窒素で調整された 5% 濃度の硫化水素雰囲気中でアニールした。アニールは、設定温度まで 5°C/min で昇温させ設定温度で 2 時間保持した後、100°C までは 5°C/min で冷却し、100°C から自然冷却させることで行った。本研究では、設定温度を 200、300、400、500°C と変化させて、単源スパッタと三源同時スパッタで作製した CZTS 薄膜のアニール温度依存性を調べた。

3. 結果および考察

Fig.1 にそれぞれの前駆体とアニール温度を変化させた CZTS 薄膜の XRD パターンを示す。 $2\theta = 28.4^\circ$ 、 47.2° と 56.1° のピークは、CZTS の (112)、(220) と (312) に起因している。単源スパッタのサンプルは前駆体の段階で XRD のピークを確認できるが、三源同時スパッタのサンプルは 300°C 以上にならないとピークを確認することができなかった。500°C でアニールを行うと単源スパッタ、三源同時スパッタのサンプルともに、ほぼ同じ XRD パターンを示している。

Fig.2 に単源、三源同時スパッタで作製した前駆体とアニール温度を変化させた CZTS 薄膜の化学組成比を示す。

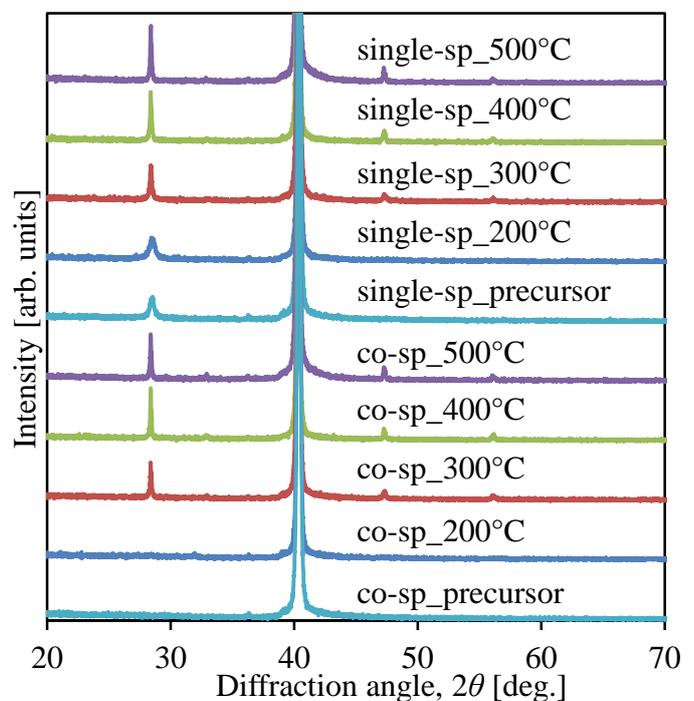


Fig. 1 XRD pattern of CZTS thin films

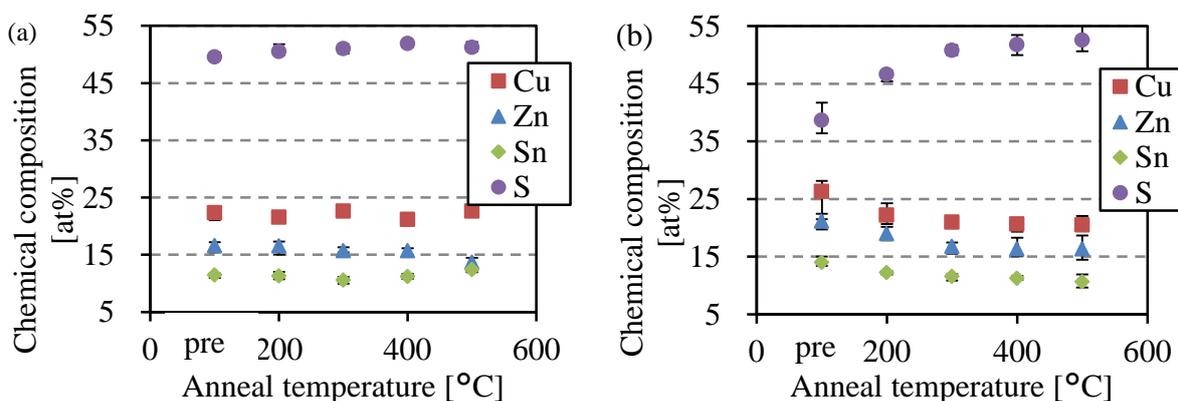


Fig. 2 Chemical composition of CZTS thin films

Fig.2 の(a)は単源スパッタ、(b)は三源同時スパッタを示している。どちらも CZTS 薄膜の金属組成比は、アニール温度が上昇してもほぼ一定である。しかし、硫黄の量に注目すると、三源同時スパッタでは温度上昇とともに硫黄の量が増えている。この硫黄量の増加は、前駆体の段階では硫黄が不足しているため、アニールの際に前駆体が硫黄を吸収するために生じる。一方、単源スパッタで硫黄量がアニール温度に依存しないのは、前駆体の段階で十分に硫黄が含まれており、アニールをしても硫黄を取り込まないからである。単源、三源同時、どちらの薄膜も 500°C でアニールをした際には、硫黄が十分に含まれていることがわかった。

XRD と化学組成比の結果より、前駆体の作製法が違ってもかかわらず 500°C でアニールした CZTS 薄膜の特性はほぼ同じであった。

Fig.3 に CZTS 薄膜の表面像を示す。Fig.3 の(a)は単源スパッタ、(b)は三源同時スパッタを示している。どちらの薄膜もアニール温度が上昇するにつれて粒径が大きくなっている。しかしながら、単源スパッタのサンプルは三源同時スパッタのサンプルよりも粒径が小さくなっている。また、三源同時スパッタのサンプルはアニール温度が 400°C 以上で空隙が発生している。三源同時スパッタでは前駆体が十分に硫黄を含んでいないため、アニール時に硫黄を吸収し体積膨張を起こす。この空隙は、太陽電池の特性に影響する。なお、単源スパッタのサンプルでは、前駆体に硫黄が十分に含まれているのでアニールしても硫黄を取り込む量が少なく体積膨張が起きないので、粒径が小さく緻密な膜となったと考えている。

Fig.4 に太陽電池光照射時(AM1.5G、100mW/cm²)の電流密度-電圧特性(*J-V* 特性)を示す。Fig.4 の(a)に単源スパッタ、(b)に三源同時スパッタの結果を示す。どちらの作製方法も 500°C でアニールしたサンプルでそれぞれの最高効率が得られ、単源スパッタで 4.40%、三源同時スパッタで 2.06%となった。Fig.4 に示すように変換効率は、アニール温度が上昇するにつれて向上している。整流特性に着目すると、単源スパッタでは 200°C でアニールしたサンプルのみオーミック特性を示すのに対し、三源同時スパッタでは 300°C 以下でオーミック特性を示している。このようなオーミック特性を示

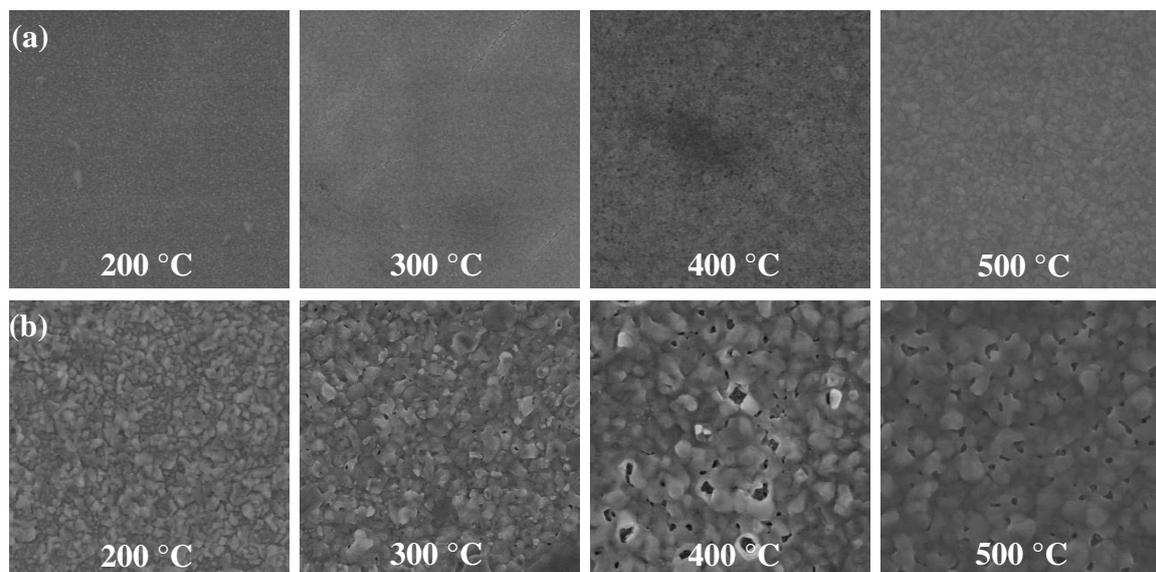


Fig. 3 surface morphology of CZTS thin films 5μm

した理由は、硫黄が不足しているため Fig.1 の XRD パターンに示すように CZTS が形成されなかったからである。500°C でアニールした、単源スパッタおよび三源同時スパッタにより作製した太陽電池の特性を比較すると、三源同時スパッタの方が単源スパッタより変換効率が低くなっていることがわかる。この低い変換効率は、Fig.3 に示す空隙に起因する。もう一つの効率が低い要因として挙げられるのは、組成比のずれである。同時スパッタでは前駆体作製時に、三つの RF 電源の電力を制御しているため、電力調整が少し違うだけで組成がずれてしまう。そのため、今回の作製時に組成制御が少しずれ、それが原因で効率が低くなった可能性がある。しかし、単源スパッタのサンプルの組成はターゲットの組成に依存しており、電力制御にはあまり影響されない。それゆえ、CZTS 化合物ターゲットを用いた単源スパッタは、CZTS 薄膜の作製に適しているといえる。

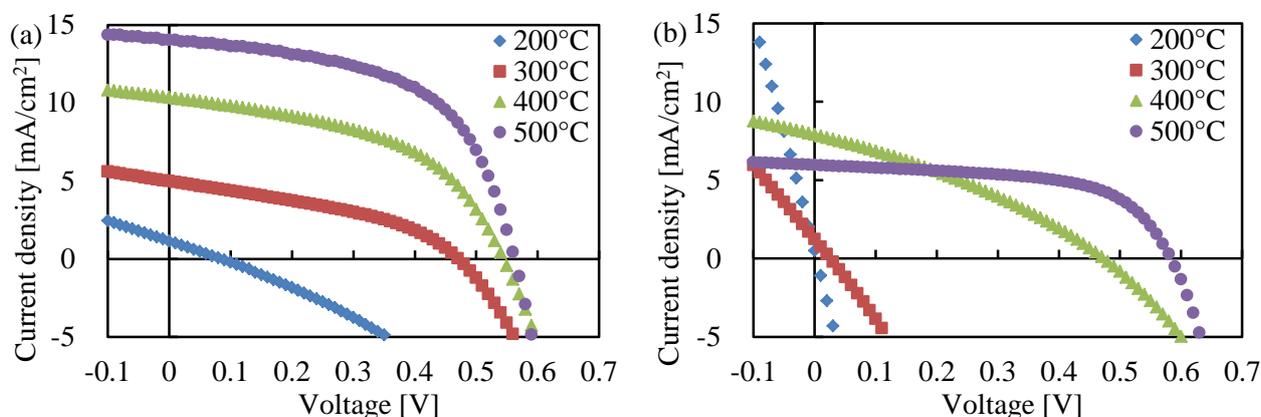


Fig. 4 *J-V* characteristics of CZTS solar cells

4. 結論

本研究では、CZTS 化合物ターゲットを用いた単源スパッタと従来の三源同時スパッタで作製した CZTS 薄膜の違いを検討した。アニール温度が低いときと前駆体では、単源スパッタ、同時スパッタで XRD パターンと化学組成比に違いがみられた。しかし、500°C でアニールを行うと双方に大きな違いはなかった。500°C でアニールを行ったサンプルは、XRD パターンに大きな違いはなかったが、SEM 表面像では、三源同時スパッタの膜のみ空隙がみられた。この空隙は太陽電池特性に影響しており、単源スパッタでは 4.40%、同時スパッタでは 2.06% の変換効率と三源同時スパッタの方が低い効率となった。

参考文献

1. Byungha Shin, Oki Gunawan, Yu Zhu, Nestor Bojarczuk, S. Jay Chey and Supratik Guha, Prog. Photovolt : Res. Appl. (2011) DOI: 10.1002/pip.1174.
2. Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Satoru Yamada, Tsuyoshi Kamimura, Win Shwe Maw, Tatsuo Fukano, Tadashi Ito, and Tomoyoshi Motohiro, Appl. Phys. Express 1 (2008) 041201.

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

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

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

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

* E-Mail: wce1979@hotmail.com

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

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

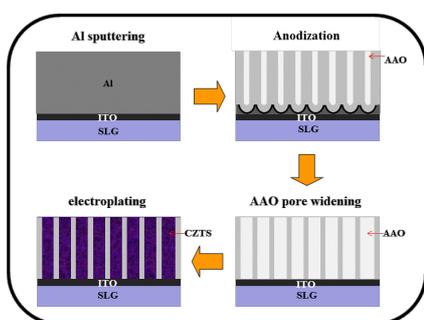


Fig.1 Schematics of the preparation of CZTS nanowire arrays

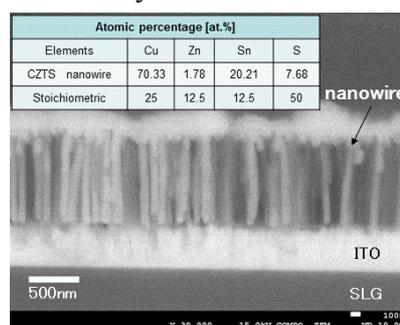


Fig. 2 Cross-view SEM image of the nanowires in AAO. Inset table indicates composition of the nanowires .

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

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

CuInS₂-Cu₂ZnSnS₄ 結晶の作製と評価

Growth and characterization of CuInS₂-Cu₂ZnSnS₄ crystals

長岡工業高等専門学校

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

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

Abstract CuInS₂-Cu₂ZnSnS₄ crystals were synthesized in the range of $x = 1.05$ and $y = 0.0\sim 1.0$ in Cu_{2(2.00-x)((2In)_y(ZnSn)_(1.00-y))_xS₄. We investigated the possibility of replacing In in CuInS₂ crystals with Zn-Sn. The FWHM of 112 diffraction peaks increased in the region $0.3 \leq y \leq 0.5$ in the powder X-ray diffraction. Derived lattice constants a and c showed the linear dependence on the composition ratio between In and Zn-Sn in the region $0.0 \leq y \leq 0.2$ and $0.6 \leq y \leq 1.0$.}

1. はじめに

CuInS₂ や Cu₂ZnSnS₄¹⁾は、太陽電池材料として最適な 1.5eV 程度の禁制帯幅を持つ化合物である。CuInS₂ を含むカルコパイライト系の太陽電池材料は、盛んに研究が行われており、Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜太陽電池の実用化に至っている。一方、Cu₂ZnSnS₄ は原料コストの面から注目されており、現在、薄膜太陽電池で 8.4%のエネルギー変換効率が報告されている²⁾。そこで本研究では、レアメタルである In を廉価な Zn-Sn での程度置き換えが可能かを検討するために、組成制御が比較的容易な熔融法により、CuInS₂-Cu₂ZnSnS₄ のバルク結晶の作製と評価を行った。

2. Cu₂ZnSnS₄ の結晶構造

CuInS₂ は、カルコパイライト構造に結晶化する。Cu₂ZnSnS₄ は、その結晶構造が未だ議論されているが、正方晶系の類似化合物である。Cu₂ZnSnS₄ の結晶構造モデルを Fig.1 に示す。空間群 $I\bar{4}$ のモデルは、1978 年に Hall らが kesterite 鉱物試料 (Cu_{1.98}(Zn_{0.73}Fe_{0.29}Cd_{0.01})Sn_{0.94}S_{4.00})の単結晶 X 線回折による構造解析から報告³⁾して以来、鉱物名 kesterite の Cu₂ZnSnS₄ の結晶構造として広く引用されている。空間群 $I\bar{4}2m$ のモデルは、合成した kesterite の単結晶 X 線回折(Bonazzi et al., 2003)や中性子線回折(Schorr et al., 2007)の構造解析によって提案されたモデル⁴⁻⁶⁾である。相違点は、 $I\bar{4}$ の 2c (0,1/2,1/4)と 2d (0,1/2,3/4)における Cu と Zn の ordering が、 $I\bar{4}2m$ では不秩序(disorder)になっているところである。なお、Hall らによって示された stannite Cu₂(Fe,Zn)SnS₄ の結晶構造も空間群 $I\bar{4}2m$ に属し³⁾、その構造は Cu₂FeSnS₄ 及び Fe-rich の Cu₂(Fe,Zn)SnS₄ に対してのみ Bonazzi らや Schorr らによっても確認されている^{4,5)}が、Fig.2 に示す $I\bar{4}2m$ のモデルとは、2a (0,0,0)や 4d (0,1/2,1/4)を占める原子が異なる。

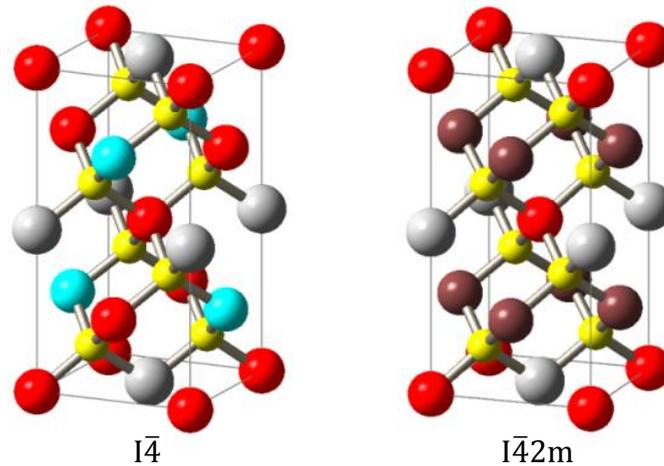


Fig.1 Crystal structure models for the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: $I\bar{4}^3$ (left); $I\bar{4}2m^{4-6}$ (right). Red, aqua, white and yellow spheres represent Cu, Zn, Sn and S atoms, respectively. The 4d site (0,1/2,1/4) in the $I\bar{4}2m$ model is occupied by Cu and Zn atoms with site occupancy factors 0.5, shown as brown spheres.

3. 溶融法による結晶作製

原料には、Cu(5N)、In(5N)、S(6N)、Zn-Sn 合金を用いた。Zn-Sn 合金は、Zn(5N)、Sn(5N)をモル比 1:1 で真空封入($\leq 3.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$)し、溶融して作製した。

0.003mol の $\text{Cu}_{2(2.00-x)}((2\text{In})_y(\text{ZnSn})_{(1.00-y)})_x\text{S}_4$ 結晶が得られるように秤量した原料を Al_2O_3 タンマン管内に充填し、石英アンブル内に $3.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下で真空封入して、 $1250^\circ\text{C} \cdot 10$ 時間の溶融を行った。

4. 試料の評価及び考察

試料は、粉末 X 線回折(リガク Miniflex)により評価した。作製した試料群($x = 1.05:\text{Cu}-5\% \text{poor}$)の粉末 X 線回折パターンを Fig.2 に示す。左側に全体図、右側に最も強い 112 回折ピーク近傍の拡大図を示した。112 回折ピークのピーク位置と括弧内の半値幅は 1 ピークのガウシアン・フィッティングを適用して算出した。作製した試料のすべてのパターンに、101,103,211 回折ピークが見られたことから、試料中に正方晶系に結晶化している領域が存在していることが確認された。また、組成の変化に伴い、回折ピークのシフトが観察された。

Fig.3 に充填組成による 112 回折ピークの半値幅の変化を示す($x = 1.05:\text{Cu}-5\% \text{poor}$)。 $y \leq 0.2$, $y \geq 0.6$ での半値幅は、 $0.20 \sim 0.25^\circ$ 程度の値となっているが、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ の範囲では、半値幅が広がっており、結晶性の低下が示唆される。また、Fig.2 において、 $0.2 \leq y \leq 0.6$ の 112 回折ピークはガウス形ではなく、特に $y = 0.5$ の 112 回折ピークは明らかに 2 ピークである。

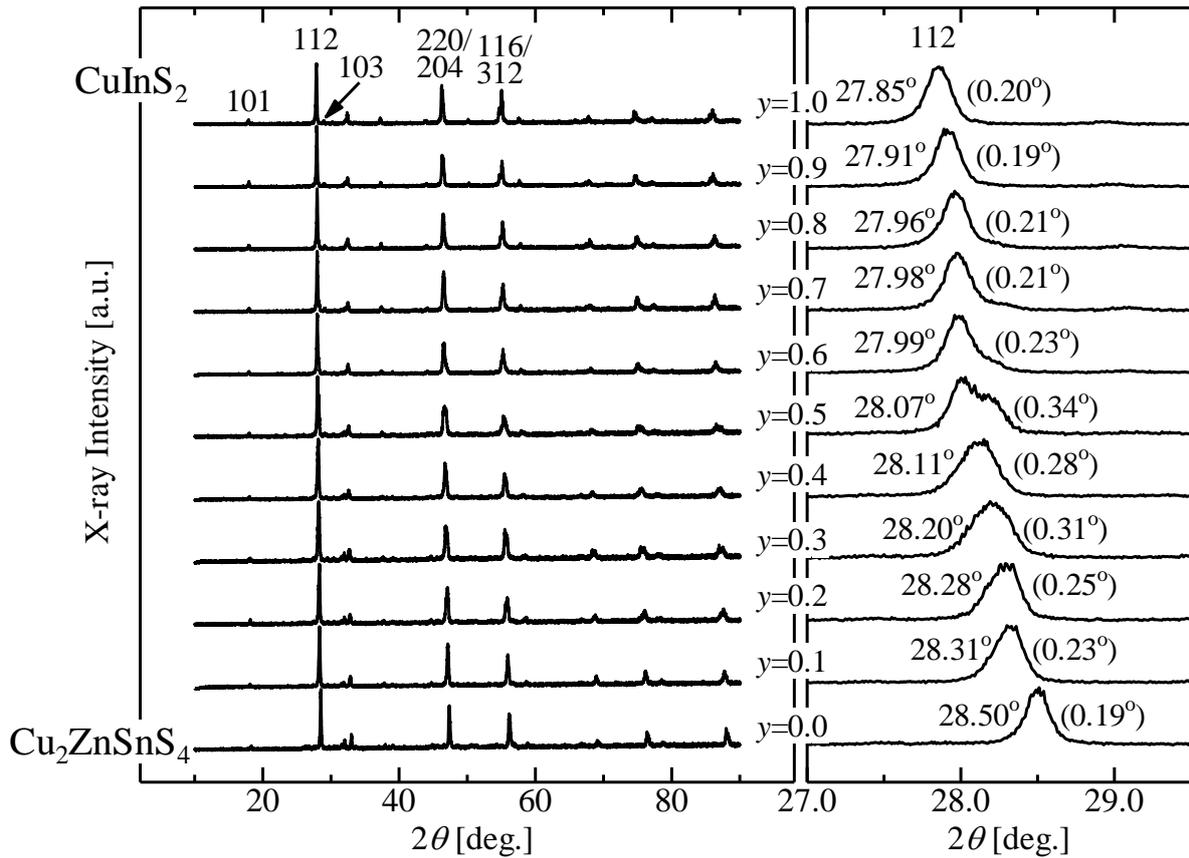


Fig.2 Powder X-ray diffraction patterns of $\text{Cu}_{1.90}((2\text{In})_y(\text{ZnSn})_{(1.00-y)})_{1.05}\text{S}_4$ crystals ($x = 1.05:\text{Cu-5\%poor}$).

Fig.2 の粉末 X 線回折パターンに全回折パターン・フィッティングを施し格子定数を求め、組成に対する変化を調べた。Fig.4 に充填組成による格子定数の変化のグラフを示す($x = 1.05:\text{Cu-5\%poor}$)。 $0.0 \leq y \leq 0.4$ の試料については Fig.1 に示した $I\bar{4}2m$ のモデルを、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ の試料についてはカルコパイライト構造のモデルを用いてパターン・フィッティングを行った。縦軸左は格子定数 a 、縦軸右は格子定数 c を、横軸は y の値を表している。図中の直線は、それぞれ $0.0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.6 \leq y \leq 1.0$ のデータに対して最小二乗法により線形近似を施したものである。 $0.0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.6 \leq y \leq 1.0$ の範囲内では、組成比 y に対してほぼ線形に変化しており、それぞれ、ケステライト・タイプ構造、カルコパイライト構造で固溶して、Vegard 則に従っているものと考えられる。一方、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ の領域では、格子定数が異なる変化を示している。同じ領域で 112 回折ピークの半値幅も広がっていることから、共晶となっているものと思われる。同様の研究は Schorr らによって報告されており⁷⁾、miscibility gap として $0.40 \leq y \leq 0.80$ の領域が示されているが、今回、我々が得た結果とは明らかな差がある。In を Zn-Sn でどの程度置換可能かという観点から、より詳細な検討が必要であると考えている。

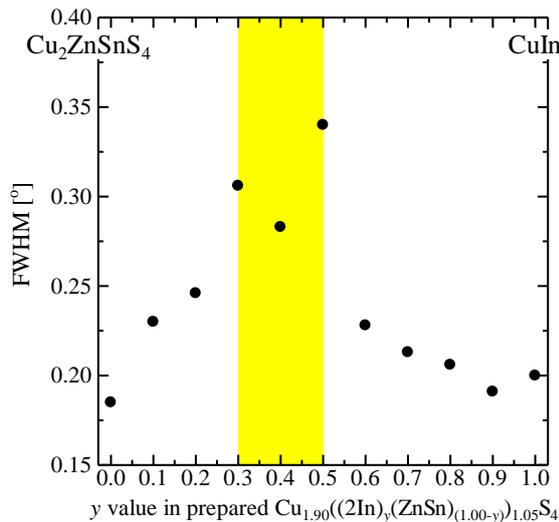


Fig.3 Composition dependence of the FWHM of 112 diffraction peaks ($x = 1.05$, Cu-5% poor).

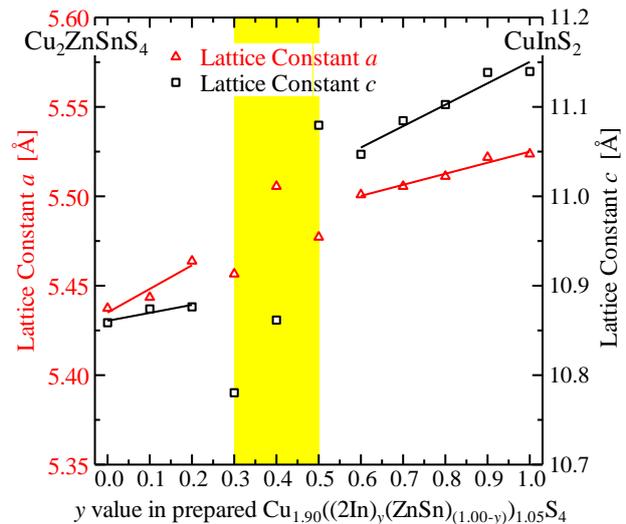


Fig.4 Composition dependence of the lattice constants ($x = 1.05$, Cu-5% poor).

5. まとめ

溶融法により $\text{Cu}_{1.90}((2\text{In})_y(\text{ZnSn})_{(1.00-y)})_{1.05}\text{S}_4$ 結晶を作製し、粉末 X 線回折により評価した。得られた試料の回折ピーク位置は、組成に応じて移動した。

$0.0 \leq y \leq 0.2$ 及び $0.6 \leq y \leq 1.0$ の範囲における In と Zn-Sn の組成比と格子定数の関係は、Vegard 則に従うと考えられる。一方、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ の範囲では格子定数が他とは異なる変化を示し、半値幅が増加したことから、共晶となっているものと思われる。

謝辞

本研究は、公益財団法人ユニオンツール育英奨学会の平成 20・22・23 年度研究助成金を受けて行われました。

参考文献

- 1) 片桐裕則 応用物理 Vol.77, No.7, (2008.07.10) pp.831-835.
- 2) B. shin et al., Prog. Photovolt:Res. Appl. (2011) DOI:10.1002/pip.1174.
- 3) S. R. Hall et al., Can. Mineral. **16** (1978) pp.131-137.
- 4) P. Bonazzi et al., Can. Mineral. **41** (2003) pp.639-647.
- 5) S. Schorr et al., Eur. J. Mineral. **19** (2007) pp.65-73.
- 6) S. Schorr, Sol. Energy Mat. Sol. Cells **95** (2011) pp.1482-1488.
- 7) S. Schorr et al., Thin Solid Films **517** (2009) pp.2508-2510.

Cu₂SnS₃ 薄膜太陽電池特性の Cu/Sn 組成比依存性

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

(1) 長岡工業高等専門学校

(2) 独立行政法人科学技術振興機構, さきがけ

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

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

(1) Nagaoka National College of Technology

(2) Japan Science and Technology Agency, PRESTO

Abstract Cu₂SnS₃ (CTS) is formed from non-toxic materials that are abundant in Earth's crust and other low-cost elements. In this study, we examined the dependence of the electrical and photovoltaic properties of CTS thin films on the Cu/Sn composition ratio at different sulfurization temperatures. The device using the CTS thin films in the Cu-rich side exhibited no photovoltaic effect, whereas a relatively high conversion efficiency was obtained in the Cu-poor side. This is due to a low electrical resistivity found in the samples with a Cu-rich compositions and thus affecting the electrical properties.

1. はじめに

Cu₂SnS₃(CTS) は I₂-IV-VI₃ 族の三元化合物半導体であり, 安価で地殻中に豊富に存在する汎用無毒性材料で構成される. 加えて 10⁴ cm⁻¹ 以上の光吸収係数と 0.93-1.77 eV のバンドギャップが報告されており, 単説型薄膜太陽電池の光吸収層としては適切な物性を有している. CTS を光吸収層とした太陽電池素子としては, 1987 年, ショットキー接合による太陽電池素子において 0.11%^[1]の変換効率が報告された. 近年では, スーパーストレート型の CTS 薄膜太陽電池において 1.97%^[2]の報告や, 電解めっきプリカーサの硫化により CTS 薄膜を形成し, サブストレート型の太陽電池素子を作製することで変換効率 0.54%^[3]の報告が成されている. 本研究室でも CTS を光吸収層としたサブストレート型の太陽電池素子において, 既に 2.92%の変換効率を報告している^[4]. 本研究では, 異なる硫化温度で作製した CTS 薄膜に対する電気的特性と光電変換特性の Cu/Sn 組成比依存性について評価した.

2. 実験方法

Cu-Sn 合金ターゲットを用いて, 電子ビーム蒸着法によりソーダライムガラス(SLG)基板上と Mo コート SLG(SLG/Mo)基板上にプリカーサを作製した. 蒸着条件は 2.0×10⁻⁴ 以下まで真空排気後, 成膜圧力 6.0×10⁻⁴ Pa 以下, 基板加熱温度 150 °C とした. Cu/Sn 組成比はターゲットの組成比を変化させることで制御した. 得られたプリカー

サは固体硫黄(99.9999%)と共に石英製カプセルへ入れ、電気炉中の石英管内に置き加熱・硫化することでCTS薄膜を作製した。硫化条件は真空引きをせずにN₂パージ後、室温から昇温速度10°C/min、到達、保持温度を560, 580°Cの2パターン、保持時間2時間、N₂ガス流量20 sccmとした。加熱後は自然冷却した。SLG基板のCTS薄膜に対してホール測定による電気的特性の測定を行った。SLG/Mo基板のCTS薄膜に対して化学浴堆積法によりCdSバッファ層を、rfスパッタ法によりZnO:Al窓層を堆積後、抵抗加熱真空蒸着法によりAl楕円形上部電極を形成することでSLG/Mo/CTS/CdS/ZnO:Al/Al構造の太陽電池素子を作製した。その後、ソーラーシミュレーターを用いて25°C, AM1.5, 100 mW/cm², 照射下での電流密度-電圧(J-V)特性を測定した。

3. 結果および考察

Table 1に硫化後のCTS薄膜に対する蛍光X線分析(XRF)による組成比を示す。CTSの化学両論組成に対してCu-poor, Cu-richの2パターンを作製した。またすべてのサンプルにおいてS/Metalが1に近いことから硫化は適切に行われたといえる。Figure 1にX線回折(XRD)パターンを示す。Cu-poor側においてCu₂SnS₃の単斜晶構造(PDF #04-010-5719)に帰属するピークが観察されたが、Cu-rich側においてメインピークの高角度側へのシフトが観察された。またCu-poor側において14.5°, 34°, 49.5°付近に帰属できなかった異相のピークが存在する。これらは硫化時に石英管内に残留した酸素が反応し生成した酸化物の可能性もある。Figure 2に走査型電子顕微鏡(SEM)による硫化後の表面と断面形態を示す。全サンプルにおいて観察される空隙や結晶間の細孔は、Sn系硫化物の昇華が激しく生じたためだと考えられる。Cu-poor側においてCu-rich側の微細な結晶と比較して結晶粒が明瞭であった。またCu-poor側の表面形態は、560°Cと比較して580°Cにおける結晶粒径が増大しており、断面形態においても1-2 μm程度の結晶が観察された。

Figure 3に得られたCTS薄膜の光学特性を $(ahv)^2-hv$ プロットによって示す。全てのサンプルにおいて可視光域において10⁴ cm⁻¹以上の光吸収係数を示した。またCTSを直接遷移型の半導体と仮定した場合、外挿により0.92 eV付近の弱い光吸収の後に0.99 eVまたは0.95 eV付近の光吸収を示したが、Cu-rich側では光吸収端が確認できなかった。Table 2に組成比と硫化温度に対する電気的特性、光電変換特性を示す。光起電力特性のCu/Sn比依存性については、Cu-poor側において2%以上の変換効率が得られたが、Cu-rich側において起電力を殆ど示さなかった。これはホール測定により観察されたCu-rich側におけるCTS薄膜の低抵抗化により短絡したためだと考えられる。

4. 結論

電子ビーム蒸着法により作製したCu-Sn合金プリカーサの硫化によりCTSの化学両論組成に対してCu-poor側, Cu-rich側と2パターンのCTS薄膜を作製した。XRDよりCu-poor側においてCu₂SnS₃の単斜晶構造に帰属するピークが観察された。CTS薄

膜のバンドギャップは外挿により 0.92 eV 付近の弱い光吸収の後に 0.99 eV または 0.95 eV 付近の光吸収を示した。光起電力特性の Cu/Sn 組成比依存性については、Cu-poor 側において 2% 以上の変換効率を得たが、Cu-rich 領域においてすべての光電変換特性は、ほぼ示さなかった。これはホール測定より観察された Cu-rich 側における CTS 薄膜の低抵抗化により短絡したためだと考えられる。

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

参考文献

- [1] T. A. Kuku and O. A. Fukolujo, *Solar Energy Materials*, **16** (1987) 199-204.
- [2] Q. Chen *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **376** (2012) 327-330.
- [3] D. M. Berg *et al.*, *Thin Solid Films* **520**, 6291-6294 (2012).
- [4] N. Aihara *et al.*, *ICTMC-18 Abstract P08-P02* (2012).

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

Sulfurization temperature [°C]	Note	Substrate	Composition ratio	
			Cu/Sn	S/Metal
560	Cu-poor	SLG/Mo	1.77	1.12
		SLG	1.77	1.03
	Cu-rich	SLG/Mo	2.24	1.08
		SLG	2.21	0.99
580	Cu-poor	SLG/Mo	1.82	1.12
		SLG	1.85	1.04
	Cu-rich	SLG/Mo	2.22	1.08
		SLG	2.22	1.00

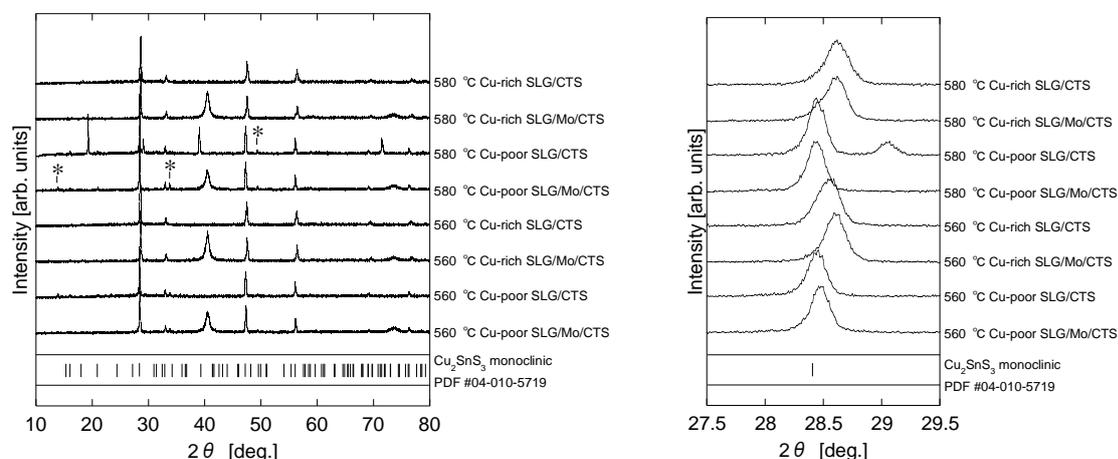


Figure 1. XRD spectra and zoomed-in spectra at diffraction angles, 2θ , around 28.5° of the sulfurized films on the Mo coated SLG and SLG substrates.

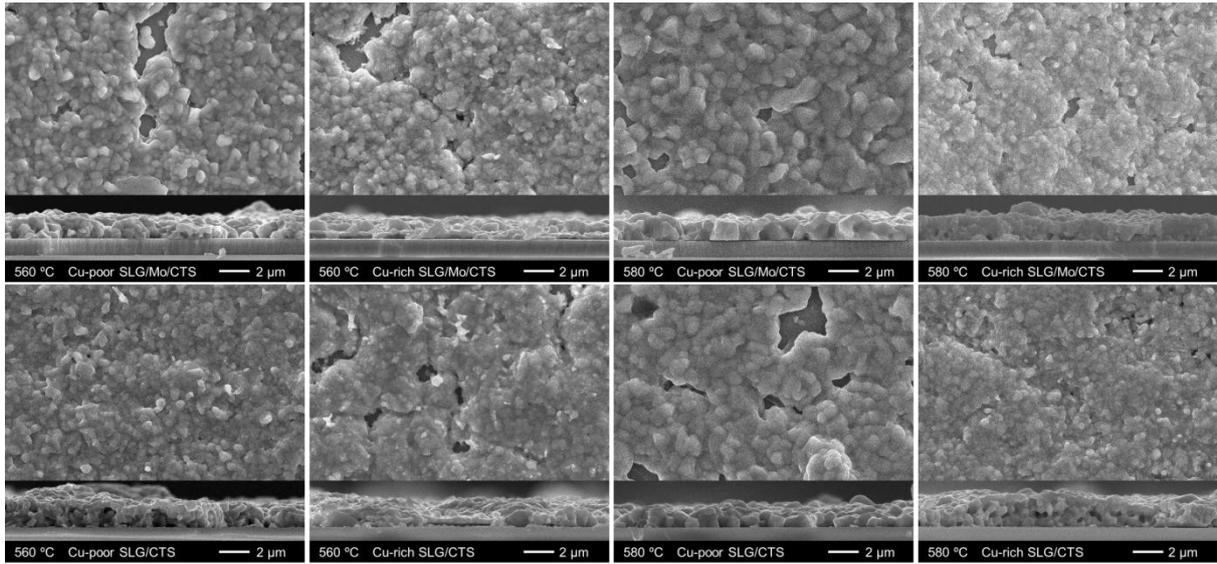


Figure 2. Surface morphology and cross-sectional SEM images of the sulfurized films on the SLG/Mo and SLG substrates.

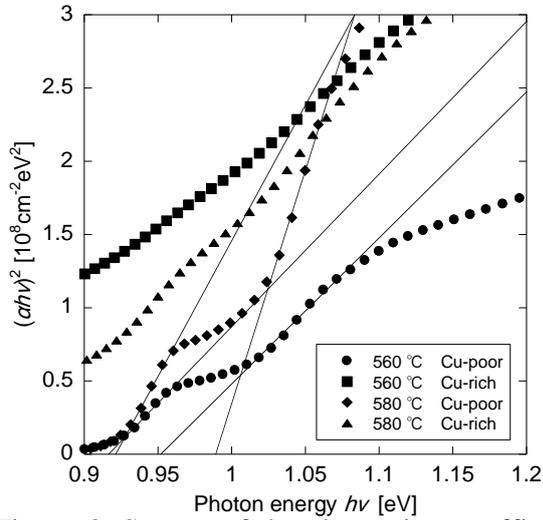


Figure 3. Square of the absorption coefficient of the sulfurized films as a function of photon energy.

Table 2. Dependence of photovoltaic and electrical properties of CTS thin films on Cu/Sn composition ratios including the best performance cell data^[3]. R_s is the series resistance and R_{sh} is the parallel resistance.

Temp. [°C]	Note	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [-]	η [%]	R_s [Ω cm ²]	R_{sh} [Ω cm ²]	Resistivity [Ω cm]	Carrier concentration [cm ⁻³]	Mobility [cm ² /Vs]
560	Cu-poor	242	28.9	0.416	2.92 ^[4]	3.7	37.8	4.62	9.55×10^{18}	0.142
	Cu-rich	0	0.20	-	0	-	-	8.64×10^{-3}	5.15×10^{21}	1.40
580	Cu-poor	224	28.0	0.389	2.44	3.13	20.4	7.31	1.43×10^{18}	0.598
	Cu-rich	0	4.80	-	0	-	-	2.02×10^{-3}	1.21×10^{21}	2.56

Cu₂SnS₃ 薄膜の発光スペクトルの観測

Observation of photoluminescence spectra from Cu₂SnS₃ thin films

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

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

Yusuke Goto⁽¹⁾, Kunihiko Tanaka⁽¹⁾, Hisao Uchiki⁽¹⁾, Naoya Aihara⁽²⁾, Hideaki Araki⁽²⁾⁽³⁾

(1) Nagaoka University of Technology (2)Nagaoka National College of Technology (3)

PRESTO, Japan Science and Technology Agency

Abstract Cu₂SnS₃ (CTS) is expected to be a material for the p-type absorber layer of thin film solar cell. It has been reported that the electric and photovoltaic properties of CTS thin films depend on the Cu / Sn ratio. In order to elucidate the cause of this dependence, photoluminescence (PL) dependence of CTS thin films on Cu/Sn ratio was investigated. Cu poor or stoichiometric sample showed PL at 0.95 eV but Cu rich sample and the PL tended to become stronger with increase in temperature.

1. はじめに

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

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

2. 実験方法

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

Table 1 Chemical composition ratio of samples

Sample name	Cu/Sn	S/Metal
Cu poor	1.77	1.03
Stoichiometry	2.00	1.01
Cu rich	2.21	0.99

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

3. 結果および考察

作製した CTS 薄膜の PL の温度特性を Fig.1 に示す. 観測温度範囲は 13-473 K である. Fig. 1 より Cu poor と Stoichiometry のサンプルではピークエネルギーは確認できないものの低エネルギー側にブロードな発光および, 約 0.95 eV にピークを持つ高エネルギー側の発光の 2 つの発光を確認することができた. 一方 Cu rich のサンプルでは, はっきりとした発光はないことが分かる. なお, いずれのサンプルでも 443K で観測されている低エネルギー側で強度が強くなる発光は黒体放射によるもので CTS 薄膜に起因するものではない. Cu poor と Stoichiometry のサンプルのみに発光が見られることから, これらの発光は Cu 空孔に起因すると推測できる. 温度依存性を見ると, 2 つのピークのうち低エネルギー側のピークは温度上昇と共に発光強度が弱くなっている. また, 発光の裾が広がっているため複数のピークがある可能性がある. 高エネルギー側のピークは約 0.95eV であり CTS のバンドギャップは報告¹⁾より 0.97eV 程度のため, この発光の起源としては伝導帯-アクセプタ準位間発光, ドナー-アクセプタ再結合発光, ドナー-価電子帯間発光の 3 種類が推測できる. 発光起源がこれらどのれに対応するのかを知るためには励起強度依存性や時間分解分光を行う必要がある. この 0.95 eV の発光は温度上昇と共に発光

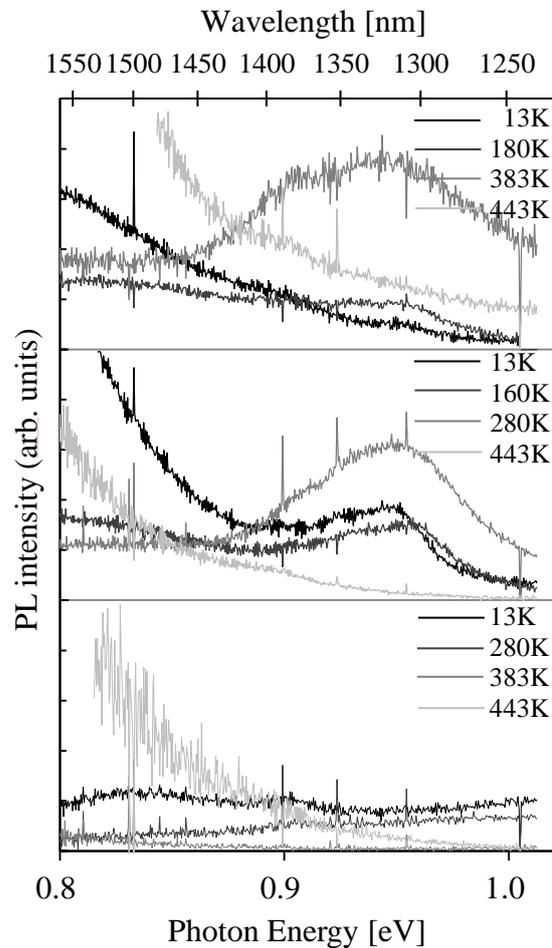


Fig.1 PL emission intensity

強度が強くなりその後弱くなるという傾向を示している。通常、半導体の PL は温度上昇と共に弱くなる。しかし、0.95 eV のピークの傾向はこれと一致していない。この原因としては近接する欠陥準位から熱励起によりキャリアが励起され発光に寄与するキャリアの再結合が増えたからと推測した。そこで論文²⁾より Fig. 2 に示すような F から G への熱励起プロセスがある発光を考え、式(1)のようにモデル化しフィッティングを試みた。

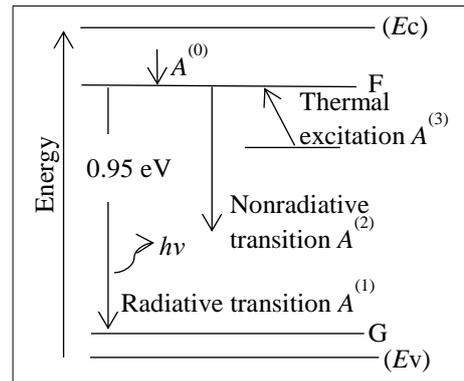


Fig.2 Fitting model

$$\frac{\partial}{\partial t} A_{(t,T)} = A^{(0)} + A^{(1)} + A^{(2)} + A^{(3)} \quad (1)$$

ここで A⁽⁰⁾ は F より高エネルギーの準位から F への遷移, A⁽¹⁾ は F からの放射再結合, A⁽²⁾ は F からの非放射再結合, A⁽³⁾ は F への熱励起を表している。これより発光強度 I(T) は式(2)のように求められる。

$$I(T) = I(0) \frac{\left\{1 + D_1 \exp\left(\frac{-E'_1}{k_b T}\right)\right\}}{\left\{1 + C_1 \exp\left(\frac{-E_1}{k_b T}\right)\right\}} \quad (2)$$

ここで E'₁ は熱励起の活性化エネルギー E₁ は非放射再結合の活性化エネルギーである。Cu poor, Stoichiometry の発光に対して(2)式のフィッティングを行った。なお、発光スペクトルの発光強度の導出は以下のように行った。①ピークの両端の 10 点を直線近似②近似した直線を全体から引く③残ったピークを積分する。プロットした観測データとフィッティング結果を Fig.3 に示す。フィッティングに使ったパラメータを Table 2 に示す。

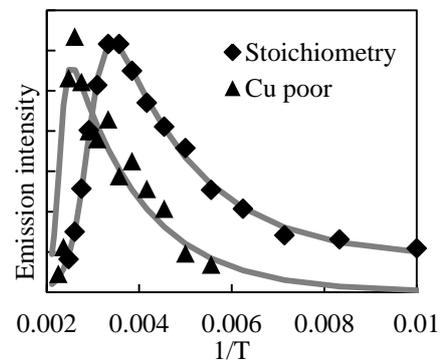


Fig.3 Temperature dependence of the PL emission intensity

Table 2 Fitting parameters

	I(0)	D ₁	E' ₁ (meV)	C ₁	E ₁ (meV)
Cu poor	8.3	1.9 × 10 ⁶	55.8	1.6 × 10 ¹¹	971.8
Stoichiometry	4.2 × 10 ⁵	47.8	48.1	2.2 × 10 ⁶	424.9

E'₁ はどちらのサンプルも数十 meV 程度であった。どちらのサンプルも発光が最大になる温度は室温 (300 K = 26 meV) 程度であり、発光強度と活性化エネルギーの関係としては妥当な値が得られた。しかし、E'₁ はどちらのサンプルも数百 meV と算出された。非放射再結合の活性化エネルギーはフォノン放出による再結合 (Fig.4) と、発光が伝導帯からアクセプタレベルへの遷移、あるいはドナーレベルからアクセプタレベルへの遷移であれば価電子帯からアクセプタレベルの熱励起による発光の減少

(Fig.5) が考えられる. フォノン放出による非放射再結合は Fig.4 に示すように基底状態と励起状態の電子のエネルギーが配位座標上で交差している場合に起こり, 図中の a→b→c の順で遷移する. この場合活性化エネルギーは Fig.4 に示す E_1 になるが, バンドギャップ 0.95 eV に対し活性化エネルギーが数百 meV になることは考えられない. また, 熱励起による発光の減少は Fig.5 に示すように, 価電子帯にある電子が熱励起によりアクセプタ準位に励起されることにより, 上準位からアクセプタレベルへ緩和する際の放射再結合が減ることにより起こる. この場合の活性化エネルギーは価電子帯からアクセプタレベルへの熱励起エネルギーである. CTS のバンドギャップが 0.97 eV であり 0.95 eV 発光が観測されているのでこの値が数百 meV であるとは考えられない.

以上のように, フィットングにより得られた活性化エネルギーで発光強度の温度依存性を説明することができなかった. これは発光強度を算出する方法に問題があったためと推測している. 今後は発光強度の算出方法の検討ならびに, 今回観測した以外の組成比での発光スペクトルの検討を行っていく予定である.

4. 結論

CTS の欠陥準位を考察するために PL の観測を行った. その結果 0.79 eV より低いエネルギーにピークを持つ発光と 0.95 eV 付近にピークを持つ発光を観測した. 0.95 eV にピークを持つ発光は温度上昇と共に発光が強くなるため, 熱励起のプロセスを含む発光であると仮定しフィットングを行った. しかし妥当な非放射再結合の活性化エネルギーを求めることはできなかった.

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

参考文献

- 1) N.Aihara *et al.*, 18th ICTMC, P08-P02(2012).
- 2) Hajime Shibata, Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 550-553.

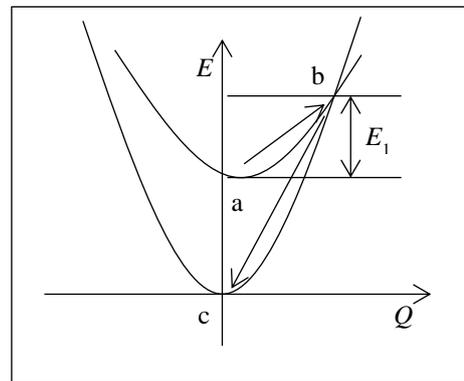


Fig.4 Configuration coordinates model

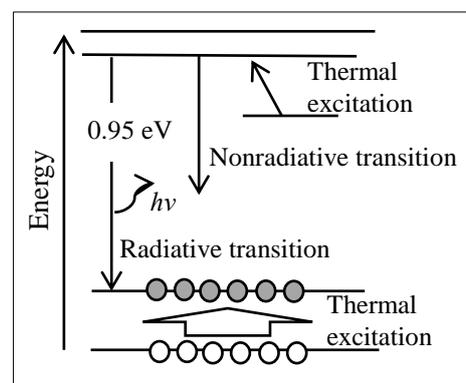


Fig.5 Thermal excitation model

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

製膜条件による特性への影響

○鈴木 俊正, 加藤 好徳, 片山 竜一, 伊藤 貴司, 野々村 修一

所属 岐大工

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

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

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

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

【謝辞】 本研究は NEDO からの委託により実施されたものである。

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

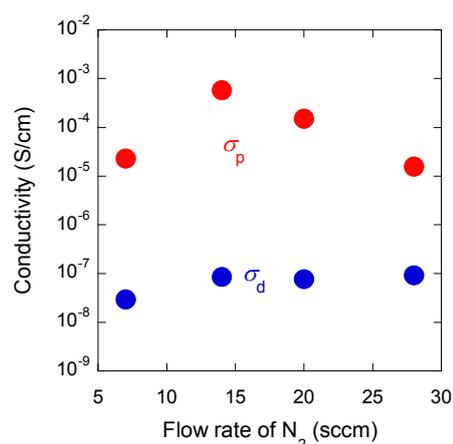


図1 N₂ 流量に対する電気伝導度の変化

硫化法を用いた SnS 薄膜のキャリア密度制御

Controlling the carrier density with a sulfur fraction
for sulfurization growth of SnS thin films

東京理科大学 総合研究機構/理工学部

久富一真, 永易京, 森賢志, 平松昂, 杉山睦

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

Research Institute for Science and Technology /

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

Abstract Tin monosulfide (SnS) has a high absorption coefficient and a suitable direct bandgap energy for solar cell. Moreover, SnS is composed of elements that are economical, safe for both the environment and the human body, and abundant in nature. This solar cell is able to be fabricated by sulfurization. Sulfurization is commercially the most desirable process because it can be used to prepare large-area films economically with a simple dry process. Sn precursor was prepared by RF sputtering method on a soda-lime glass substrate. It was sulfurized using S vapor in a quartz tube reactor. The carrier concentration of SnS thin films was controlled by sulfur flow rate. This result may indicate that Sn vacancy (V_{Sn}) acts as a shallow acceptor and is mainly responsible for the p-type conductivity of SnS.

1. はじめに

$Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ 、 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 、SnS 等のカルコゲナイド系半導体は、太陽電池材料として適切な光吸収係数やバンドギャップを有している。また、工業的に有利なセレン化法、硫化法を用いることができるため、簡便かつ低コストに大面積の薄膜を成長することができる。しかし、CIGSSe は構成元素 In、Ga が高価であり、CZTSSe は 5 元化合物であるため組成制御が難しい。一方、SnS は比較的安価で安全な Sn、S を用いており、2 元化合物であるため組成の制御も容易である。我々は S 源として S 粉末をそのまま用いた硫化法[1]による成長を行ってきた。しかし、硫化法による SnS 薄膜の成長メカニズムは未解明な点が多く、特にキャリア密度、移動度については報告例が少ない。今回は、硫化法による SnS 薄膜のキャリア密度を制御するために、硫化温度、硫化時間、硫黄流量を検討し成長を行った。

2. 実験方法

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

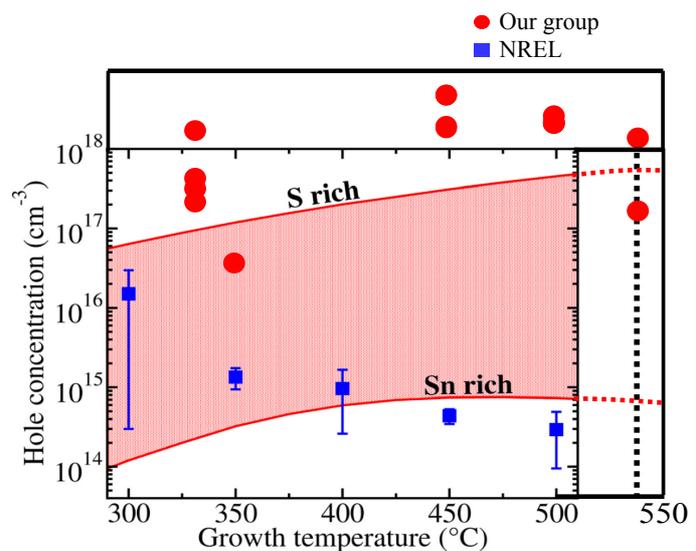


Fig.1 The carrier concentration of SnS films as a function of growth temperature with ref [2].

ル測定及び EDX 測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 はじめに

Fig.1に我々のグループが硫化成長したSnS薄膜の、硫化温度に対するキャリア密度の変化を、NRELの報告[2]と共に示す。NRELはPLD法(Pulsed Laser Deposition)にてSnSを成長している。硫化法で成長したSnS薄膜のキャリア密度がPLD法のそれと比べ高く、NRELが計算したSnSの成長温度に対するキャリア密度が取りうる領域(図中ピンク色の背景部分)のS-rich条件よりも更にキャリア密度が高くなった。硫化は、常に硫黄過剰供給下で成長を行うため、硫黄流量の制御が非常に重要であると共に、比較的キャリア密度の高いSnS薄膜が得られてしまうことを示している。そこで我々は硫化法におけるキャリア密度を制御するため、硫黄流量とS/Snを変化させた。

3.2 SnS 薄膜におけるキャリア密度の硫黄流量依存性

Fig.2に硫化温度350°C及び540°Cにおけるキャリア密度の硫黄流量依存性を示す。30~40 $\mu\text{mol/min}$ におけるキャリア密度が減少する結果が得られた。この考察は3.3に後述する。また硫化温度に対しては、350°Cの試料と比べ、540°Cの試料は総じてキャリア密度が低くなる傾向が見られた。540°Cでは硫黄の脱離が起こり350°Cに比べてS-poorの状態になる[3]。Zungerらのグループの報告によると、S-poorではS-richに比べSn vacancyが形成しにくい[2]。このため540°CではSnSの主なキャリア源となるSn vacancyが減少し、キャリア密度が減少したと考えられる。

3.3 SnS 薄膜におけるキャリア密度の S/Sn 依存性

Fig.3 にキャリア密度の S/Sn 依存性を示す。S/Sn が 0.6~0.8 においては S が増加するにつれてキャリア密度は減少する傾向にある。これは硫黄が十分に供給されず、Sn が残留した場合 Sn が蒸発[4]をし Sn vacancy を形成したと考えられる。また、0.8~1.0の間においてはキャリア密度が 10^{18}cm^{-3} と高い値で推移している。これは S-rich 条件下での成長となっており、Sn vacancy が形成しやすくなっているために高いキャリア密度となったと考えられる。また硫黄流量依存性においてキャリア密度が減少する点があるのも同様の理由と考えられる。

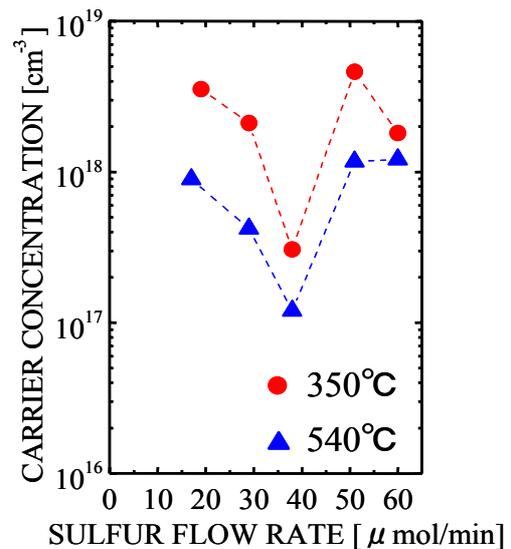


Fig.2 Carrier concentration of the SnS films as a function of sulfur flow rate.

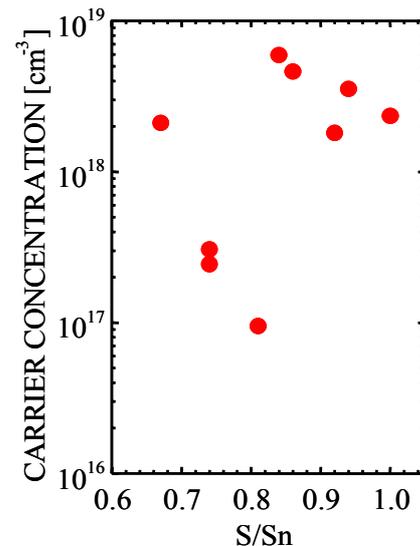


Fig.3 Carrier concentration of the SnS films as a function of S/Sn.

4. 結論

RF スパッタ法により SLG 上に Sn を堆積した。その後、硫化法により硫化温度 350~540°C で成長し、ホール測定により評価した。硫化温度 540°C、硫黄流量 32 μ mol/min において、キャリア密度が最も低い値を得た。また硫黄の供給量が少ない場合は Sn の蒸発により Sn vacancy が形成され、多い場合は S-rich 条件下となり Sn vacancy が形成されやすくなると考えられる。今後は電気特性の向上を目的とし、硫黄流量、硫化温度等の成長条件を検討する必要がある。

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

参考文献

- [1] M.Sugiyama, K.Miyauchi, T.Minemura and H. Nakanish, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 8723 (2008).
- [2] J.Vidal, S.Lany, M.d'Avezac, A.Zunger, A.Zakutuyev, J.Francis and J.Tate, Appl. Phys. Lett. **100**, 032104 (2012).
- [3] T.Hiramatsu, T.Arai, T.Hirano, T.Shimizu and M.Sugiyama, 第 59 回応用物理学関係連合講演会 於早稲田大学 18a-C1-4, 2012-03-16~18. .
- [4] A.Weber, R.Mainz and H.W.Schock, J. Appl. Phys. **107**, 013516 (2010).

可視光透過型太陽電池に向けた NiO:Cu 薄膜の成長

Growth of NiO thin films by RF sputtering method and fabrication of NiO-related solar cell

¹⁾ 東京理科大学 総合研究機構/理工学部

²⁾ 東北大学 多元物質科学研究所

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

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

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

¹⁾ Research Institute for Science and Technology /

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

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

Abstract Undoped and Cu-doped NiO films with a thickness of approximately 200–500 nm were deposited by RF magnetron sputtering on soda-lime glass (SLG) and Al₂O₃ (0001) single-crystal substrates. A carrier concentration of $9.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ and a carrier mobility of $9.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were obtained for Cu-doped NiO films prepared very low O₂ fraction in the gas phase ($[\text{O}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2)] = 0.1 \%$). An optical transmittance of > 50% in the wavelength range of 500–800 nm was obtained with substrate temperature at 340 °C. These results suggest that Cu-doped NiO films should be useful for visible-transparent solar cells.

1. はじめに

NiO は p 型の導電性を示す禁制帯幅 3.7eV¹⁾の酸化物半導体であり、Li の添加により導電性を向上させ紫外線検出器²⁾に応用されるなど、機能性ワイドギャップ半導体材料として期待されている。我々は、その特徴を活かした可視光透過型太陽電池の実現に向けてスパッタ法による NiO 薄膜の堆積を試みてきた³⁾。しかし、NiO のキャリアである Ni 空孔は透過率低下の要因^{4,5)}であるため、高透過率を示す undoped-NiO 薄膜は絶縁体に近い高抵抗体であり、デバイス設計において重要となる電気特性に関する報告は少ない。本研究では、Cu を添加し Ni との置換による Hole の形成を目的とした NiO:Cu 薄膜の堆積を行い、その電気及び光学特性について検討した。

2. 実験方法

RF スパッタ法にて、ソーダライムガラス(SLG)と Al₂O₃(0001)基板上に NiO:Cu 薄膜を 200~300nm 程度堆積した。スパッタターゲットには NiO:Cu(10mol%)を使用し、パラメータとして基板温度 T_d=100(非加熱)~340°C、スパッタガスであるアルゴンと原料ガスである酸素のガス混合比 f(O₂)=[O₂/(Ar + O₂)] = 0.1%とし、堆積中真空度は P_d=1.0Pa 一定とした。得られた試料に対し XRD 測定、透過測定及び Hall 測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 酸素混合比依存性

Fig. 1 に波長 500nm における酸素混合比に対する NiO 薄膜の透過率を示す。0.1%付近の低酸素混合比において、80%以上の透過率が得られた。一般的に酸素混合比 10~100%程度の条件下におけるスパッタ法による非加熱堆積では、NiO 薄膜は可視光領域の透過率が 40%程度と低く、実用的な透過率を得るためには 300°C 程度の加熱処理が必要となる¹⁾。今回は、NiO 薄膜を低酸素混合比で堆積したことにより非加熱成長においても高い透過率を得る事ができた。これは O-poor な条件下で堆積を行うこ

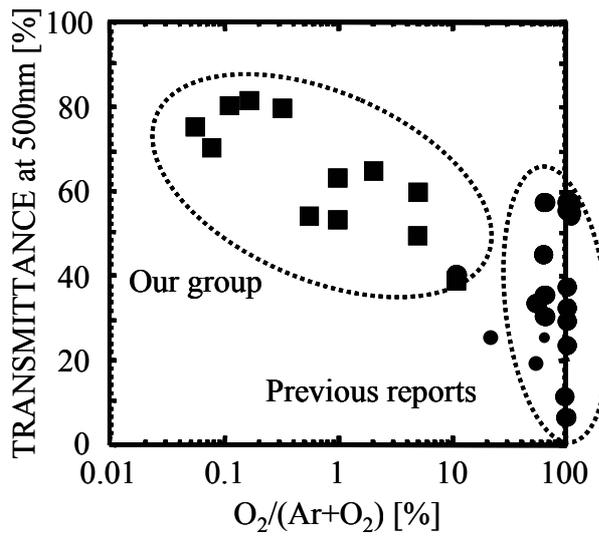


Fig.1 Optical transmittance at 500nm of NiO films as a function of $O_2/(Ar+O_2)$.

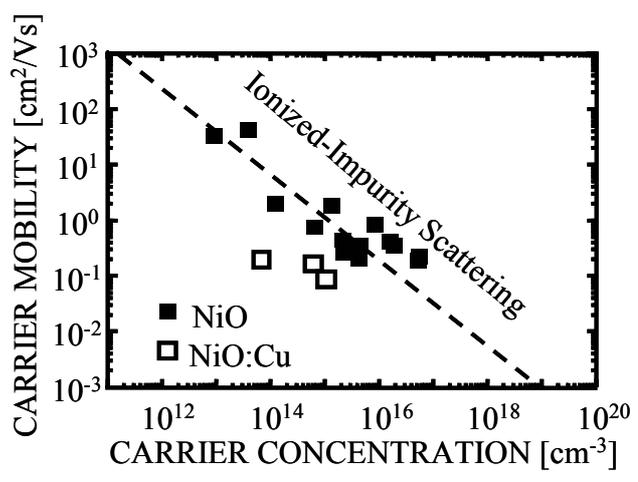


Fig.2 Carrier mobility versus carrier concentration of undoped and Cu-doped NiO films.

とにより、透過率低下の要因となる Ni 空孔の形成エネルギーが高くなり⁶⁾、結晶中の Ni 空孔が減少したためであると考えられる。

Fig.2 に NiO 系薄膜のキャリア密度と移動度の関係を示す。undoped な NiO 薄膜に比べ Cu を添加した NiO 薄膜のキャリア密度は低下している。これはターゲット中の Cu の含有率が 10mol% と過多であったため、薄膜中に添加されてはいるものの結晶品質が低下しキャリアとして働いていないと考えられる。

Fig.3 に基板温度を 100(非加熱)~340°C で成長した試料の XRD パターンを示す。温度の上昇に伴い NiO(111)回折ピークの半値幅が低下していることが確認できる。これは、マイグレーションの促進によって結晶品質が向上したためと考えられる。

Fig.4 に、基板温度を 100(非加熱)~340°C と変化させ成長した試料の透過スペクトルを示す。基板温度の上昇に伴い透過率が向上していることが分かる。また、100°C と 200°C の間に比べ 200°C と 340°C の間では透過率の上昇が著しいため、更なる基板加熱を行うことにより、高透過率な薄膜を得られる可能性を示唆している。

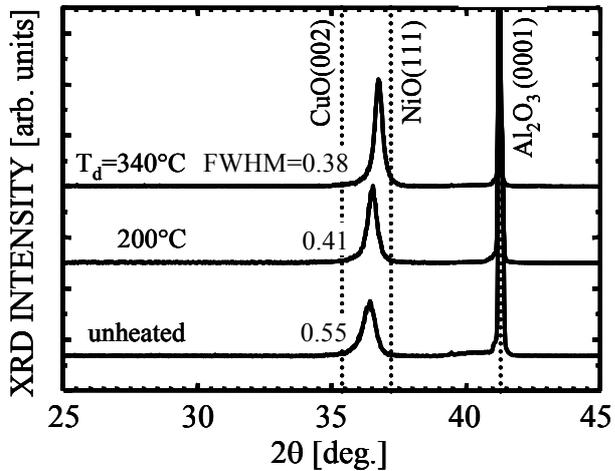


Fig.3 XRD patterns of Cu-doped NiO films as a function of deposition temperature.

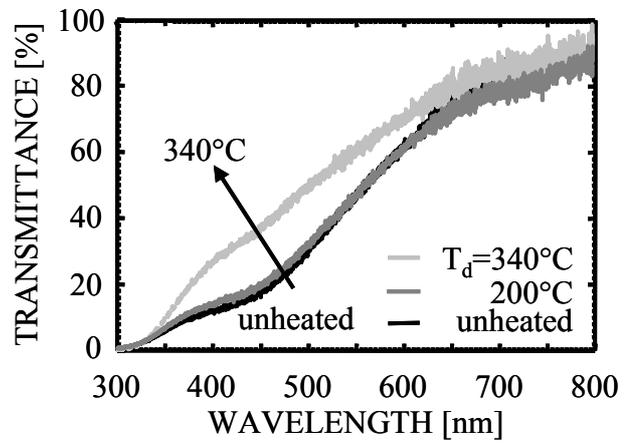


Fig.4 Optical transmittance spectra of Cu-doped NiO films as a function of deposition temperature.

4. 結論

RFスパッタ法により、NiO:Cu 薄膜をSLG 及び Al₂O₃(0001)基板上に基板温度を変化させ成長し、透過測定、XRD 測定による評価を行った。XRD 測定では、NiO(111)回折の半値幅において、基板温度 340°C で最も小さい半値幅を得た。透過測定についても、基板温度の上昇に伴い透過率が向上した。

今後は導電性の向上を目的とした Cu 含有率等の成長条件の検討が必要である。

謝辞 Hall 測定に関してご協力頂きました(独)産業技総合研究所の菊地直人博士に感謝致します。また本研究の一部は物質・デバイス領域共同研究拠点、東京理科大学総合研究機構先端デバイス研究部門およびグリーン&セーフティ研究センターの援助を受けた。

参考文献

- 1) H. Sato, T. Minami, S. Tanaka and T. Yamada, Thin Solid Films, **236**, 27 (1993).
- 2) H. Ohta, H. Ohta, M. Kamiya, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Thin Solid Films, **445**, 317 (2003).
- 3) Our group, JSAP-12Fall 14p-C13-1. etc.
- 4) H. Tippins, Phys. Rev. B, **1**, 126 (1970).
- 5) E. Antolini, J. Mater. Sci., **27**, 3335 (1992).
- 6) S. Lany, J. O. Guillén, and A. Zunger, Phys. Rev. B, **75**, 241203 (2007).

対向ターゲット式反応性交互スパッタ法による p 形 NiO 薄膜の作製

Preparation of p-type NiO thin films

by a reactive-sputtering method with a pair of facing Ni targets

高橋雄大¹⁾, 古谷靖明²⁾, 野本隆宏²⁾, 坪井望^{2, 3)}

1)新潟大院自然科学研究科, 2)新潟大工, 3)新潟大超域研究機構

Abstract : Transparent conducting oxide (TCO) films have generally n-type conductivity, and are used as transparent electrodes in various devices. For p-type transparent conductivity of oxide thin films, Although NiO films and CuAlO₂ films are reported, their conductivity are worse than n-type oxide thin films. From a view of application of transparent electronics device and high-efficiency solar battery device, various reserch and development are done.

In this study, Preparation of NiO thin films were tried varying oxigen contents or substrate temperture with facing target sputtering (FTS) system. FTS can sputter easily Ni that magnetic metal is because it impress a perpendicular magnetic field between a parallel target side facing each other. and Not being collision damage of high energy charged particle into deposited films by the plasma enclosure between both targets is advantage.

1. はじめに

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

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

2. 薄膜の作製

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

3. 結果と考察

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

薄膜の透過率スペクトルを図 2 に示す。300nm 付近から立ち上り, NiO の XRD ピーク強度の増加に伴って透過率が向上する傾向があった。

一方, p 形導電率は NiO の XRD ピーク強度の増加に伴って, 低下する傾向があった。これらの事実は, 結晶性向上は透明性向上に寄与するものの, アクセプタ的眞性欠陥濃度の減少を引き起こしている可能性を示唆しているのかもしれない。

また, NiO ができた条件のうち, 比較的結晶性の良いもの[(d)の基板温度 200°Cで酸素濃度 60%]の条件で, Ni 側の基板停止時間を 20 秒, Ag 側の基板停止時間を 0.1 秒として, Ag の添加を試みた。図 3,4 はそれぞれ, Ag 添加膜と無添加膜の XRD, 透過率スペクトルを示す。

Ag 添加した膜において XRD, 透過率に大きな変化はなかったものの, ホール効果測定ではキャリア濃度増加に伴い, 導電率は $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度にやや増加した。

また, EPMA により Ag 含有量は約 3% であった。

3. まとめ

基板温度が高く酸素濃度が低い条件で作製した無添加 NiO 薄膜は, 結晶性, 透過率, 移動度が向上するものの, 正孔濃度が低下す

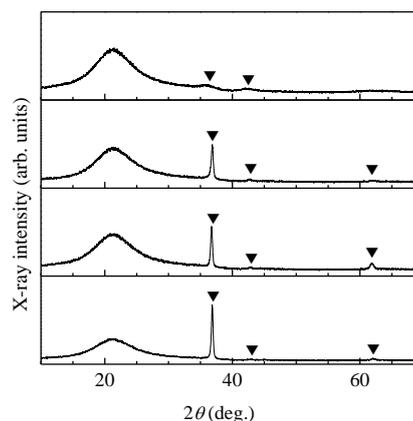


Fig.1 X-ray diffraction patterns of NiO films. (a) $T_{\text{sub}} = \text{RT}$, O_2 100%, (b) $T_{\text{sub}} = \text{RT}$, O_2 60%, (c) $T_{\text{sub}} = 200$, O_2 100%, (d) $T_{\text{sub}} = 200$, O_2 60%. \blacktriangledown is identified from PDF data of NiO(#47-1049).

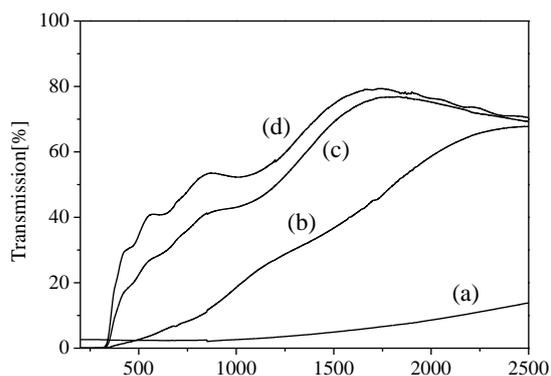


Fig.2 Transmission spectrum of NiO films. (a) $T_{\text{sub}} = \text{RT}$, O_2 100%, (b) $T_{\text{sub}} = \text{RT}$, O_2 60%, (c) $T_{\text{sub}} = 200$, O_2 100%, (d) $T_{\text{sub}} = 200$, O_2 60%.

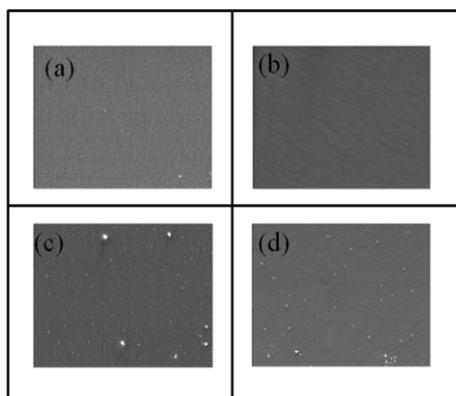


fig.3 SEM images of NiO film surfaces. (a) $T_{\text{sub}} = \text{RT}$, O_2 100%, (b) $T_{\text{sub}} = \text{RT}$, O_2 60%, (c) $T_{\text{sub}} = 200$, O_2 100%, (d) $T_{\text{sub}} = 200$, O_2 60%.

る傾向があった。これは、アクセプタとして振る舞う可能性のある真性欠陥(例えば V_{Ni})の減少を示唆しているのかもしれない。また、Ag 添加により、結晶性、透過率、移動度での顕著な変化は観られなかったものの、不十分ではあるが正孔濃度増加による導電率向上の傾向が観られた。

今後は、無添加 NiO 薄膜では堆積条件の最適化により、アクセプタ真性欠陥の高濃度化と、高透過率性の両立を探り、Ag 添加 NiO 薄膜では導電率と透過率の Ag 添加条件依存性の明確化について調べていきたい。

参考文献

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

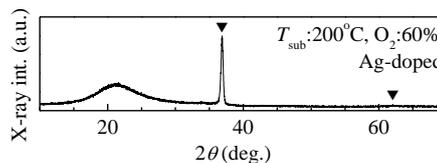


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Ag-doped NiO films.

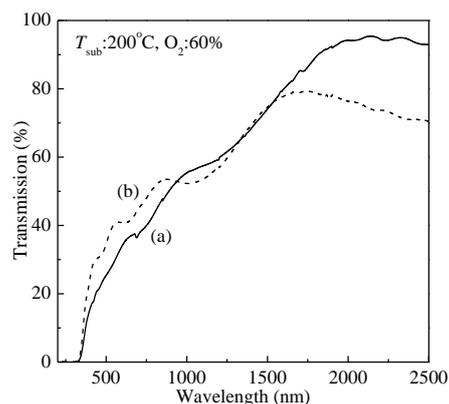


Fig. 5 Transmission spectra of (a) Ag-doped and (b) undoped NiO films.

Ce³⁺添加による CaGa₂S₄ 中の欠陥の ESR 測定

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

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

Nihon Univ.¹, Tokyo Univ. of Science²,

Ittetsu Kitajima¹, Takeo Takizawa¹, Chiharu Hidaka¹, Shigetaka Nomura²

Abstract In order to obtain the evidence of the complex centers consisting of a Ce³⁺ ion and a sulphur vacancy in the lattice of CaGa₂S₄ compounds, ESR measurements are carried out using CaGa₂S₄ single crystals doped with Ce³⁺ as well as those annealed under sulphur atmosphere or in vacuum. The former sample shows no change in the ESR spectra. However, in the latter one, its weak ESR signals become weaker than those of the as-grown samples. This result indicates that additional sulphur vacancies are induced more under the high temperature conditions in vacuum. The complex centers seem to be transformed into different kinds of complex centers consisting of a Ce³⁺ ion and several vacancies around it.

1. 序論

希土類元素 (REE) を添加した CaGa₂S₄ は、照明用蛍光体として期待されており、基礎及び応用的な観点から、幅広く研究がおこなわれている。添加した三価の REE は、この母体結晶中で二価の Ca サイトを置換し、占有したサイトにおいて価数の不一致が生じる。その結果、結晶の全電荷を中性に保つために置換サイト周囲にある種の欠陥が生じ、欠陥と添加イオンの複合中心が形成される。一般的に、この種類の複合中心は REE³⁺の物理的な特性に影響を与えるため、複合中心の環境や対称性の調査は蛍光体の発光効率の改善に役立つ。

前回までに、この REE³⁺を添加した際に生じる複合中心を調査する目的で、我々は Ce³⁺を添加した CaGa₂S₄単結晶試料を用いた ESR 測定を行った [1]。ESR 信号の角度依存性の結果から、Ce³⁺を起源とする 4 本の強い ESR 信号 (A 信号) が非等価な 3 つの Ca²⁺サイトを置換した Ce³⁺に由来していることを明らかにした。また Fig. 1 に示すように、Ce³⁺に起因する 20 本以上の弱い信号が観測され、A 信号とほとんど同じ角度依存性を示す事が分かった。この弱い信号は、結晶内に生じた複合中心に起因しており、複合中心は Ca²⁺サイトを置換した Ce³⁺とその周囲の一つの硫黄の欠陥に由来していると推測した。そこで本報告では、前回予想された硫黄欠陥より成る複合中心の存在を明らかにするために、後熱処理を施した CaGa₂S₄:Ce³⁺単結晶の ESR 測定を行った。ここでは、結晶内の硫黄欠陥の増減を 2 つの方法で試みたのでその結果を報告する。

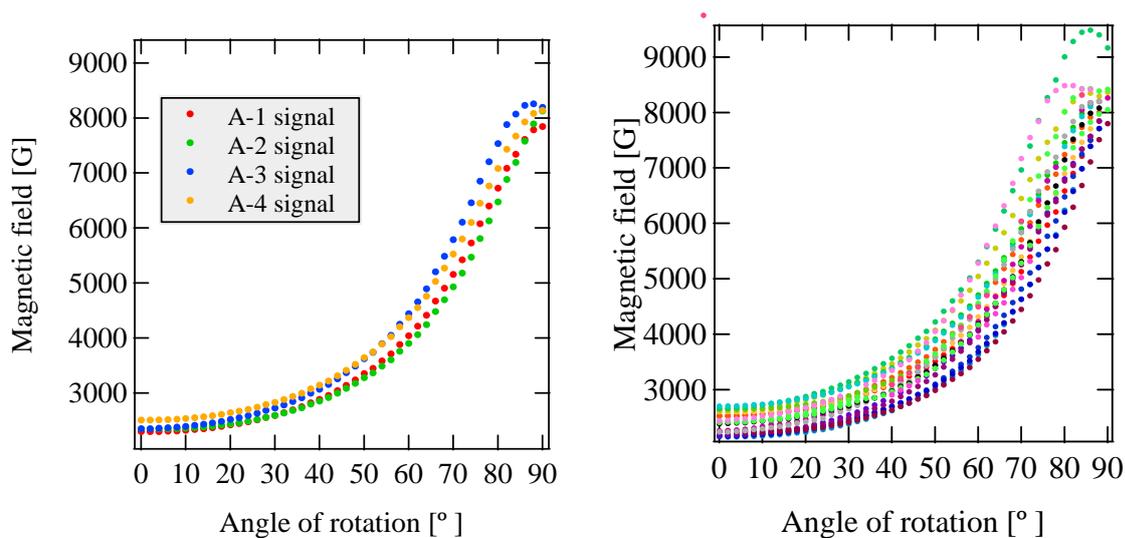


Fig. 1 Angular variation of ESR signals due to Ce^{3+} ions rotated around the a -axis from the [010] to the [001] crystallographic axis [1].

2. 実験方法

本実験に使用した $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ 0.2 mol% 単結晶試料は、これまでの報告と同様に、出発原料である CaS (純度: 4N), Ga_2S_3 (共に 6N の Ga と S から合成), Ce_2S_3 (4N) を固相反応させ、得られた多結晶を粉砕した後、真空封入し、水平ブリッジマン法によって 30 時間かけて結晶成長を行った [1, 2]。作製した試料の方位は、背面反射ラウエ法により決定し、約 1~3 mm 角に成形した後、2 種類の条件で後熱処理を施した。一つは結晶内の硫黄欠陥を減少させるために、石英管に試料と硫黄を入れ、真空封入し、試料側の温度を 950 °C、硫黄側の 410 °C に設定し 5 時間熱処理を施した。もう一方は、硫黄欠陥の量を増やすため、石英管に試料のみを入れ、真空封入を行い、910 °C で 5 時間熱処理を行った。Figure 2 に後熱処理に使用した石英管の概略図を示す。ESR 測定は、JEOL JES-FA300 ESR spectrometer を用いて、結晶の a 軸を回転軸として b - c 面内で回転し、4.2 K で測定を行った。

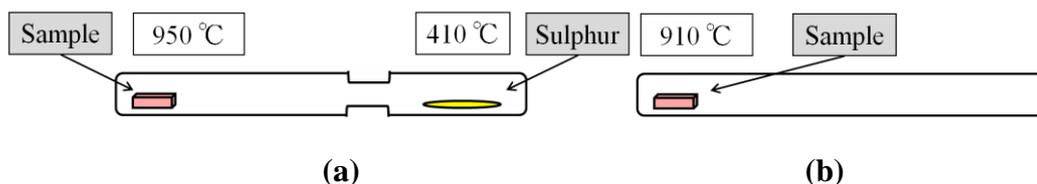


Fig. 2 Schematic view of the respective annealing tubes for (a) under the sulphur atmosphere, and (b) in vacuum.

3. 結果及び議論

Table 1 に後熱処理を行う前後の試料の質量を示す。硫黄雰囲気中で熱処理を行った試料は、わずかに質量が減少したが、真空中で熱処理を行った試料では質量が 2.2 mg 減少している事がわかる。また、真空中での熱処理の後、石英管の先端部に硫黄らしき白濁が観測された。

Table 1 Weights of samples before and after annealing

	Weight of the sample before annealing [g]	Weight of the sample after annealing [g]
Sulphur annealed sample	0.0100	0.0094
Vacuum annealed sample	0.0259	0.0237

Figure 3 に硫黄雰囲気下で熱処理を施した試料の印加磁場方向を b 軸から 70° 傾けた際の ESR スペクトルを示す*。この結果から、硫黄雰囲気下で熱処理を行った試料は、ESR スペクトルにほとんど変化が無かった。一方、真空中で熱処理を行った試料では、Fig. 4 に示すように、4 本の強い ESR 信号はほとんど変化が無いが、付随した弱い信号の強度がさらに弱くなる事が分かった。

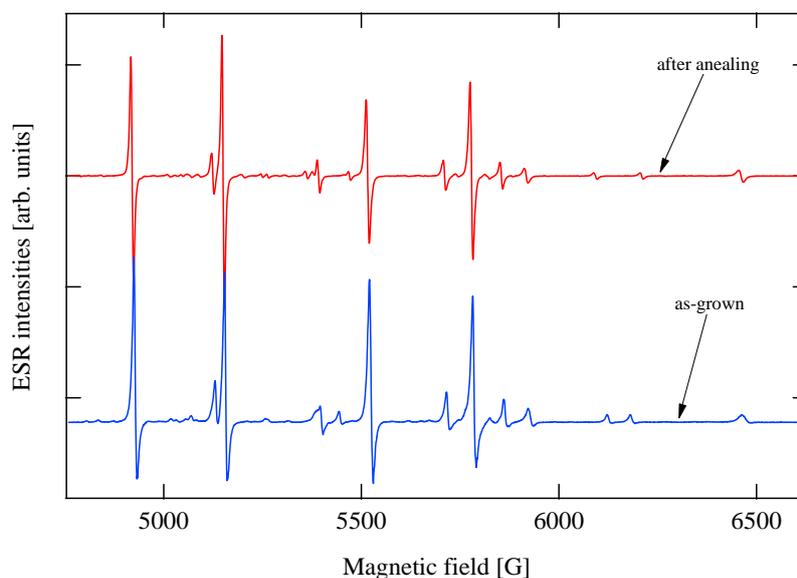


Fig. 3 ESR spectra of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ as-grown and post sulphur annealed samples at 4.2 K: static magnetic field is applied in the direction deviated from the b -axis by 70° .

* ここで、熱処理前の ESR スペクトルが非対称な微分形であるのは、極低温下によるスピン緩和時間の変化によるためであり、測定時間や測定温度の微調節で対称的な形状となる。

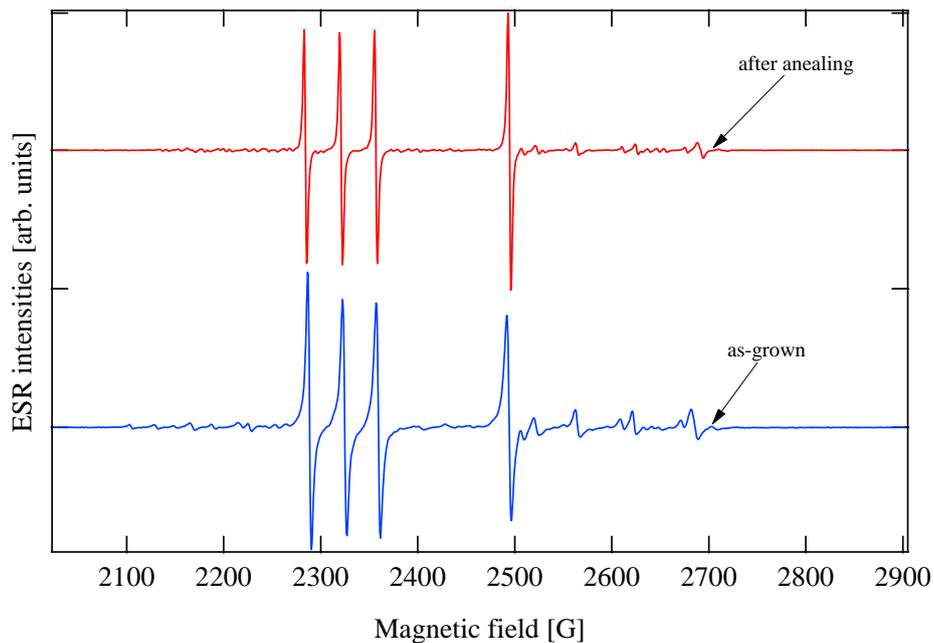


Fig. 4 ESR spectra of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ as-grown and post vacuum annealed samples at 4.2 K: static magnetic field is deviated from the b -axis by 10° .

これらの結果から次の事が予想される。まず、硫黄雰囲気下での熱処理では、試料が硫黄蒸気に晒されるが、硫黄が結晶内に侵入せず、硫黄欠陥を埋めることが出来ないと考えられる。また、真空中での後熱処理では、 Ce^{3+} サイト周辺に複数個の硫黄欠陥が生じることで、本来一つの硫黄欠陥から成っていた複合中心の相対的な量が減少し、結果として信号強度の減少を引き起こしたと考えられる。結果として、複数個の硫黄欠陥より成る複合中心からの ESR 信号の強度が増加していると考えられるが、ESR 線の重なりが複雑なため、現在は確認できていない。

4. まとめ

Ce^{3+} 添加により生じた硫黄欠陥による複合中心の存在とその特性を明らかにするため、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ 単結晶試料に後熱処理を施し、ESR 測定を行った。真空中での熱処理の結果、試料の質量が減少し、弱い ESR 信号の強度に減少が見られた。これは、複合中心に複数個の欠陥が生じ、新たな ESR 中心が発生したと推測されたが、現段階では確証的な結果は得られていない。

謝辞

本研究は、文部科学省の私立大学戦略的研究形成基盤形成支援事業(平成 21 - 25 年度) による助成を受けた。

参考文献

- [1] 北嶋一徹, 滝沢武男, 日高千晴, 野村重孝, 第 73 回応用物理学会講演会 予稿集 (2012) 12a-PA4-11.
- [2] C. Komatsu-Hidaka, T. Takizawa, *J. Cryst Growth.* **222** (2001) 574-578

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

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

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

Nihon Univ.¹, Tokyo Univ. of Science²,

Ittetsu Kitajima¹, Takeo Takizawa¹, Chiharu Hidaka¹, Shigetaka Nomura²

Abstract To clarify the enhancing effect on the red emission of CaGa₂S₄:Mn²⁺ by codoping rare earth elements (REE), ESR measurements have been carried out for single crystals codoped with Mn²⁺ and REE³⁺ of different concentrations. In the case of samples showing the enhancement of Mn²⁺ emission, the additional ESR lines are observed as REE³⁺ (La, Ce) concentrations increase. On the other hand, the sample without enhancement does not show any additional ESR signals other than Yb³⁺ one. From the angular variation of the ESR lines, it is expected that Mn ions in the lattice are affected to change in valence and are no more orbital quenched by neighboring REE³⁺. The result confirms the formation of the cluster consisting of Mn²⁺ and a neighboring REE³⁺ both in the Ca²⁺ sites.

1. 序論

遷移金属や希土類元素 (REE) を添加した CaGa₂S₄ は、紫外線照射下において様々な発光を示す。特に、高輝度な青色及び緑色の発光が Ce³⁺ と Eu²⁺ をそれぞれ添加することで得られており、同一母体を使用した白色発光の実現が期待されている。しかしながら、現在までに同程度の輝度を持った赤色蛍光体は見つかっていない。我々は、この赤色発光の補完材料として、CaGa₂S₄:Mn²⁺ の弱い赤色発光に着目し、REE 共添加によりこの発光の増強を図った。この結果、REE 共添加により最大 30 倍に増感された赤色発光が得られた [1]。これまで、光学特性 [1, 2] や、DV-X α 法 [3]、そして ESR 測定 [4] などの技法を用いて、赤色発光の増感のメカニズムの解明を行ってきた。現在までの研究から、Suzuki らによって Ce³⁺ が複数の Mn²⁺ によって囲まれたクラスターモデルが提案された [2]。しかし、このクラスターの存在を示す実験的な証拠は未だ見つかっていない。そこで本研究では、上述の赤色発光に対し、増感を示す場合と、示さない場合の Mn²⁺, REE³⁺ の共添加の組み合わせについて CaGa₂S₄ 単結晶試料の ESR 測定を行い、Mn²⁺ の赤色発光増感の起源を調査した。ここで、増感を有する組み合わせとして La³⁺, Ce³⁺ を、増感の無いものとして Yb³⁺ を採用した。

2. 実験方法

実験で使用した CaGa₂S₄:Mn²⁺_x, REE³⁺_y (REE = La, Ce, Yb : x = 0.2mol%, y = 0, 0.02, 0.05, 0.2 mol%) 単結晶試料は、水平ブリッジマン法により結晶成長を行った。試料の作製方法は以前に報告した論文と同様である [4, 5]。作製した試料は、背面反射ラウエ法により結晶軸の方位

を決定し、成形を行った。ESR 測定は、JEOL JES-FA300 ESR spectrometer を用いて 4.2 K で行った。また ESR 信号の角度依存性は、結晶の各主軸を回転軸として行った。PL 測定は得られた単結晶を粉末にし、内径 3 mm ϕ の石英管に詰めて行った。ここで、励起源には He - Cd レーザー(Omnichrome, 3056-15M, 23 mW) を使用し、分光・検出器にはマルチチャンネルディテクター(HAMAMATU, PMA-11) を用いた。

3. 結果及び議論

実験で使用した試料の PL スペクトルを、Fig. 1 に示す。La³⁺, Ce³⁺を共添加した場合には、REE³⁺共添加による Mn²⁺の赤色発光の増感が見られ、他方 Yb³⁺共添加試料では、Mn²⁺の発光が減少していた。次に増感の見られた試料の ESR スペクトルを Fig. 2 に、そして 0-1500 G と 5000 G 以上に見られた特異的な ESR 信号を拡大したものを Fig. 3 に示す。ここで、Fig. 2 及び Fig. 3(a)は磁場を結晶の *c* 軸方向に印加し、Fig. 3(b)は磁場の向きを *b* 軸方向から 4° 傾けている。これらの図より、REE³⁺の共添加濃度が増加するに従い、本来の Mn²⁺の ESR 信号の強度が減少し、ブロードな未知の信号が現れることがわかる。一方、増感の見られなかった Yb³⁺の共添加の組み合わせでは、Fig. 4 に見られるように未知の信号は現われず、Mn²⁺の信号が観測された。以上の結果から、この新しく観測された未知の信号が、Mn²⁺の発光の増感と強い相関をもつことが分かった。そこで、この信号の起源を特定するために、ESR 信号の角度依存性を調査した。

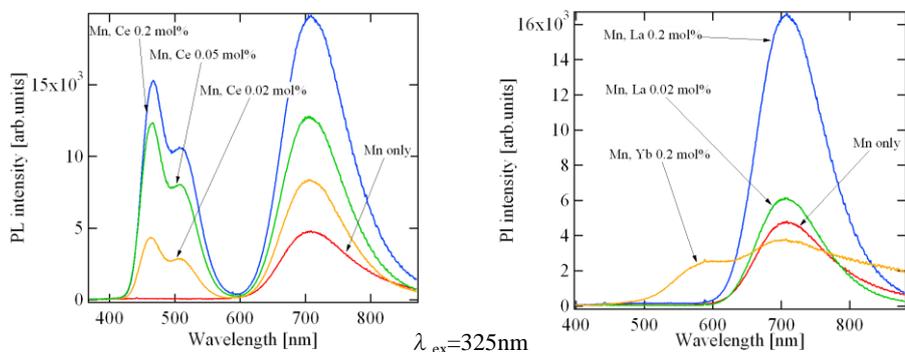


Fig.1 PL spectra of CaGa₂S₄:Mn²⁺, REE³⁺ (REE = La, Ce, Yb) with different concentrations.

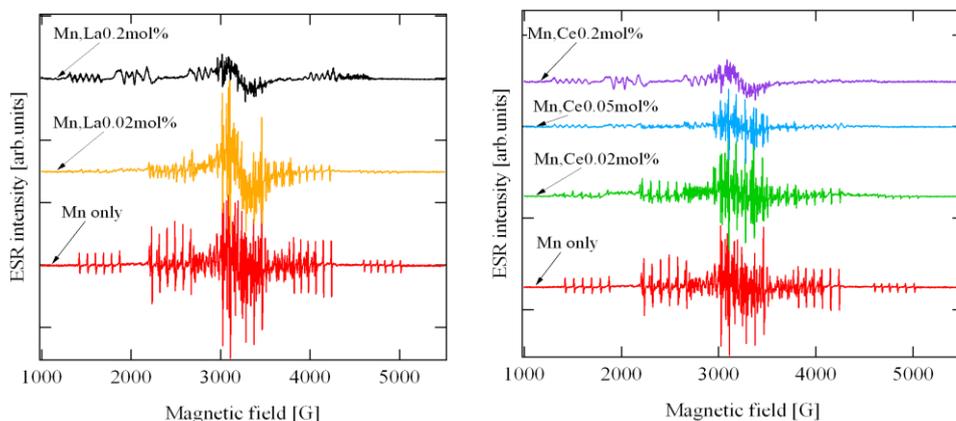


Fig.2 ESR spectra of CaGa₂S₄:Mn²⁺, La³⁺ or Ce³⁺ showing enhancement of Mn²⁺ emission with different REE³⁺ concentrations at 4.2 K.

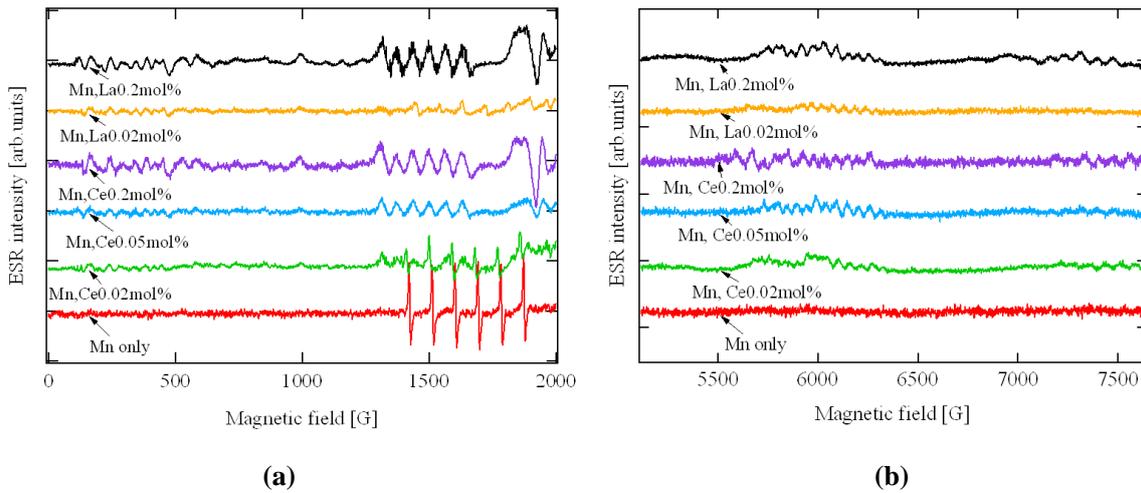


Fig.3 Enlarged view of the ESR spectra of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$, La^{3+} or Ce^{3+} with different concentrations in the magnetic field region of (a) 0-2000 G and (b) 5000-7700 G at 4.2 K.

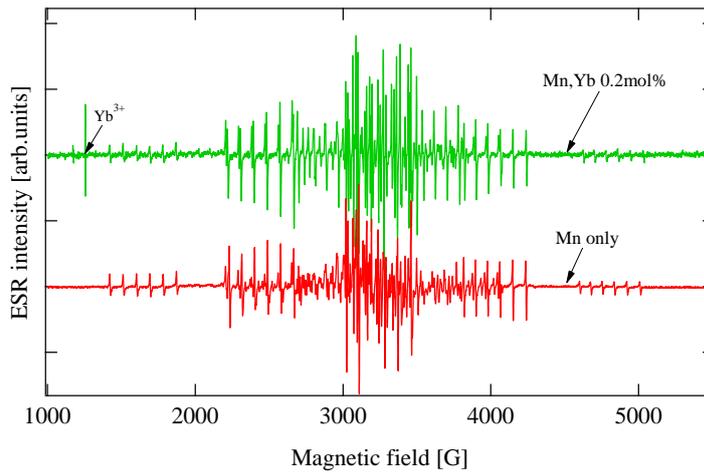


Fig.4 ESR spectra of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$, Yb^{3+} without enhancement effect at 4.2 K.

Figure 5 に $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 0.2 mol%, La^{3+} 0.2 mol% 試料の各結晶軸の周りで試料を回転した際の未知の ESR 信号の角度依存性を示す。ここで、 a 、 b 及び c 軸周りの回転の初期印加磁場方向は、それぞれ $[001]$ 、 $[00\bar{1}]$ 、 $[010]$ 方向とした。この未知信号の角度依存性は、増感のある別の試料でも同様であるため、 Mn イオンに由来する信号であると考えられる。この未知の信号は最大 8000 G まで ESR 信号の共鳴位置が変化し、 g 値が 2 から大きくずれており、通常の Mn^{2+} では説明できない。従って、共添加した REE^{3+} の影響により、結晶内の Mn の価数に変化していることが予想される。すなわち、結晶内の Mn^{2+} は REE^{3+} とクラスターを形成することで、価数に変化し、通常観測される Mn^{2+} の ESR 信号と異なった角度依存性を示すと考えられる。

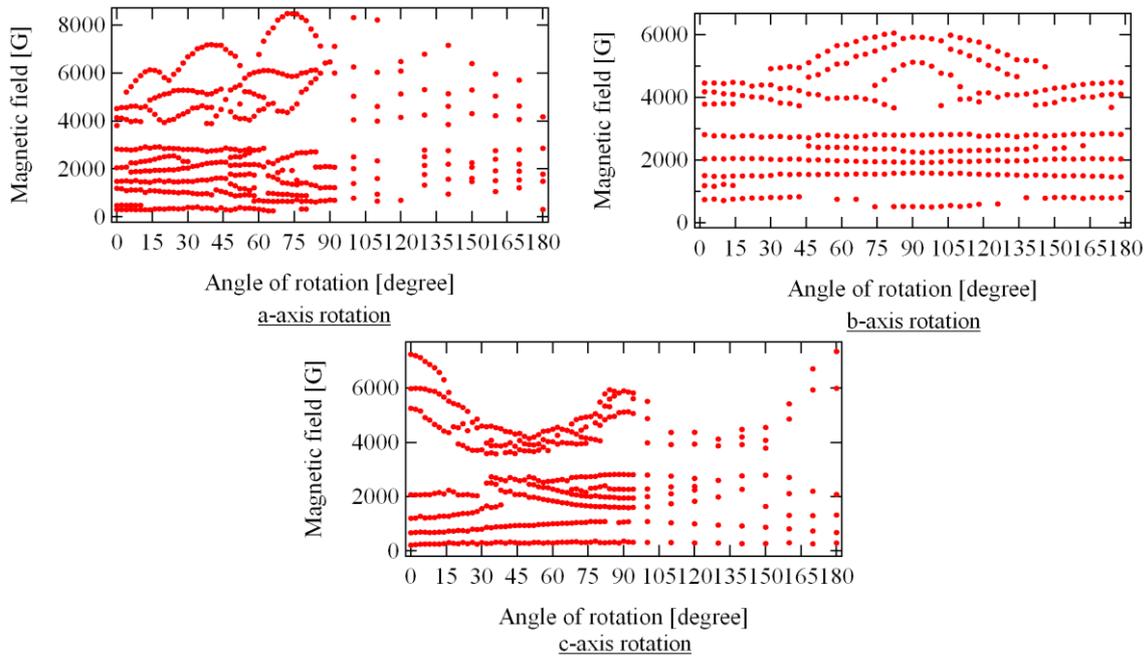


Fig.5 Angular variation of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{La}^{3+}$ rotated around the three crystallographic axes at 4.2 K.

4. まとめ

REE^{3+} 共添加による Mn^{2+} 赤色発光の増感効果のメカニズムを解明する目的で、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}_x, \text{REE}^{3+}_y$ ($\text{REE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Yb} : x = 0.2 \text{ mol}\%, y = 0, 0.02, 0.05, 0.2 \text{ mol}\%$) 単結晶試料を作製し、ESR 及び PL 測定を行った。増感のある試料では、 REE^{3+} 添加濃度の増加に伴い、 Mn^{2+} の PL ピーク強度が増強され、未知の ESR 信号が観測された。しかし、増感のない試料ではこの効果が見られなかった。未知の信号の角度依存性の調査から、この信号は REE^{3+} により価数が増変した Mn に由来していることが示唆されたが、確証的な情報はまだ得られていない。しかし、この未知の信号が Mn^{2+} の赤色発光に大きく関与していると考えられるため、更なる調査が必要である。

謝辞

本研究は、文部科学省の私立大学戦略的研究形成基盤形成支援事業(平成 21 - 25 年度) による助成を受けた。

参考文献

- [1] F. Boitier, C. Hidaka, T. Takizawa, *J. Lumin.* **129** (2009) 554-562
- [2] 鈴木昭宏, 滝沢武男, 日高千晴, 野村重孝, 第 59 回応用物理学関係連合講演会 予稿集 (2012) 17p-E2-3.
- [3] S. Nomura, T. Takizawa, M. Kai, S. Ando, *Phys. Status Solidi C* **6** (2009) 1317-1320
- [4] T. Takizawa, T. Obonai, S. Nomura, C. Hidaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 05FG01
- [5] C. Komatsu-Hidaka, T. Takizawa, *J. Cryst Growth.* **222** (2001) 574-578

EuGa₂S₄ スパッタ膜の発光と透過率

Photoluminescence and transmittance of sputtered EuGa₂S₄ films

静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科
土肥稔

Minoru Dohi

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

Abstract The sputtered EuGa₂S₄ films deposited on the substrates heated at 550-640 °C had the surfaces smoother than that of films post-annealed at 800-900 °C. The Eu₃Ga₅O₁₂ films deposited on the substrates heated at 660-800 °C were transparent and colourless, and had smooth surfaces. The films were deposited on the cooled substrate for 30 min and sequentially deposited on the substrate heated at 640-700 °C for 10-30 min. The films had high transmittances and exhibited yellow green emission.

1. はじめに

化学量論組成比化合物である EuGa₂S₄ は、Eu 発光中心濃度が高く、発光量子効率や発光再結合確率も高いことから、レーザへの応用が期待されている^{1,2)}。高い発光中心濃度は高い光学利得につながることから、EuGa₂S₄ を薄膜化することにより、面発光レーザの作製の可能性が考えられる³⁾。薄膜化の方法の一つにスパッタリングが挙げられるが、基板を冷却して作製した EuGa₂S₄ スパッタ膜は、スパッタしたままでは発光を示さず、800~950 °C でアニールすることではじめて発光が観察できる。しかし、アニールの過程で表面が荒れるため、これがレーザ応用への妨げとなる⁴⁾。今回、我々は、基板を加熱した状態でスパッタ膜を作製し、アニール無しで発光を観察するとともに、表面の荒れを抑えることを試みた。

2. 実験

ターゲットの原料としては、粉末 EuS (純度 3N) および粉末 Ga₂S₃ (純度 4N) をモル比で 1:1、合計 8.4 g 混ぜ合わせた。原料を石英製シリンダーに入れて、約 10⁻³ Pa の真空に引いた後、0.9 atm の Ar 雰囲気中 955 °C で 5 時間アニールした。そして、メノウの乳鉢で粉末状にし、エタノールとともに外径 90 mm、高さ 20 mm の透明石英ガラス製シャーレに入れて均一にし、エタノールを自然蒸発させてターゲットとした。

膜の作製には rf マグネトロンスパッタ装置 (ANELVA, FP-21) を使用した。スパッタ雰囲気ガスは Ar を用い、ガスの流量を 8.0 sccm、圧力 8 Pa とした。スパッタ時の rf パワーは 400 W、スパッタ時間は 30 分とした。基板は熔融石英ガラス板 (10×10×0.5 mm) を用い、基板を冷却 (水冷) して成膜、または、セラミックヒーターで加熱し、スパッタ時の基板温度 550~800 °C で成膜を行った。基板を冷却して作製

した膜は、Ar 雰囲気中、800~900 °Cでアニールした。

膜厚は表面荒さ測定装置 (Kosaka Laboratory, SE-30D)、表面形状は超深度カラー3D形状測定顕微鏡(KEYENCE, VK-9500)、組成は蛍光 X 線分析装置 (Rigaku, ZSX Primus II)、X 線回折は簡易 X 線回折装置 (Rigaku, Mini Flex)、発光スペクトルは分光蛍光光度計 (Hitachi F2000)、量子効率絶対 PL 量子収率測定装置 (Hamamatsu, C9920-02)、透過率はマルチチャンネル分光器 (Hamamatsu, PMA-12)で測定し、膜の評価を行った。

3. 結果および考察

冷却した基板、および、550-640 °Cで加熱した基板上に作製した膜の膜厚は 2.0 μmであった。また、660-800 °Cで加熱した基板上に作製した膜の膜厚は 0.40 μmであった。スパッタ時間はすべて 30 分であるので、660 °C以上の基板で作製した膜の成長速度は 640 °C以下で作製した場合の 1/5 であることが分かる。冷却した基板、および、550-640 °Cで加熱した基板で作製した膜の色は黄色であったが、660 °C以上の基板で作製した膜は無色透明であった。

膜の表面状態を Fig.1 に示す。冷却した基板上に作製した膜は平坦で滑らかであったが、850 °Cでアニールすると、Fig.1(a)のように膜は荒れ、ざらついた表面になった。610 °Cで加熱した基板上に作製した膜の表面は Fig.1(b)のように(a)に比べて滑らかになっている。また、Fig.1(c)および(d)は、それぞれ 700 °C、800 °Cで加熱した基板上に作製した膜であるが、グレインライクな領域が見られ、膜自体は平坦であった。

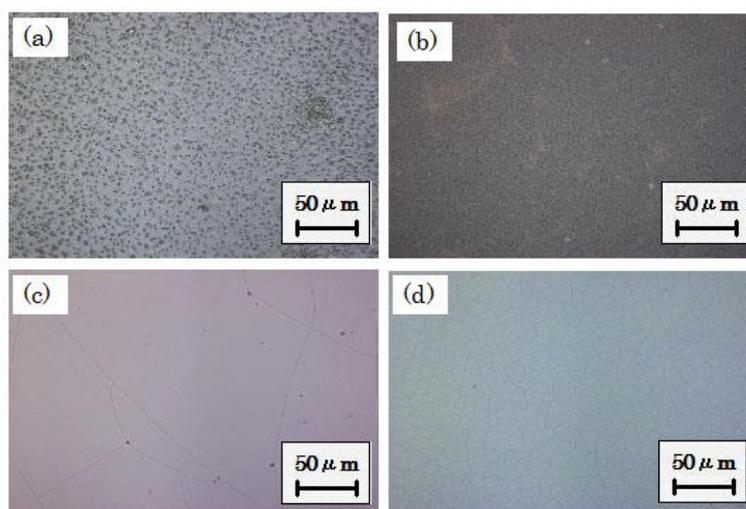


Fig. 1. Photomicrographs of the films deposited on the cooled substrate and post-annealed at 850 °C (a), and deposited on the substrate heated at 610 °C (b), 700 °C (c) and 800 °C (d).

冷却した基板上に作製した膜の X 線回折では、特徴的なピークは現れず、膜はアモルファスであると考えられる。この膜をアニールした後の X 線回折を Fig.2(a)に示す。800 °C以上のアニールにより、EuGa₂S₄ のピークが観察された。これらのピークは、アニール温度が高いほど、鋭くなっており、結晶化が進んでいることが分かる。Fig.2(b) および(c)は、それぞれ、580 °C、780 °Cで加熱した基板上に作製した膜の X 線回折である。580 °Cで加熱した基板上に作製した膜は、成膜後のアニール無しで EuGa₂S₄ のピークが観察された。また、780 °Cで作製した膜の X 線回折からは Eu₃Ga₅O₁₂ のピークが観察され、EuGa₂S₄ のピークは観察されなかった。700-800 °Cで作製した膜か

らも同様なピークが得られ、膜は $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ であることが分かった。

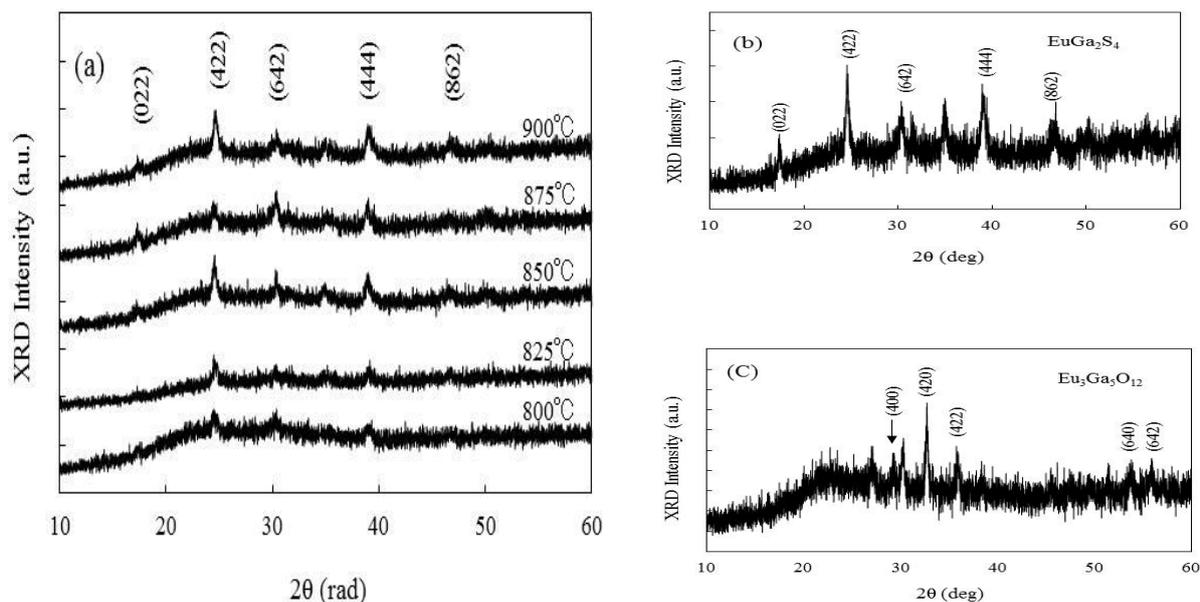


Fig. 2. XRD patterns of the films deposited on the cooled substrate and post-annealed at 800-900 °C (a), and deposited on the substrate heated at 580 °C (b) and 780 °C (c).

冷却した基板上に作製した膜の組成は、 EuGa_2S_4 の化学量論的組成であった。これに対して、550 °Cで加熱した基板上に作製した膜の組成は、 $\text{Eu}:\text{Ga}:\text{S}:\text{O}=1:2.4:12.5:2.6$ となり、若干酸化されているとともに、Sが多く含まれることが分かった。この過剰なSが膜のどこに堆積しているのかは分かっていない。780 °Cで加熱した基板上に作製した膜の組成は $\text{Eu}:\text{Ga}:\text{S}:\text{O}=1:0.71:2.9:20$ であった。この膜は、X線回折の結果から、 $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ であると考えられるが、Gaの含有量が少なく、Oが過剰である。また、Sも含まれていることが分かった。

冷却した基板で作製した膜は、スパッタした直後は発光を示さず、アニール後にはじめて発光を示した。波長400 nm（光源はキセノンランプ）で励起した発光スペクトルを Fig.3 に示す。図から、850 °C以上のアニールで強い発光が観測されるのが分かる。ピーク波長は533 nmで、アニール温度850~900 °Cの量子効率は、17~22 %であった。一方、550~610 °Cで加熱した基板上に作製した膜は、アニール無しで発光を示した。量子効率は約7 %と、やや低目の値であった。

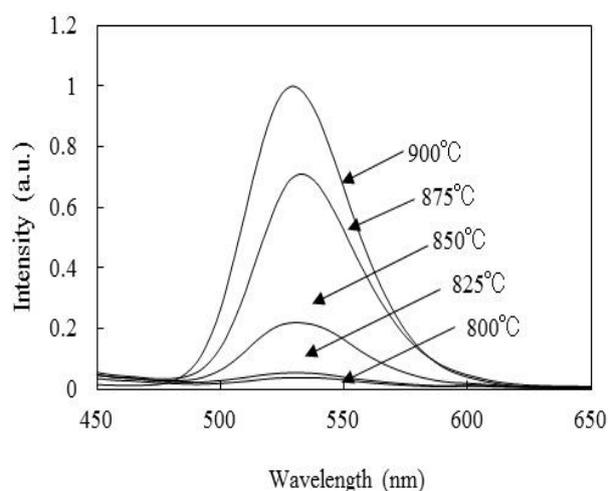


Fig. 3. Photoluminescence spectra of the films deposited on the cooled substrate and post-annealed at 800-900 °C.

膜の透過率を Fig.4 に示す。冷却した基板の上に作製し、850 °Cでアニールした膜の透過率は 20 %以下であった。この低い透過率は、アニールの過程で表面が荒れ、表面での散乱が生じたためである。これに対して、610 °Cで加熱した基板の上に作製した膜の透過率は、2 倍以上に改善された。また、XDRの結果から $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 膜であることが分かった 640 °C以上で加熱した基板の上に作製した膜は、無色透明であり、全可視域で 70~90 %の高い透過率を示した。

この $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 膜を利用し高い透過率を示す EuGa_2S_4 膜の作製を試みた。冷却した基板の上に EuGa_2S_4 を 30 分間スパッタし、引き続き、640~700 °Cで基板を加熱し、 $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 膜を 10~30 分間スパッタした。膜の透過率を Fig.5 に示す。 EuGa_2S_4 膜に $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 膜を基板温度 640- 700 °Cで 10 分間積んだ膜の透過率はほぼ同様であった。図から、670 °C、30 分積んだ膜の透過率が最も高くなることが分かる。 $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の屈折率は $n=2.0$ で⁵⁾ EuGa_2S_4 の屈折率 $n=2.3$ より¹⁾わずかに小さいことから、レーザに応用する場合、光閉じ込めの効果も期待できる。作製した膜は、アニール無しで発光したが、レーザとして利用するための十分な発光強度を得るためには、さらなる改善が必要である。

参考文献

- 1) S. Iida et al.: J. Phys. Chem. Solids **64**(2003) 1815.
- 2) A. Kato et al.: J. Phys. Chem. Solids **66**(2005) 2076 .
- 3) A. Kato et al.: J. Phys. Chem. Solids **66** (2005) 2072.
- 4) M. Dohi et al.: physica status solidi (c) **3** (2006) 2734.
- 5) P.K. Tien: J. Vac. Sci. & Technol.**12** (1975) 892.

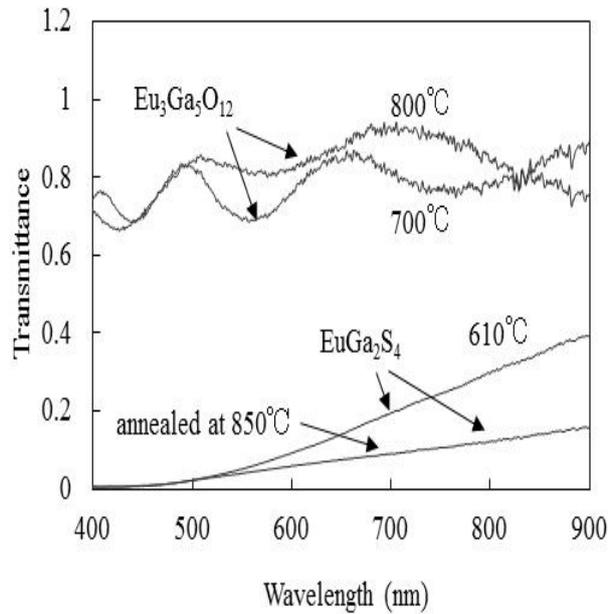


Fig. 4. Transmittances of the films deposited on the cooled substrate and post-annealed at 850 °C, and deposited on the substrates heated at 610-800 °C.

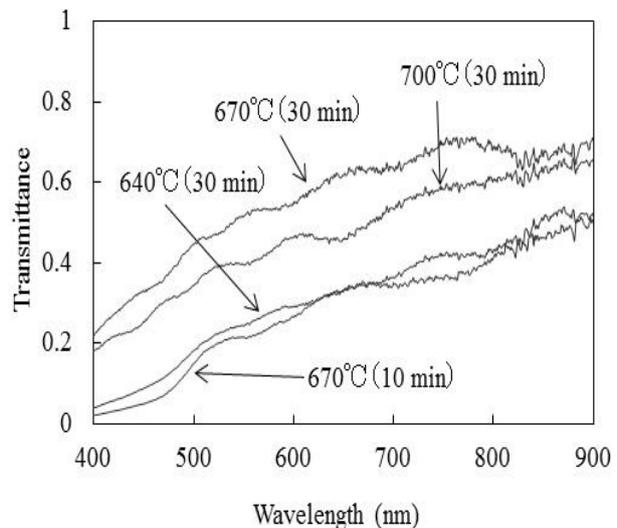


Fig. 5. Transmittances of the films which consist of two layers, EuGa_2S_4 and $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

スプレー熱分解硫化法により作製された SrGa₂S₄:Eu 薄膜の発光特性

Luminescence Properties of SrGa₂S₄:Eu Films
Prepared by Spray Pyrolysis Sulfurization Method

長岡技術科学大学 電気系

°谷祐太郎, 加藤有行

Yutaro Tani, Ariyuki Kato

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

Abstract SrGa₂S₄:Eu films were obtained by sulfurizing precursor films prepared by spray pyrolysis method. Preparing conditions such as temperatures of sulfurization and hotplate and concentrations of thiourea and Sr(NO₃)₂ in spraying solution were optimized. The double-insulated EL device employing the SrGa₂S₄:Eu film as luminescence layer was prepared by the spray pyrolysis sulfurization method.

1. はじめに

希土類添加チオガレート化合物は可視域での発光が高効率で得られるため、無機 EL 素子への応用が期待されている。無機 EL 素子は高い駆動電圧が必要なため、発光層の薄膜化や発光中心の高濃度化が検討されてきた。チオガレート化合物の中でも、高輝度な緑色発光を示す SrGa₂S₄:Eu は、Eu の高濃度添加による濃度消光が小さいことが報告されている[1]。そのため、発光中心である Eu の添加量を保ったまま薄膜化し、無機 EL 素子の発光層に用いることで、駆動電圧を減少させることが期待される。これまで SrGa₂S₄:Eu 薄膜は、rf スパッタリング等によって作製されているが、これらの手法では高真空プロセスが必要である[2]。近年、製膜技術としてスプレー熱分解法が注目されている。この手法は、非真空プロセスで大面積堆積可能であり、太陽電池(CIS)、透明導電膜(ITO)、蛍光体(ZnS)といった酸化物や硫化物薄膜の作製に用いられている[3-5]。しかし、硫化物蛍光体膜に関しては二元系硫化物の報告しかなく、我々の知る限りでは、チオガレート化合物のような三元系硫化物に関する報告はない。そこで、本研究では、スプレー熱分解法を用いて SrGa₂S₄:Eu 薄膜を作製し、高性能な無機 EL 素子の作製に応用することを目的とした。今回は、SrGa₂S₄:Eu 薄膜作製における硫化温度、スプレー中のホットプレートの設定温度、スプレー溶液中の Sr(NO₃)₂ とチオ尿素の濃度に対する依存性を調査したので報告する。

2. 実験方法

出発材料として Sr(NO₃)₂ (50~100 mM), Ga(NO₃)₃·8H₂O (100 mM), EuCl₃·6H₂O (0.5~1.0 mM), チオ尿素(200~1600 mM)を純水に溶解させてスプレー溶液を作製した。それぞれの組成比は Sr:Ga:Eu:S = 0.99~1.98:2:0.01:4~32 の範囲で変化させた。Fig.1 に示す自作のスプレーシステムによって、この溶液 10 ml を加熱された Mo 基板上にスプレーすることで前駆体薄膜を得た。基板加熱用ホットプレートの設定温度は 300~

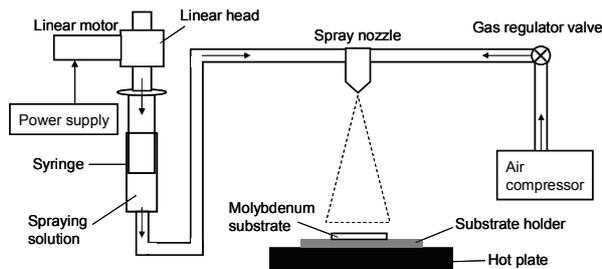


Fig.1 Schematic diagram of the spray apparatus.

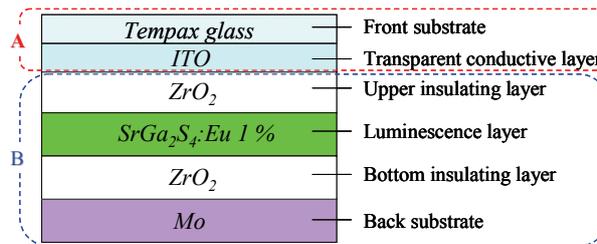


Fig.2 Structure of double-insulated inorganic EL device.

500 °C の範囲で 50 °C ずつ変化させた。スプレーは大気圧下で行い、キャリアガスとして圧縮空気を用いた。溶液流量とガス流量は、それぞれ 1 ml/min と 8 l/min とした。また、ノズル-基板間距離は 20 cm, スプレー時間は 10 分とした。前駆体薄膜を硫化水素雰囲気 (H₂S(5%)+N₂) で 3 時間硫化することで SrGa₂S₄:Eu 1% 薄膜を得た。硫化温度は 600~1000 °C の範囲で 100 °C ずつ変化させた。

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

また、絶縁層に ZrO₂, 発光層に SrGa₂S₄:Eu を用いて、二重絶縁構造の無機 EL 素子を作製した(Fig.2)。テンパックスガラス上に ITO を作製したものを A, Mo 基板上に ZrO₂, SrGa₂S₄:Eu, ZrO₂ の順に積層したものを B とし, A と B を圧着させることで素子を作製した。これらの各層は全てスプレー熱分解法によって作製した。ZrO₂ では、純水 10 ml に ZrOCl₂·8H₂O(50 mM), ITO では 2-プロパノール 50 ml に InCl₃·4H₂O (20 mM), SnCl₂·2H₂O (5 wt%)を溶解させた溶液を用いて薄膜を作製した。

3. 実験結果及び考察

3.1. 硫化温度依存性

スプレー後に 600~1000 °C で硫化した試料の XRD パターンを Fig.3 に示す。これらの試料は、スプレー中のホットプレートの設定温度を 400 °C, スプレー溶液中の Sr(NO₃)₂ とチオ尿素の濃度をそれぞれ 50 mM, 200 mM に固定して作製した。全ての試料で SrGa₂S₄ のピークを確認できたが, Ga₂S₃ と Mo のピークが存在した。Mo のピークは、膜が薄い、または基板が膜で完全に覆われていないために発生したと考えられる。Table.1 に EDX によって得られた組成比を示す。全ての試料で Sr が化学量論比より少なかった。そのため, Fig.3 の Ga₂S₃ のピークは膜中の Sr 不足により生じたと考えられる。また、不完全な硫化による酸素の残留も少し存在した。Fig.4 に PL スペクトルを示す。全ての試料で 530 nm 付近にピークを持つ Eu²⁺ の 5d-4f 遷移によるブロードな発光が観測された。ピーク強度は硫化温度が 900 °C に至るまで温度上昇とともに増加し, 1000 °C で減少した。これらの結果から、硫化温度 900 °C が最適な硫化条件であることがわかった。

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

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

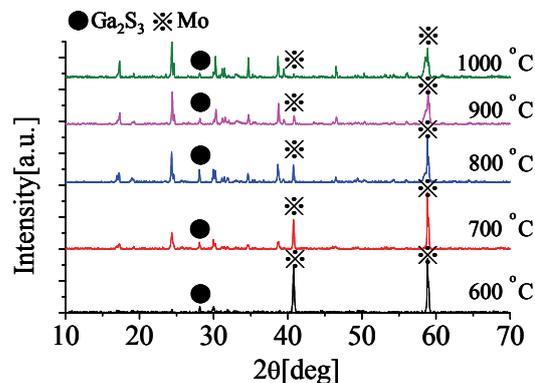


Fig.3 XRD patterns of the films sulfurized at 600~1000°C.

3.2. 基板温度依存性

スプレー中のホットプレートの設定温度を 300~500 °C に変化させて作製した試料の PL スペクトルを Fig.5 に示す。これらの試料は、硫化温度を 900 °C、スプレー溶液中の Sr(NO₃)₂ とチオ尿素の濃度をそれぞれ 50 mM, 200 mM に固定して作製した。PL ピーク強度は、設定温度の上昇とともに 400 °C に至るまで増加し、それ以上の温度で作製した試料では減少した。この結果から、ホットプレートの設定温度は 400 °C が最適であることがわかった。しかし、Fig.3, Table.1 と同様に、XRD パターンに異相として Ga₂S₃ と Mo のピークが存在し、薄膜試料の組成比から Sr の不足が確認された。

3.3. チオ尿素濃度依存性

Fig.6 に、スプレー溶液中のチオ尿素の濃度を 0~1600 mM に変化させて作製した試料の PL スペクトルを示す。これらの試料は、硫化温度を 900 °C、ホットプレートの設定温度を 400 °C、スプレー溶液中の Sr(NO₃)₂ の濃度を 50 mM に固定して作製した。PL ピーク強度は、濃度の上昇とともに 400 mM に至るまで増加し、400 mM を超えると減少した。この結果から、スプレー溶液中のチオ尿素の濃度は 400 mM が最適であることがわかった。しかし、チオ尿素の濃度を増やしても、薄膜試料中の O の残留は存在し、S の組成比は化学量論比よりも少なかった。

3.4. Sr(NO₃)₂ 濃度依存性

Fig.7 に、スプレー溶液中の Sr(NO₃)₂ の濃度を 50~100 mM に変化させて作製した試料の XRD パターンを示す。これらの試料は、硫化温度を 900 °C、ホットプレートの設定温度を 400 °C、スプレー溶液中のチオ尿素の濃度を 400 mM に固定して作製した。Sr(NO₃)₂ 濃度が 60 mM 以上になると、XRD パターンから Ga₂S₃ のピークがなくなり、SrGa₂S₄ と基板である Mo のピークのみになった。Table.2 に EDX によって得られた組成比を示す。スプレー溶液中の Sr(NO₃)₂ 濃度をあげることで薄膜試料の Sr の組成比も上昇し、100 mM の場合に最も化学量論比に近づいた。

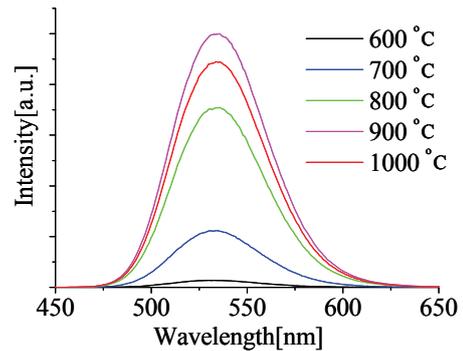


Fig.4 PL spectra of the films sulfurized at 600~1000°C.

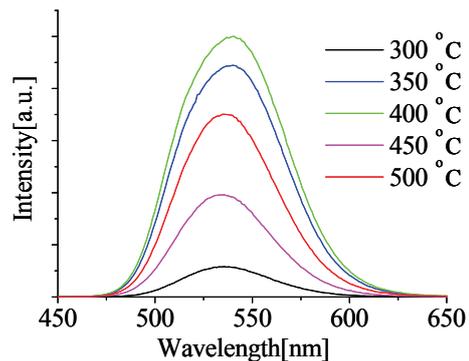


Fig.5 PL spectra of the films sprayed at 300~500°C.

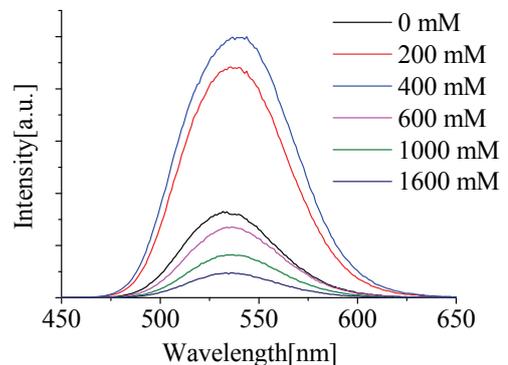


Fig.6 PL spectra of the films sprayed with various thiourea concentration solutions.

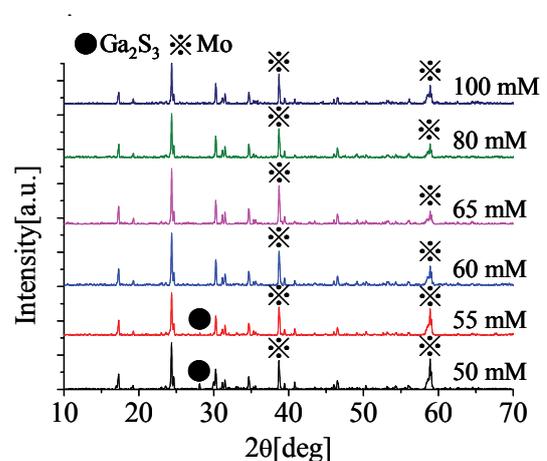


Fig.7 XRD patterns of the films sprayed with various Sr(NO₃)₂ concentration solutions.

Table.2 Atomic composition of the films sprayed with various $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ concentration

sample	composition of elements (in at.%)				
	O	Ga	Sr	S	Eu
Stoichiometry	0	28.57	14.14	57.14	0.14
SSR	4.83	27.52	13.51	53.31	0.84
50 mM	8.42	23.78	10.91	56.04	0.85
55 mM	9.92	26.05	10.93	52.15	0.95
60 mM	11.01	25.23	12.71	50.17	0.86
65 mM	7.27	24.72	12.26	54.50	1.24
80 mM	19.60	21.94	11.96	45.96	0.54
100 mM	27.79	18.39	14.51	38.69	0.62

しかし、同時に O の残留が増え、S の組成比が減少した。Fig.8 に PL スペクトルを示す。PL ピーク強度は、濃度の上昇とともに 60 mM に至るまで増加し、60 mM を超えると減少した。これは Table.2 より、薄膜試料中の O の残留が少なく、かつ Sr の組成比が化学量論比に近かったためであると考えられる。これらの結果から、スプレー溶液中の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の濃度は 60 mM が最適であることがわかった。今後は、さらに残留酸素を抑えるために、この濃度で再度硫化条件等を最適化する必要がある。

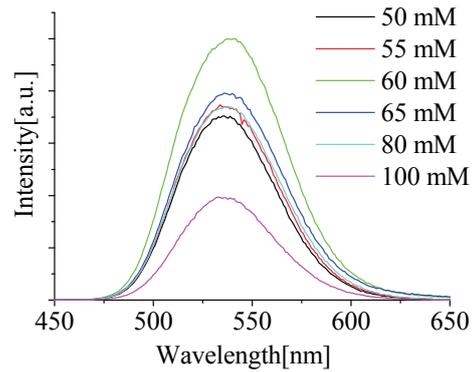


Fig.8 PL spectra of the films sprayed with various $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ concentration solutions.

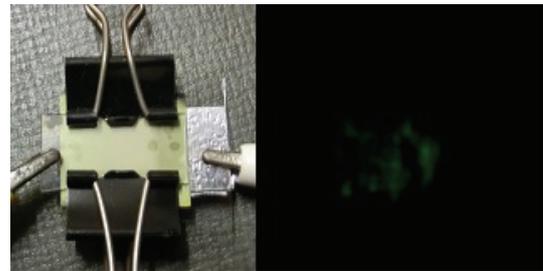


Fig.9 EL emission from double-insulated structure under a sine wave operation.

3.5. 無機 EL 素子

Fig.9 に、スプレー熱分解法によって作製した二重絶縁構造の無機 EL 素子の電圧印加前後の様子を示す。発光層である $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 薄膜は、各依存性で PL ピーク強度が最大となった最適条件で作製した。正弦波(1.0 kV, 1.0 kHz)を印加することで緑色の EL 発光をかすかながら確認できた。今後は、より強い EL 発光を得るために、膜質の向上および膜厚を薄くする必要がある。

4. 結論

スプレー熱分解法により $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 薄膜を作製した。作製した試料は、 SrGa_2S_4 の結晶相と一致し、530 nm 付近に PL ピークを持つ Eu^{2+} の 5d-4f 遷移によるブロードな発光を示した。硫化温度 900 °C、スプレー中のホットプレートの設定温度 400 °C、スプレー溶液中のチオ尿素と $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 濃度がそれぞれ 400 mM, 60 mM の場合が、XRD ピークに異相のなく、かつ最も強い PL 発光を得るための最適条件であった。

また、最適条件の試料を発光層に用いて二重絶縁構造の無機 EL 素子を作製し、EL 発光を確認した。このことから、スプレー熱分解法は、多元系硫化物を用いた無機 EL 素子作製に応用できることがわかった。

参考文献

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

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

Synthesis of YVO₄:Eu Nanophosphor by Microemulsion-mediated Polyol Method

長岡技術科学大学 電気系

池口 明良, 磯前 厚, 加藤 有行

Akira Ikeguchi, Atsushi Isomae, Ariyuki Kato

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

Abstract Polyol synthesis utilizing microemulsion as microreactor was done to suppress the aggregation of YVO₄:Bi nanoparticle. The particle size of the sample prepared with microemulsion is 40 nm and the aggregation was suppressed. This method was able to decrease the synthesis temperature to obtain nanoparticles.

1. はじめに

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

2. 実験方法

ポリオール法の合成において、まず化学量論量の Y₂O₃, V₂O₅、ドーパントとして Bi₂O₃ をそれぞれ酢酸で溶解し、それらを 50ml のジエチレングリコール(SP 値:12.9)に投入した。その後、油として n-ドデカン(SP 値 7.9)を 50ml、共界面活性剤として 1-ブタノール(SP 値 11.3)を 50ml、界面活性剤として span60(HLB 値 4.7)を加え乳化させ、得られたエマルジョンを 60~180°Cでオイルバスで 3 時間加熱還流した。(SP 値とは溶液同士の混ざりやすさを示す値で、SP 値が離れている溶液同士ほど混ざりづらい。HLB 値とは親油性-親水性のバランスを示す数値で HLB 値が小さいほど親油性が高くなる。)その後、沈殿物を遠心分離で取り出し、エタノールで洗浄し、表面の OH 基を取り除くため電気炉 650°C,30 分で熱処理した。また比較のためにポリオール法にマイクロエマルジョンを用いなかった場合、さらにソルボサーマル法にマイクロエマルジョンを用いた方法でも作製を行った。ソルボサーマル法ではまず化学

量論量の Y_2O_3, NH_4VO_3 、ドーパントとして Bi_2O_3 をそれぞれ酢酸で溶解し 20ml の純水(SP 値 23.4)に投入した。界面活性剤として span60 を加え $80^\circ C$ で 30 分攪拌、次に共界面活性剤としてエタノール(SP 値 12.7)を 20ml 加え $80^\circ C$ で 1 時間攪拌、最後に油としてオレイン酸 (SP 値 8.5)を 20ml 加え、 $80^\circ C$ で 1 時間攪拌し、エマルジョンを得た。その後、オートクレーブで $280^\circ C$ 、3 時間加熱した。その後、沈殿物を遠心分離で取り出し、エタノールで洗浄した後、電気炉 $1000^\circ C$ 、2 時間で熱処理した。これらの方法で作製したナノ蛍光体は XRD,SEM,PL によって特性評価した。

3. 実験結果

Fig.1(a)~(d)にポリオール法にマイクロエマルジョンを用いて $60\sim 180^\circ C$ の範囲で作製した粒子の SEM 画像を示す。(a) $180^\circ C$ 、(b) $100^\circ C$ 、(c) $80^\circ C$ 、(d) $60^\circ C$ でそれぞれ 40nm, 70nm, 100nm, ~ 200 nm となり、合成温度が高いほど粒径が小さくなることが分かった。またマイクロエマルジョンの効果によりすべての粒子において凝集が抑えられていた。Fig.1(e)~(h)にマイクロエマルジョンを用いずに $60\sim 180^\circ C$ でポリオール法にて作製した試料の SEM 画像を示す。粒径は (e) $180^\circ C$ 、(f) $100^\circ C$ 、(g) $80^\circ C$ 、(h) $60^\circ C$ でそれぞれ 40~80nm, ~ 300 nm, ~ 700 nm, $\sim 1\mu m$ となり、合成温度が高いほど粒径が小さくなることが分かった。また、マイクロエマルジョンを用いなかったため、粒子の凝集が多く、粒子サイズもマイクロエマルジョンを用いた場合よりも大きくなっていた。次に Fig.1(i)に $280^\circ C$ でソルボサーマル法で作製した試料の SEM 画像を示す。粒径は 100nm となり、ポリオール法の方がより低い温度で小さく粒子を合成できていることが分かった。

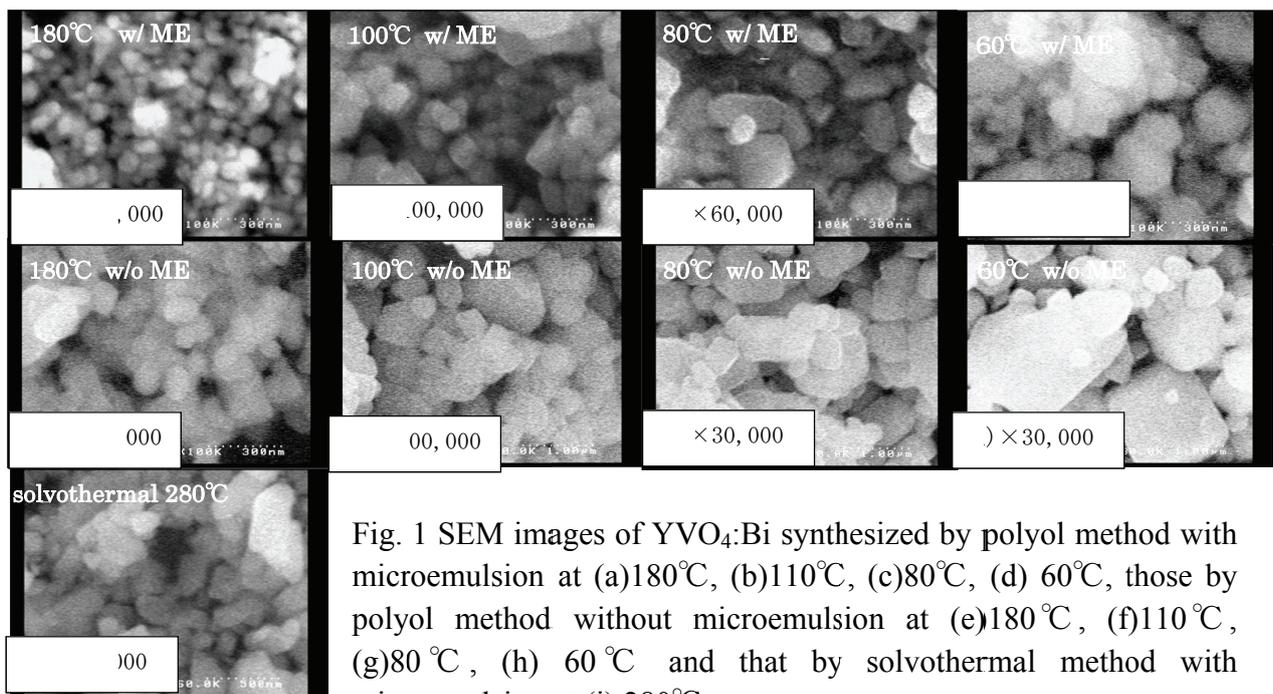


Fig. 1 SEM images of $YVO_4:Bi$ synthesized by polyol method with microemulsion at (a) $180^\circ C$, (b) $110^\circ C$, (c) $80^\circ C$, (d) $60^\circ C$, those by polyol method without microemulsion at (e) $180^\circ C$, (f) $110^\circ C$, (g) $80^\circ C$, (h) $60^\circ C$ and that by solvothermal method with microemulsion at (i) $280^\circ C$.

これらの粒子の平均サイズの合成温度依存性を Fig.2(a)に示す。合成温度の上昇に伴って粒子サイズが小さくなっているのが分かる。またマイクロエマルジョンを用いた場合、温度上昇に伴う粒子サイズの変化が少なく、ミセルを形成した事により粒子成長が抑制され、どの温度でも一定サイズ以下の粒子が得られる事が分かった。以上の結果よりマイクロエマルジョンを用いる事で、凝集の抑えられた均一性のある粒子が得られる事が分かった。また、合成温度を100℃以下と低くした場合でも、マイクロエマルジョンを用いることでナノ粒子が得られる事が分かった。次に Fig.3(a)に PL スペクトル、Fig.3(b)にピーク強度の温度依存性を示す。すべての試料から発光ピークが560nm の黄色発光が得られた。マイクロエマルジョンを用いないポリオール法で80℃で合成したものが発光強度が最も強かった。またマイクロエマルジョンを用いなかった場合は全体的に、マイクロエマルジョンを用いた場合よりも強い発光を示した。これは粒子サイズの増加に伴う表面欠陥の減少によるものと考えられる。またソルボサーマル法の発光強度はマイクロエマルジョンを用いたポリオール法で80℃で合成したものとほぼ同程度であった。この結果より、ソルボサーマル法よりも簡便なポリオール法でソルボサーマル法によるものと同程度の発光強度を持つナノサイズの粒子が得られたといえる。

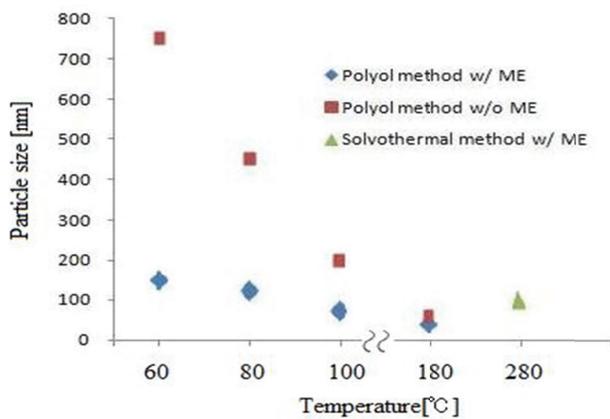


Fig.2 Synthesis temperature dependence of particle size.

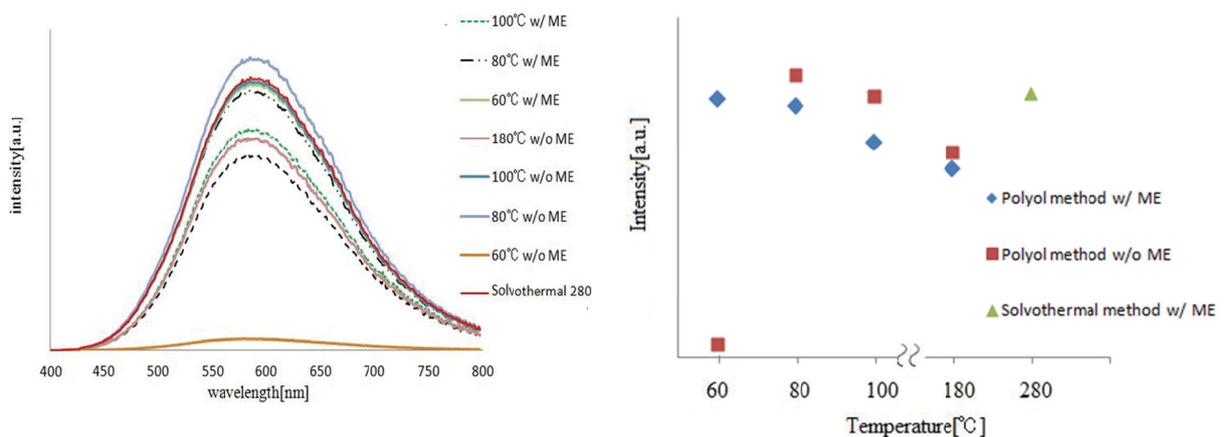


Fig.3 (a) PL spectra of YVO₄:Bi, (b) Synthesis temperature dependence of PL intensity.

次に、Fig.4に合成した粒子の X 線回折を示す。また、合成後の熱処理前のものの X 線回折も示す。この結果からほとんど粒子で YVO_4 の ICDD データと一致していたが、一部の粒子で不純物相が見られた。これは V_2O_5 が残留物として残ったためと考えられる。また、合成後の熱処理を行わなかった場合でも YVO_4 の ICDD データと一致した粒子が得られた。つまりポリオール法においてジエチレングリコールに原料を投入して加温するだけで $YVO_4:Bi$ が得られている事になるが、発光は得られなかった。発光が得られなかった原因としては熱処理前の粒子にはジエチレングリコールの OH 基が付着しており発光を妨げていたと考えられる。今後の課題としては、この OH 基を取り除くための方法の検討を行いたい。

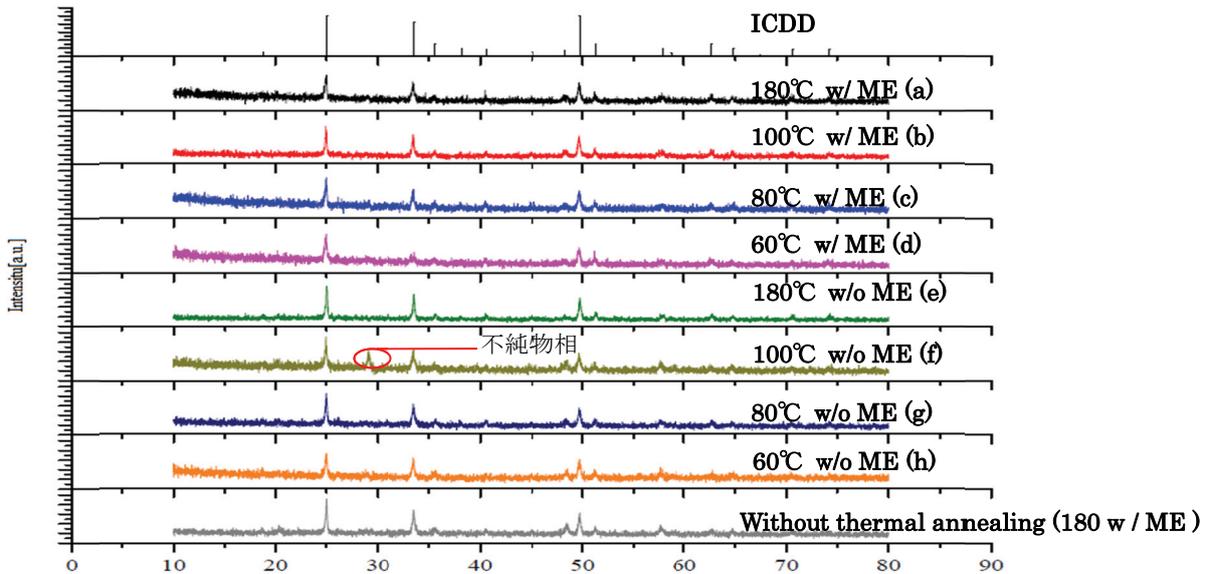


Fig. 4 XRD patterns of $YVO_4:Bi$.

4. まとめ

マイクロエマルジョンを用いたポリオール法によって凝集が抑えられ均一性の取れた $YVO_4:Bi$ 粒子が得られた。マイクロエマルジョンを用いた場合、 100°C 以下の低温合成においてもナノ粒子が得られる事が分かった。マイクロエマルジョンを用いた 80°C の合成でソルボサーマル法と同等の発光強度、サイズのナノ粒子が得られた。合成後の熱処理を行わなかった場合でも $YVO_4:Bi$ 粒子が合成できていた。しかし、この粒子からは発光は得られず、これは粒子表面に残った OH 基が原因と思われる。

参考文献

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

電気泳動堆積法によるペロブスカイト蛍光体薄膜の作製

Fabrication of Perovskite Phosphor Thin Film by Electrophoretic Deposition Method

長岡技術科学大学 電気系

加藤 陸, 加藤 有行

Riku Kato, Ariyuki Kato

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

Abstract AZrO₃:RE (A=Ca, Sr, Ba, RE=Eu, Tb, Tm) powders were prepared by polymerized complex method using citric acid. BaZrO₃:Eu³⁺ films were prepared by electrophoretic deposition (EPD). An EL device with double insulating structure was prepared by EPD and electroluminescence was observed under the room light.

1. はじめに

近年、蛍光体の応用として無機 EL, 白色 LED 等が注目を集めている。その中でも、無機 EL は化学的安定性, 応答速度, 簡易な構造等の点で注目されている。しかし駆動電圧に 100 から 200V の高電圧が必要なことが問題であった。最近, ペロブスカイト型酸化物 CaSrTiO₃:Pr を用いることで 14V という低電圧駆動に成功したという報告があった[1]。ペロブスカイト型化合物蛍光体は, 強誘電性, 化学的安定性の特徴があり, 無機 EL 用蛍光体として期待されている。無機 EL 素子を作製する際の成膜方法として, パルスレーザー堆積法(PLD)やスパッタリング法等の報告が多く存在する。これらの方法の多くは真空を必要とし, 無機 EL の特長である大面積化が困難という課題がある。それに対し電気泳動堆積法(EPD)は堆積粒子の懸濁液に浸した電極板に電界を印加することで堆積を行う方法であり, 非真空, 常温で成膜可能で, 熱処理を必要としないため, 大面積で高品質な薄膜を容易に低コストで得ることができる利点がある[2, 3]。また合成済みの粉末を使用するため薄膜の組成比は保たれたままであることや, 電極板に電圧を印加し薄膜作製を行うので基板の大きさや形状に関する制約が無い等の利点もある。

本研究では, EPD によりペロブスカイト蛍光体薄膜の作製を試みた。まず, RGB 発光を示すことで知られている Eu³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺の希土類元素(RE)を添加したペロブスカイト型蛍光体 AZrO₃:RE(A=Ca, Sr, Ba) [4, 5]をクエン酸錯体重合法で作製した。得られた蛍光体粉末を用いて EPD による薄膜化を行った。EPD を行う条件 (溶媒の種類, 印加電圧, 懸濁液の pH, 堆積回数) を変更しながら, 膜質(堆積ムラ)や膜厚(堆積量)の評価を行った。さらに EPD により EL 素子の作製を行ったので報告する。

2. 実験方法

蛍光体粉末の作製には優れた均一性、組成制御、低い合成温度で合成が可能なクエン酸錯体重合法を採用した[6]。出発材料にはアルカリ土類金属塩 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (または CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3)、オキシジルコニウム塩 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (または $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、希土類酸化物 Eu_2O_3 , Tb_2O_3 , Tm_2O_3 を用いた。化学量論的に秤量した出発材料を希硝酸(または塩酸)で溶解させた後、クエン酸を加え 12 時間攪拌することでキレート化を行った。キレート化後、プロピレングリコールを加え加熱すること

でゲル化させ、ゲルを 350°C で熱分解することにより前駆体を得た。前駆体を大気中で 1000°C 、2 時間の焼成を行うことで $\text{AZrO}_3:\text{RE}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{RE}=\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) を得た。得られた粉末に対して XRD による結晶構造、PL による発光特性の評価を行った。

EPD に用いる懸濁液として、エタノール等の有機溶媒 50ml に上で得られた蛍光体粉末を 1wt% の濃度で懸濁させた。超音波洗浄機を用いて 20 分間分散処理を行った。幅 2cm のステンレス(SUS316)電極板 2 枚を電極間距離 1cm で平行に懸濁液内に 2cm の深さまで浸し(堆積面積 $2 \times 2\text{cm}^2$)、DC 電圧を 20~60V の範囲で 10 分間印加することで蛍光体粉末を電極板の陰極側に堆積させた。その後、堆積させた電極板を 100°C で 10 分間乾燥させ、蛍光体薄膜を得た。そして、有機溶媒の種類、印加電圧の大きさや時間、堆積回数を変化させ、膜質(堆積ムラ)や膜厚(堆積量)への影響について評価を行った。

さらに誘電体層に BaTiO_3 (高純度化学の粉末を使用)、蛍光体層に $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ を用いて EPD により堆積させ、その上に市販の ITO ガラス電極を圧着させることで Fig.1 のような二重絶縁構造を持つ EL 素子を作製した。



Fig.1 Double insulating structure of the EL device.

3. 実験結果

Fig.2 に作製した $\text{AZrO}_3:\text{RE}(2\%)$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{RE}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Tm}$) の XRD パターンを示す。 $\text{CaZrO}_3:\text{RE}$ と $\text{SrZrO}_3:\text{RE}$ は斜方晶の ICDD と、 $\text{BaZrO}_3:\text{RE}$ は立方晶の ICDD と一致し、異相は見られなかった。

Fig.3 にこれらの発光スペクトルを示す。(a) $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$, (b) $\text{SrZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ では 615nm 付近に、(c) $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ は 596nm 付近に最大のピークを持つ発光が観測された。これらは Eu^{3+} による f-f 遷移の発光である。(a) $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$, (b) $\text{SrZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ と比較して (c) $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ は 615nm 付近のピークが小さい。このピークは電気双極子遷移によるもので Eu^{3+} サイトに反転対称性がある場合には

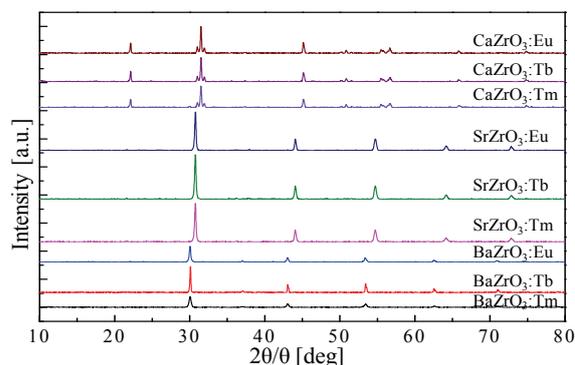


Fig.2 XRD patterns of $\text{AZrO}_3:\text{RE}(2\%)$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{RE}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Tm}$).

禁制となる。 $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ は Fig.2 の XRD のように立方晶であることから、このピークが抑制されていると考えられる。(d) $\text{CaZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$, (e) $\text{SrZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$, (f) $\text{BaZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$ では 543nm 付近にピークを持つ発光が観測された。これらは、 Tb^{3+} による f-f 遷移の発光である。また $\text{BaZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$ で 543nm 以外の発光ピークはほとんど無いことがわかる。原因として、 $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ と同じく立方晶であることが関係していると考えられる。 $\text{BaZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$ においては 543nm 付近にピークを持つ $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ 遷移による発光のみを利用できるので色純度の高い緑色の蛍光体として応用の可能性があると考えられる。また $\text{AZrO}_3:\text{Tm}$ からは、発光は確認することができなかった。

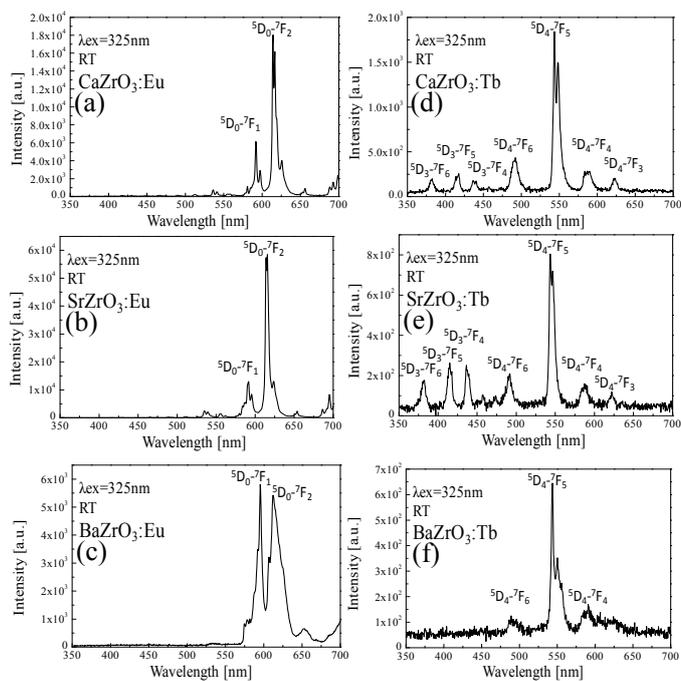


Fig.3 PL spectra of $\text{AZrO}_3:\text{RE}(2\%)$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{RE}=\text{Eu}, \text{Tb}$).

Fig.4 に $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$, BaTiO_3 を用いて EPD による様々な成膜条件を変更した際の堆積量と写真を示す。(a)の溶媒依存性では、 $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ はエタノール溶媒で最も堆積したのに対し、 BaTiO_3 はプロパノール溶媒で最も堆積した。また 254nm の紫外線照射下の写真から電極板の下部に多く堆積しており、膜厚にムラが発生しているのが確認できる。原因は懸濁液から電極を引き抜く際の、懸濁液の切れの悪さによるものであると考えられる。(b)~(d)については溶媒をエタノールにして堆積を行った。(b)の印加電圧依存性では、 $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ は電圧の上昇に伴い堆積量の増加が見られたが、 BaTiO_3 は 50V 以上の電圧で堆積量は減少した。(c)の堆積回数依存性では印加電圧を 20~60V、堆積回数を 1~5 回として堆積を行った。堆積量は堆積回数に比例し増加することがわかった。しかし印加電圧が 30V 以上になると、堆積回数の増加に伴い懸濁液に変色(茶色)が見られた。理由として、懸濁液内の粉末が何かしら劣化している可能性が高いと考えられる。(d)は粉末を溶媒に懸濁させた後の懸濁液内の pH の依存性である。懸濁液の pH に差が生じているのは微量の(塩化物, 硝酸塩)残留物が影響している可能性があり、 $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}$ を用いた多くの懸濁液では pH は酸性側に寄った。pH が酸性側に寄るほど、堆積量は増加し、中性に近くなるにつれて減少することがわかった。

Fig.5 に作製した EL 素子の発光の様子を示す。交流電圧(2kHz, 800V)を印加した際に Eu^{3+} による赤色発光が得られた。(a)の写真のように室内照明下でも EL 素子の発光が確認できた。しかし発光面が均一ではなく上部のみ発光した。その原因として、膜厚のムラと電極板の湾曲により ITO 電極と均一に密着させられなかったことが考えられる。しかし、今回のような簡便な方法でも室内照明下で発光を観測できたことから、EPD により作製したペロブスカイト蛍光体 EL 素子は有望であると考えられる。

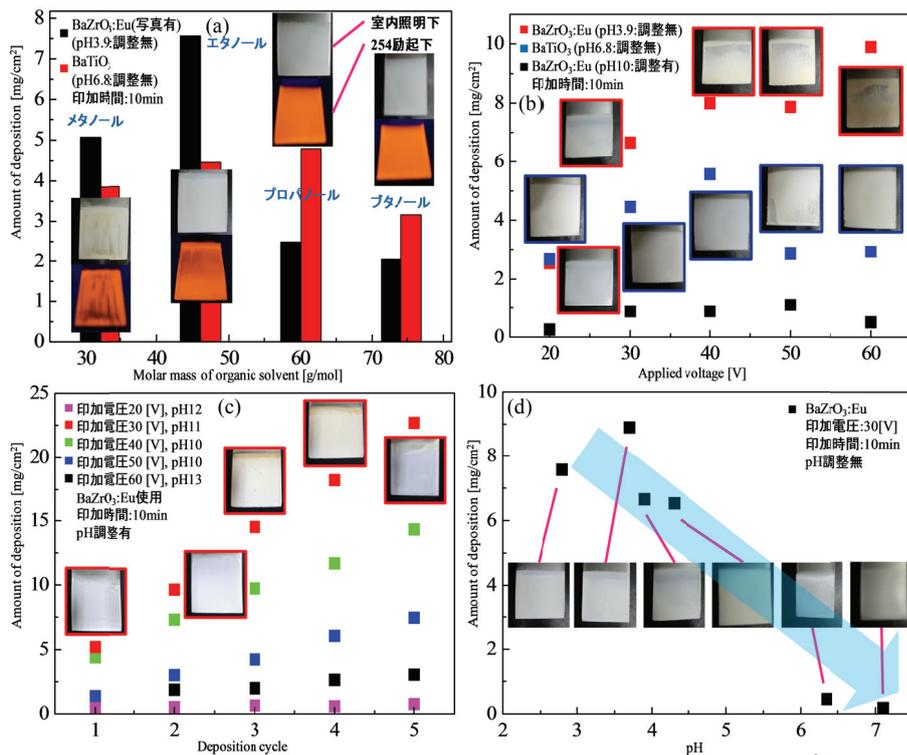


Fig.4 Amount of deposition and photographs of BaZrO₃:Eu³⁺ thin film by EPD. (a) voltage dependence, (b) solvent dependence, (c) pH dependence and (d) deposition cycle dependence.

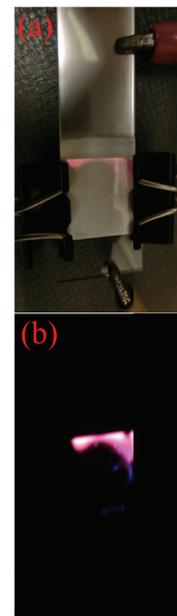


Fig.5 Photographs of EL device by EPD (a) under room light, (b) in the dark.

4. 結論

赤色、緑色発光を示すペロブスカイト蛍光体をクエン酸錯体重合法により作製した。立方晶(BaZrO₃)の場合、Eu³⁺で615nm付近の発光が抑制され、Tb³⁺で543nm付近の発光のみが残った。EPDによる薄膜の作製は、条件が30~50V、エタノール溶媒、酸性側の条件で堆積量の増加が見られた。二重絶縁構造の薄膜無機EL素子からは、不均一ではあるが室内照明下でも発光を確認することができた。この不均一性は、膜厚のムラと電極板の湾曲によりITO電極と均一に密着させられなかったことが考えられる。EPDにより作製したペロブスカイト蛍光体EL素子は有望であることがわかった。

参考文献：

- [1] H.Takashima *et al.*, *Advanced Materials* **21** (2009) 3699-3702.
- [2] T. Kitabatake *et al.*, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **116** (2008) 740-743.
- [3] 八木他, 2011 秋応用物理学会 31a-P5-3; 2012 春応用物理学会 16p-E2-11.
- [4] Hongwu Zhang *et al.*, *Journal of Luminescence* **128** (2008) 1348-1352.
- [5] Yuhei Shimizu *et al.*, *Materials Science and Engineering B* **161** (2009) 100-103.
- [6] M. Kakihana, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **6** (1996) 7-55.

層状結晶GaSeのフォトルミネッセンススペクトル

The layered semiconductor GaSe of photoluminescence spectra

岡山理科大学¹, 石川工業高等専門学校², 宮崎大学³

^o大杉信斗¹, 米田 稔¹, 瀬戸 悟², 神谷なお美³, 吉野賢二³

Okayama Univ.of Science¹, Isikawa National College of Technology², Miyazaki Univ³

^oN.Ohsugi¹, M.Yoneta¹, S.Seto², N.Kamiya³, K.Yosino³

Abstract We have studied the optical properties of the layered semiconductor GaSe grown by the Bridgman method. Photoluminescence spectra were observed at the range from 1.6eV to 2.2eV, and two dominant PL peaks were detected at 4.2K. The PL peak intensity decreased with increasing the temperature. The PL shape wasn't be changed by varying the excitation laser power. This behavior indicated that the PL peaks were created by the exciton.

1. はじめに

GaSe化合物はGa原子とSe原子から構成されるIII-VI族化合物半導体で、構成元素比の異なるGaSe、 δ -GaSe、 α -GaSe_{1.08}、 β -Ga₂Se₃が知られている。その中でもGaSeは共有結合したGa原子とSe原子の層構造を基本として、隣接する各層はファンデルワールス力で結合している。こうした特異な層状構造によって、GaSe結晶は各層に平行な方向へ容易に劈開することができる。また、GaSeは室温で2.0eV付近にバンドギャップをもつ化合物半導体であることから、層状構造に起因する結晶異方性と相まって、近年、太陽電池活性層およびバッファ層をはじめとする各種デバイス、赤外線検出器などの光電変換素子材料として期待されている[1-8]。しかしながら、IV族、III-V族、I-III-VI₂族など各種の半導体における勢力的な開発応用研究に比較して、III-VI属化合物半導体に関する関心は不十分とはいえない。

我々の研究グループでは、III-VI属化合物半導体GaSeのデバイス材料としての新たな知見を見出すために、温度勾配凝固法にてGaSe結晶を作製し、各種物性研究に取り組んでいる。これまでに、温度勾配凝固法にて成長したGaSe結晶は層状構造を有し、その表面は非常に高い平坦性をなし、[004]方向へ配向性を持つ六方結晶構造を持っていることを報告した[9]。透過率測定より、室温のGaSeのバンドギャップは2.01eV付近にあることを観察し、吸光度測定にて観察される吸収ピークは励起子吸収に由来することを確認した。なお、数値計算より、0KにおけるGaSeの励起子吸収エネルギーは2.11eVであると見積もった。本研究では、温度勾配凝固法にて成長したGaSe結晶の発光特性を明らかにするために、フォトルミネッセンス測定の研究結果について報告する。

2. 実験方法

GaSe結晶はGa金属およびSe金属からGaSe化合物を合成した後、温度勾配凝固法で成長された。計測用試料はGaSe結晶の高い劈開性を利用して、as-grownのGaSe結晶を空气中で劈開して作製した。

本研究では、温度勾配凝固法にて成長したGaSe層状結晶の発光特性を明らかにするためにフォトルミネセンス (Photoluminescence : PL) 測定を行った。励起光源にHe-Cdレーザー (波長 : 441.6nm) を使用し、測定温度4.2Kにて実施した。フォトルミネセンスは集光レンズで分光器(JOBIN YVON HR-1000)へ導かれ、ライトチョッパーに同期したロックインアンプで検出された。フォトルミネセンス測定条件は波長範囲580nm~630nmで波長間隔0.2nmである。また、GaSe結晶のPLスペクトルの励起強度依存性を調べた。励起強度は合成石英製NDフィルターを用いて、励起強度を100%、50%、32%、10%、1%、0.1%と変化させた。さらに、PLスペクトルの測定温度依存性を温度可変型クライオスタットを用いて、試料温度13.5Kから273Kまでの温度範囲で調べた。

3. 測定結果と考察

温度勾配凝固法にて成長した GaSe 結晶の PL スペクトルと反射スペクトルを Fig.1 に示す。PL スペクトルより、2.07eV および 2.03eV に明瞭な 2 つの発光ピークを観察した。反射スペクトルより 2.10eV 付近に吸収が見られた。これは GaSe のバンドギャップが 4.2K で 2.10eV 付近に位置することを示している。また、1.6eV まで PL スペクトル測定をしたが、深い準位からの PL 発光は観察されなかった。即ち、温度勾配凝固法に成長した GaSe 結晶はバンド端付近のみに発光を有する光学的に高品位な結晶であることを示している。

PL スペクトルの拡大図 (Fig.1 の挿入図) は、GaSe 結晶の PL スペクトルは先の発光ピーク以外に、少なくとも 2 つの発光ピークを含んでいることを示して

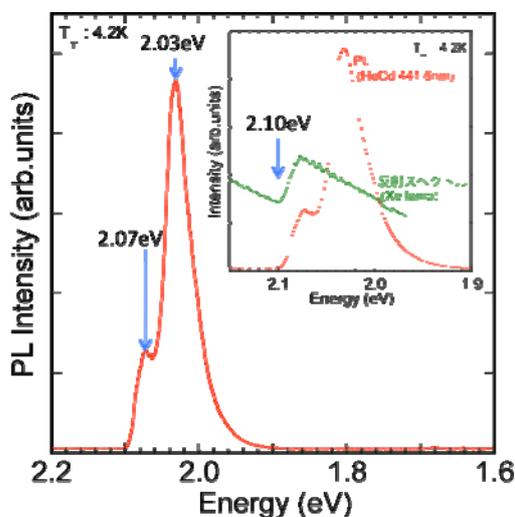


Fig.1 GaSe の PL スペクトルと反射スペクトル

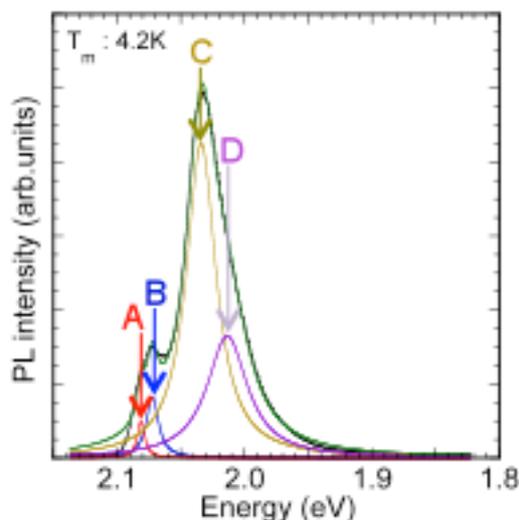


Fig.2 波形分離された PL スペクトル.

いる。そこで、PL スペクトルが 4 つの発光ピークから構成されていると仮定して、Lorentz 関数をフィット関数として波形分離を行った。Fig.2 に波形分離した結果を示す。4 つの発光ピークを Peak-A、Peak-B、Peak-C、Peak-D とする。ここで、Peak-A~D はそれぞれ、2.08eV、2.07eV、2.03eV、2.01eV になった。波形分離にて出現した 2.08eV および 2.03eV の各発光ピーク強度は 2.03eV 発光のものに比較して、それぞれ約 1/10、約 1/2 であった。なお、Peak-A は自由励起子再結合 (the recombination of the direct free exciton : DFE)、Peak-B は束縛励起子再結合 (The recombination of direct bounds excition : DBE)、Peak-C は the radiative decay of the indirect free exciton (IFE) [10-13] と類似した。

PL 発光ピーク発光起源を解明するために、13.5K から 160K までの測定温度範囲にて、発光ピークの振る舞いを調べた。Fig.3 に発光ピークエネルギーの温度依存性を示す。発光 Peak のエネルギーは測定温度の上昇に伴い低エネルギー側へシフト (レッドシフト) した。このレッドシフトは、半導体の温度上昇に伴うバンドギャップの縮小を反映していると考えられる。また、Fig.4 に発光ピーク強度の温度依存性を示す。発光ピーク強度は測定温度の上昇に伴い徐々に減少し、50K 以上で急激に減少した。この発光ピーク強度の変化を、以下の式を用いてフィッティングした。

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

ここで、発光ピーク強度 : I、活性化エネルギー : E (eV)、ボルツマン定数(SI 単位系では 1.3807×10^{-23} [J · K]) : k_B 、絶対温度 : T (K) とする。各発光ピークの活性化エネルギーはそれぞれ、 $E_A = 19\text{meV}$ 、 $E_B = 15\text{meV}$ 、 $E_C = 37\text{meV}$ 、 $E_D = 13\text{meV}$ と見積もられた。測定温度の上昇に伴って、全ての発光ピーク強度が小さくなることより、各発光ピークは励起子に関連したものであると考えられ

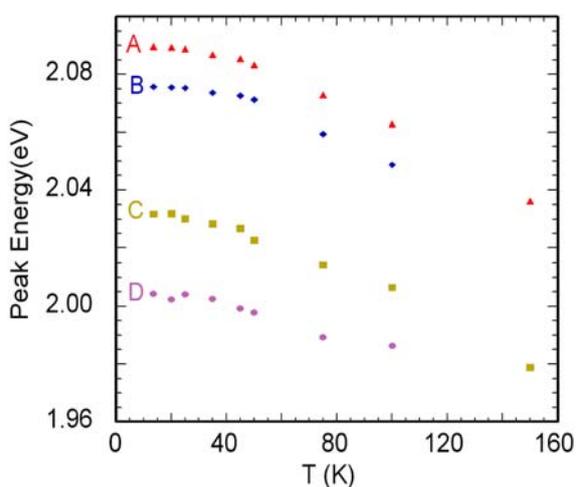


Fig.3 各 Peak のエネルギーの温度依存性

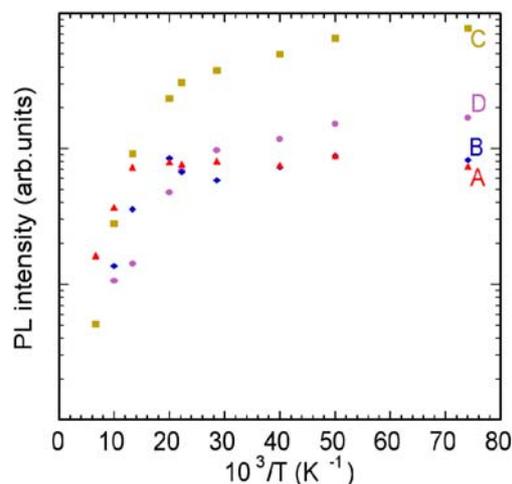


Fig.4 各 Peak の発光強度の温度依存性

る。また、2.03eV 発光の E_c は 25meV より大きいことから室温でも安定な発光中心として期待される。

Fig.5 に PL スペクトルの励起強度依存性を示す。励起光源に GaSe のバンドギャップエネルギーより大きいエネルギーを有する He-Cd レーザー (波長 441.6nm、定格出力 108mW) を用いて、励起強度を 100% から 0.1% の範囲で変化させた。ドナー・アクセプターペア発光では、励起強度を増加させると、発光ピーク位置が高エネルギー側へシフトする。しかし、GaSe の PL スペクトルは励起強度に伴って発光強度のみ増加するが、発光ピークエネルギーは変化しない。即ち、GaSe の PL スペクトルはドナー・アクセプター発光を含まないことを示している。

4. 結論

温度勾配凝固法にて成長した GaSe 結晶の発光特性を PL 法にて調べた。2.07eV と 2.03eV に発光ピークを有する PL スペクトルを観察した。これらの発光ピーク強度は測定温度の上昇によって減少した。また PL スペクトルの励起強度依存性を調べたところ、PL 発光強度は増加したが、発光ピークエネルギーは変化しなかった。即ち、温度勾配凝固法にて成長した GaSe 結晶中は光学的に高品質であり、その PL 発光スペクトルは励起子と強く関係することが分かった。

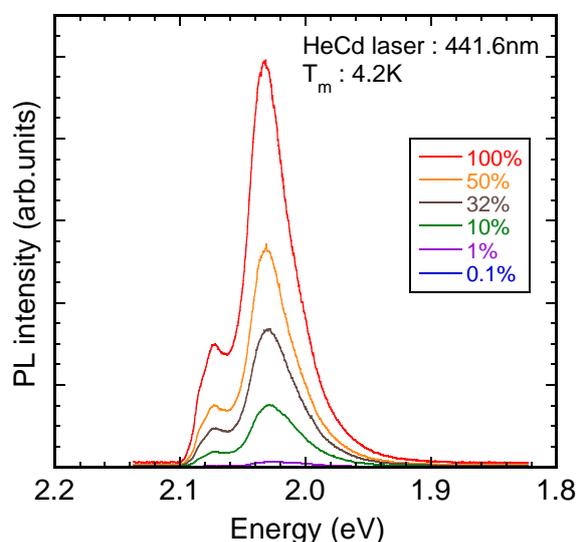


Fig.5 PL スペクトルの励起強度依存性

参考文献

- 1) A. Mercier, E. Mooser, J. P. Voitchovsky, J. Lumin. 7 (1973) 241.
- 2) A. Kuhn, A. Chevy, E. Lendvay, J. Cryst. Growth 13-14 (1972) 380.
- 3) D. Gili-Tos, M. Grandolfo, P. Vecchia, Phys. Rev. B 7 (1973) 2565.
- 4) A. R. Goi, A. Cantarero, U. Schwarz, K. Syassen, A. Chevy, Phys. Rev. B 45 (1992) 4221.
- 5) N. M. Gasanly, A. Aydinli, H. Ozkan and C. Kocabas, Mater. Res. Bull.37 (2007) 169.
- 6) 大山昌憲, 伊藤浩, 佐藤有紀, 竹内学, 表面技術 57 (2006) 664 .
- 7) M. M. Abdullah, M. Ajmal Khan, G. Bhagavannarayana, M. A. Wahab, Sci. Adv. Mater. 3 (2011) 239.
- 8) Gordillo. G, Cediell. G, Caicedo. L. M, Infante. H, Sandino. J, Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2000, pp614, ISBN 0-7803-5772-8, Anchorage, Alaska, USA, September 15-22, 2000.
- 9) 大杉信斗他、2012 年第 59 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 16a-E2-10.
- 10) V. Capozzi, Phys. Rev. B.23 (1981) 836.
- 11) Vito Capozzi, Lorenzo Pavesi, Jean Louis Staehli, Phys. Rev. B47 (1993) 6340.
- 12) S Shigetomi, T Ikari, H Nakashima, J. Lumi. 79 (1998) 79.
- 13) M. Karabulut, G. Bilir, G.M. Mamedov, A. Seyhan, R. Turan, J. Lumi. 128 (2008) 1551.

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

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

1. はじめに

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

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

2. 実験方法

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

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

PMMA(1:1)/Al

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

PMMA(1:1)/Cs₂CO₃/Al

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

3. 実験結果と考察

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

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

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

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

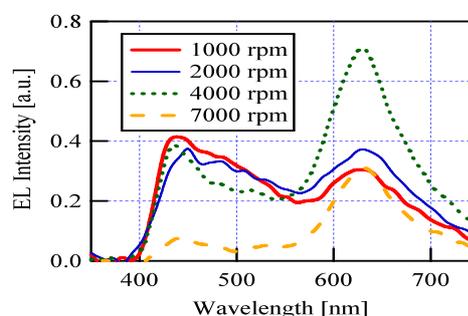


Fig. 2 EL spectra of sample A

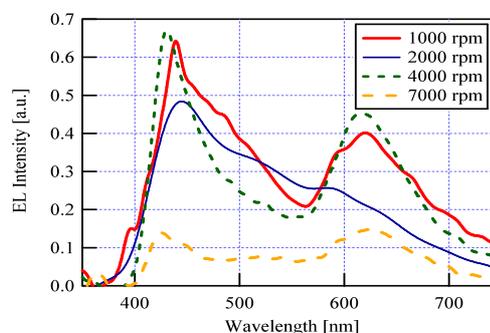


Fig. 3 EL spectra of sample B

4. まとめ

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

[1] Y. Jitsui and N. Ohtani: ICPS31, 32. 3, Zurich, Switzerland (July 2012).

ZnSnAs₂/InAlAs 積層構造の作製および評価

Preparation and analysis of ZnSnAs₂/InAlAs layered structure

長岡技術科学大学 電気系

○ 鈴木 晶子, 大前 洗斗, 豊田 英之, 内富 直隆

Akiko Suzuki, Hiroto Oomae, Hideyuki Toyota, Naotaka Uchitomi

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

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

1. 序論

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

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

2. 実験方法

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

3. 結果及び考察

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

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

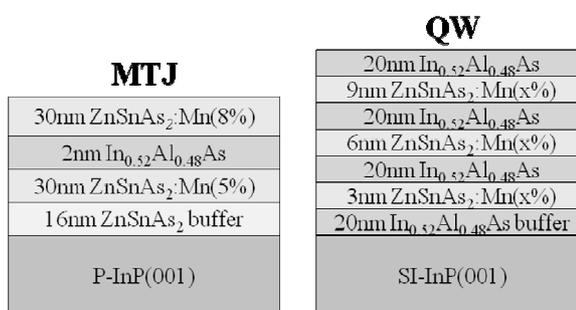
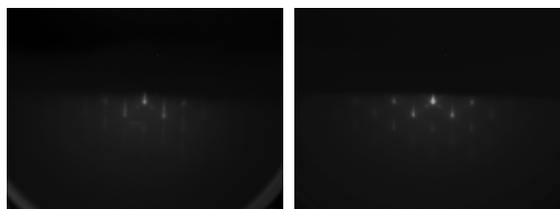


Fig. 1 作製した MTJ 構造および QW 構造 (QW1: x=0%, QW2: x=3%)



(a) MTJ



(b) QW1(x=0%)

(c) QW2(x=3%)

Fig. 2 RHEED パターン

参考文献

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

Si(111) 面上 GaSb ヘテロエピタキシャル薄膜の構造評価

Structural study of high quality heteroepitaxial growth of
GaSb thin film on Si(111) substrate

長岡技術科学大学 工学部 電気系
豊田英之、神保良夫、内富直隆

Hideyuki Toyota, Yoshio Jinbo, Naotaka Uchitomi

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

Abstract GaSb thin films have been grown on Si(111) substrates by molecular beam epitaxy (MBE), using an Sb template as an initiation layer. The film's crystal properties were investigated by *in-situ* reflection high energy electron diffraction (RHEED), atomic force microscope (AFM), X-ray reciprocal space mapping (RSM) and ϕ -scan X-ray diffraction (XRD). RSMs around Si and GaSb 224 reciprocal lattice points indicated that the GaSb thin film grown on the Sb template is nearly unstrained, in contrast to that grown on an AlSb initiation layer which is under tensile strain. The extra peaks on the ϕ -scan XRD profiles can be assigned to {224} diffraction originating from a sub-domain region, that corresponds to the region rotated by 180 degrees with respect to the fundamental domain of epitaxial film. The very weak intensity of the extra peaks suggests that using the Sb template is an effective way to suppress sub-domain generation in the epitaxial film, resulting in a higher quality GaSb thin film on Si(111) substrates. The spotty RHEED patterns observed were analyzed as a superposition of zinc-blende type diffraction spots on the [111]-[211] plane and [111]-[2 $\bar{1}\bar{1}$] plane, indicating that the GaSb quantum dots at the initial growth stage are not randomly orientated polycrystalline structures but a two-domain structure with zinc-blende type crystals.

1. 本研究の背景・目的

近年注目を集めているシリコンフォトニクス実現のために求められる技術のうち、Si 上赤外発光素子は最も実現が難しいとされており、現在のところ化合物半導体ウェハ上に作製した LD を Si 上に貼り合わせる方法やフリップチップ実装を行なう方法を採用した試作が行なわれている。しかしながらこれらの方法では化合物半導体ウェハが必要となる他、製造プロセスも複雑となる。従って、赤外領域の化合物半導体を直接シリコン上にヘテロエピタキシャル成長することにより発光素子を構成する技術が求められる。

本研究対象である Sb 系化合物半導体 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ は光情報通信に必要とされる $1.30\sim 1.55\mu\text{m}$ 帯をカバーし、赤外発光・受光素子への応用が期待されている材料である。この材料と Si 結晶との間の約 12% の格子不整合のため、高品質 GaSb/Si ヘテロエピタキシャルは極めて困難であり、現在のところこの材料による発光素子作製は今のところ報告されていない。この問題を解決するための手段として、Si(001) 面上 AlSb 緩衝層を使用する方法が報告されている¹⁾。一方、我々のグループでは新しい試みとしてアンチフェーズドメイン低減の効果が期待される Si(111) 面上への成膜実験を行ない、Si(111) 面上においても AlSb 緩衝層は GaSb 層の結晶性改善に効果を示すこと

が明らかになった^{2,3)}。

本研究ではさらに新しい試みとして、Sb 原料のみを Si(111) 面に照射することにより構成されるアンチモンテンプレートを導入した Si(111) 面上 GaSb 薄膜の作製を行ない、その結晶構造評価、及び AlSb 緩衝層を使用した薄膜試料との比較を通して、Sb テンプレートの効果を明らかにすることを目的とする。

2. 成膜・評価方法

GaSb 薄膜作製は分子線エピタキシー (MBE) により行なった。前処理として、有機溶剤 (アセトン、エタノール)、純水による各 5 分間の基板洗浄、及び希フッ酸による酸化膜除去を行ない、基板温度 300°C で 30 分間ホルダーデガスを、フッ酸処理により水素終端された基板表面から水素を取り除き、さらに基板表面の酸化膜を完全に除去するための熱クリーニング (基板温度 730°C、15 分間) を行なった。その後基板温度を成長温度まで下げ、Sb-template、AlSb 緩衝層、及び GaSb 膜の成長を行なった。成長温度は、AlSb 緩衝層を使用した試料については Si(001) 面成長と同じ 500°C とした。一方、Sb-template を使用した試料については、500°C 以上の基板温度では Sb 原子が Si(111) 面に付着しないため、420°C に設定した⁴⁾。

作製した薄膜試料は、AFM による表面モホロジー観察、Rigaku SmartLab を使用した HR-XRD(ϕ -scan, 逆格子マップ)、成長中の RHEED パターン解析により評価を行なった。

3. 実験結果・考察

図 1 に、成長の各段階における表面モホロジーを示す。Sb-template のみを成長した状態 (a) は、Si 基板からの変化が見られなかった。同様に Sb-template 成長中の RHEED パターンにも変化が無かったことから、この成長条件では Sb 層は Si(111) 面上に成長していないことが分かった。しかし Sb-template を使用せず直接成長した GaSb 薄膜は、表面が鏡面ではなく、明らかに表面モホロジーが劣化していた (RMS=65.4nm)。従って、420°C

の Si(111) 面上に Sb 照射を行なうことにより、1 原子層のみの Sb 層 (Sb 吸着表面) が形成されており、この層がテンプレートとして働くことによりその後の GaSb 成長に影響を与えていると考えられる。このような 1 原子層の Si(111) 面上 Sb については、例えば $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の再構成表面等いくつかのパターンが確認されている⁵⁾。本試料においても Sb-template の段階ではこのような Sb 再構成表面で安定しており、そのためにさらなる Sb 原子が付着しない (Sb 層は堆積しない) と思われる。

図 2 に、各 GaSb 薄膜試料の GaSb 224 逆格子点周辺の逆格子マップを示す。逆格子点の広がりには Sb テンプレート試料の方が大きくなっている。特に円周方向の広がりの差が顕著であり、Sb テンプレート試料では結晶面のゆらぎがやや大きくなる傾向が見られた。一方 224 ピークの中心

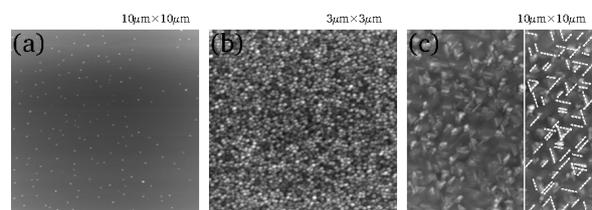


Fig.1 AFM images of the surfaces of (a) Sb template, (b) GaSb thin film after 2 min of growth time and (c) GaSb thin film after 110 min of growth time.

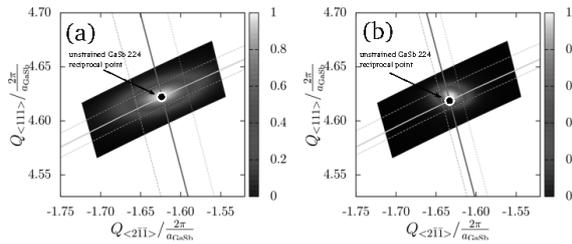


Fig.2 X-ray reciprocal space map around the 224 reciprocal point of the GaSb thin films applying (a) an Sb template and (b) an AlSb initiation layer.

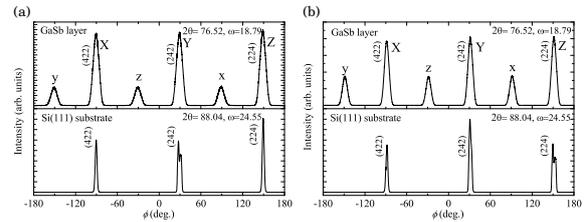


Fig.3 ϕ -scan XRD patterns with respect to GaSb {224} and Si {224} diffraction of the GaSb thin films grown on a Si(111) substrate grown using (a) an Sb template and (b) an AlSb initiation layer.

位置に着目すると、AlSb 緩衝層では図中の無歪みの 224 逆格子点から右上方向にずれており、これは薄膜の横方向への引張歪みを示している。それに対して Sb テンプレート試料ではピーク中心と無歪みの 224 逆格子点が良く一致しており、ほぼ無歪みであることが分かる。

図 3 に Si,GaSb{224} ピークに関する ϕ -scan XRD パターンを示す。GaSb{224} ピークは Si{224} ピークと同じ角度で検出されており、GaSb 膜が Si 基板に対して 30 度回転することによる格子整合⁴⁾が起こっている領域は存在しないことが明らかとなった。そして、GaSb 膜については Si 基板と同じ位置に現われる回折ピーク (図中 X,Y,Z) の他に、それぞれのピークから 180 度回転した位置にも回折ピークが見られた (図中 x,y,z)。このことから、いずれの試料でも GaSb 膜は単結晶ではなく、2つのドメイン (X,Y,Z に対応する主ドメイン、x,y,z に対応する副ドメイン) から形成されている多結晶であることが明らかとなった。同様な 2 ドメイン構造は Si(111) 面上 InSb 薄膜成長でも報告されている⁶⁾。これらの回折ピーク強度が各ドメインの体積に比例すると仮定すると、副ドメインの比率は Sb-template 試料、AlSb 緩衝層試料でそれぞれ 21%, 31% となり、前者の方が副ドメインが少なく単結晶に近いことが分かる。

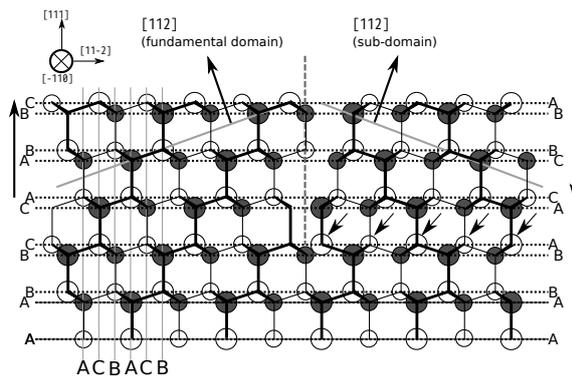


Fig.4 Cross section structure model of zinc-blende GaSb crystal. Open and closed circles represent Sb and Ga atoms respectively. The arrows that point to the Sb atoms indicate a stacking fault.

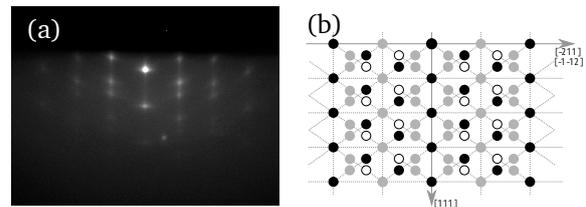


Fig.5 (a) RHEED pattern observed during the initial stage of GaSb thin film growth. (b) Schematic drawing of reciprocal lattice points on the [111]- $[\bar{2}11]$ plane (closed circles) and the [111]- $[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$ plane (open circles). The gray circles represent unobservable reciprocal points due to rule of absent reflection.

この 2 ドメイン構造について考察するため、GaSb 薄膜を $[\bar{1}10]$ から見た時の断面図 (図 4) を

考える。単結晶の GaSb 膜は閃亜鉛鉱構造であるので、-Sb(C)Ga(A)-Sb(A)Ga(B)-Sb(B)Ga(C)-Sb(C)Ga(A)-の順序で各原子層が積層している (図 4 左側)。この図の上部の斜線は表面に対して、[111] と [112] のなす角である 19.47 度傾斜した面を表しており、この面が図 3 で観測された主ドメインの {224} 回折ピーク (X,Y,Z) に対応している。この断面は左右非対称であるため、{224} 面を左右反転させた原子面は存在しない。つまり ϕ -scan において X,Y,Z ピーク角度から 180 度回転した位置には回折ピークは現われない。しかし、GaSb 成長中にある領域で 1 回積層欠陥が発生し (図中の矢印で示す Ga 原子)、その後再び閃亜鉛鉱構造の順序で積層したとすると、積層順序が -Sb(A)Ga(C)-Sb(C)Ga(B)-Sb(B)Ga(A)-Sb(A)Ga(C)- の様に順序を逆転した状態になり、この領域は欠陥の無い領域と左右対称になる。そのため {224} ピークから 180 度回転した角度にも回折ピークが現れるようになり、これが副ドメインの x,y,z ピークに対応していることが分かる。したがって、副ドメインの比率はこの積層欠陥の起こり易さを反映していると考えられ、Sb テンプレートには積層欠陥の発生を抑える効果があることが明らかとなった。

図 5(a) に成長初期の 3 次元成長 (図 1(b)) に対応する RHEED パターン、及び (b) 閃亜鉛鉱構造を仮定した場合の電子線回折パターンを示す。実際に観測されたパターン (a) は単結晶の閃亜鉛鉱構造 (●)、及びそれを反転したもの (○) の重ね合わせと良く一致している。従って成長初期のエピタキシャル膜はランダムな配向の多結晶ではなく、2 ドメインの閃亜鉛鉱構造であることが明らかとなった。

4. まとめ

MBE 法により、Sb テンプレートを使用した Si(111) 面上 GaSb 薄膜ヘテロエピタキシャル成長を行ない、その構造評価を行なった。各 XRD 測定、RHEED パターン解析より、Sb テンプレート使用の GaSb 薄膜はほぼ無歪みであり、2 ドメイン構造となっていること、及び成長初期の 3 次元成長の段階から閃亜鉛鉱構造となっていることが明らかとなった。さらに AlSb 緩衝層試料との比較から、Sb テンプレートを用いることにより薄膜内の積層欠陥を低減できることが明らかとなった。

- 1) K. Akahane, N. Yamamoto, S. Gozu and N. Ohtani: J. Cryst. Growth **264** (2004) 21.
- 2) H. Toyota, T. Yasuda, T. Endoh, Y. Jinbo and N. Uchitomi: Phys. Stat. Sol. (c) **5** (2008) 2769.
- 3) H. Toyota, T. Yasuda, T. Endoh, S. Nakamura, Y. Jinbo and N. Uchitomi: J. Cryst. Growth **311** (2009) 802.
- 4) T. Nguyen, W. Varhue, M. Cross, R. Pino, E. Adams, M. Lavoie and J. Lee: J. Appl. Phys. **101** (2007) 073707.
- 5) N. Kishi and K. Morita: Curr. Appl. Phys. **3** (2003) 57.
- 6) K. Murata, N. Ahmad, Y. Tamura, M. Mori, C. Tatsuyama and T. Tambo: J. Cryst. Growth **301-302** (2007) 203.

鎖状タリウム化合物における光照射による表面形状変化

Photo-induced change in surface relief of chain thallium compound

大阪府立大学大学院工学研究科電子・数物専攻電子物理分野

梅崎美亜¹, 沈用球¹, 脇田和樹², Nazim Mamedov³,

大阪府大院工¹, 千葉工大工², アゼルバイジャン科学アカデミー

Abstract Recently, local and macroscopic photo-induced expansion has been observed in ternary thallium compounds. In this work, we attempted to reveal change of the surface relief between before and after photo irradiation. It was revealed that the photo-induced expansion ratio was growing up with increasing pumped laser power. In addition, higher pumped laser power derived more localized surface relief. It was also shown that surface relief with photo irradiation show anisotropy between parallel and normal to the chain direction of thallium compounds.

1.はじめに

光によって物質に変形が誘起される現象は、他の光利用技術と同様に、空間的・時間的制御が容易、非接触で操作可能であるなどの利点を有する。これらを活かし、光駆動アクチュエータ[1]や微細加工技術[2]など、多岐にわたる分野への応用が期待されている。

本研究グループは最近、無機材料である3元タリウム化合物において局所的で巨大な光誘起変形現象を見出した[3][4]。現在までに、この現象の原因解明および光駆動装置等への応用を目的とした、特性評価が行われてきた。しかし、評価はサンプル表面上のある1点のみで行われ、変形現象の全容は観察されなかった。そこで今回、光照射による鎖状タリウム化合物表面形状の変化の様子を2・3次元的に評価した。

2. 実験方法

サンプルとして、鎖状タリウム化合物である TlInSe_2 , TlGaTe_2 , TlSe のバルク単結晶に、半導体レーザー（波長：408nm）を、角度をつけて入射し、膨張

を誘起した。

測定系を Fig.1 に示す。サンプルの(100)面を測定面とし、測定方向を x 軸、測定方向と垂直な方向を y 軸と定義した。共焦点レーザー変位計により、x 軸上の測定ライン（最大測定範囲 $1100\mu\text{m}$ ）におけるサンプル高さ (h) を測定し、2次元的な表面形状を得た。また、測定ラインを y 軸方向に手動でシフトすることで、3次元的な表面形状評価を実現した。

3. 実験結果・考察

3-1. 表面形状の3次元的评价

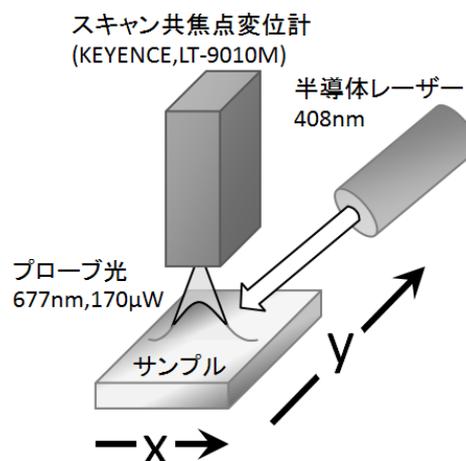


Fig.1 Measurement System

TlInSe₂ サンプルにおいて、ポンプ光照射前と、照射後十分に時間が経過した時点で、それぞれ表面形状を測定し、その差から変位量を求めた。Fig.2 に、ポンプ光照射前後のサンプル表面形状を示す。測定は、y 軸と c 軸が平行になるように行われた。また、測定ステップは、x 軸方向を 5 μm 間隔、y 軸方向を 100 μm とした。この結果から、ポンプ光照射により、サンプル表面全体が上昇していることがわかる。

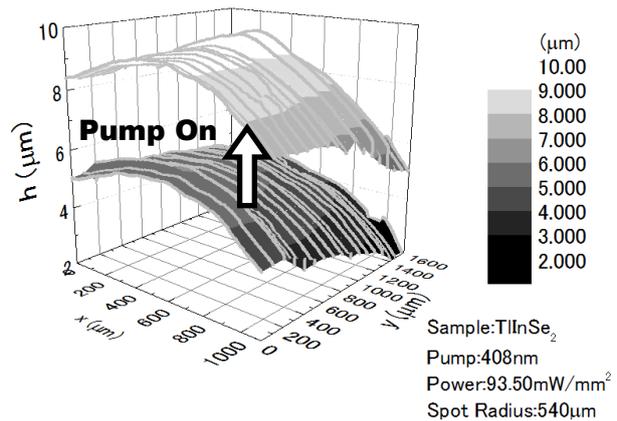


Fig.2 Surface relief of before and after photo irradiation.

次に、Fig.2 から、各点におけるポンプ光の照射前後の h の差 (Δh) を計算し、変位量の位置依存性を求めた。結果を Fig.3 に示す。この図から、膨張は測定された表面全体に生じているものの、その大きさには位置依存性が見られる。また、実験において、ポンプ光は Fig.2 の xy 平面の中心付近に照射されたことから、ポンプ光スポット中心で特に大きな膨張が生じていることがわかる。

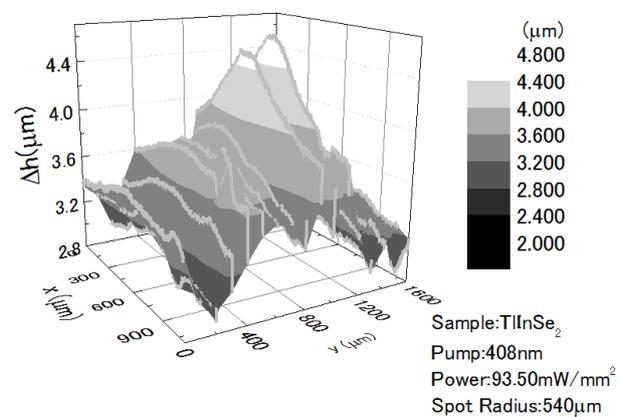


Fig.3 Three dimensional map of Δh .

3-2. 表面形状のポンプ光強度依存性

変位のポンプ光強度依存性を評価した。この実験では、y 軸上の位置をポンプ光スポット中心に固定し、2次元的な変形の形状を測定した。TlInSe₂ サンプルにおける、変形の形状のポンプ光強度依存性を Fig.4 に示す。ポンプ光強度が増すほど、 Δh はより大きく、また変形のピーク形状がよりシャープになっていることがわかる。そこで、変位量およびその局所性のポンプ光強度依存性を、各サンプルで評価した。

3-2-1. 変位頂点のポンプ光強度依存性

各サンプルにおける変形の形状測定結果において、各測定範囲における最大の Δh (Δh_{max}) のポンプ光強度依存性を

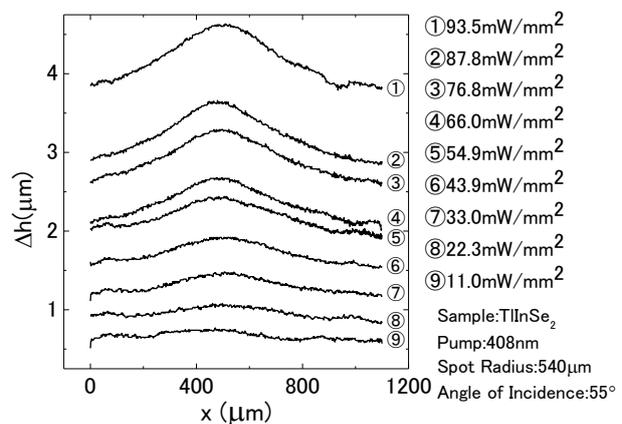


Fig.4 Pump power dependence of line profile of Δh .

評価した. また, 変形率 ($\Delta h_{\max} / h$) のポンプ光強度依存性評価も行った. 各サンプルにおける評価結果を Fig.5, 6 にそれぞれ示す. これらの結果からわかる通り, Δh は, 測定した領域では, ポンプ光強度にほぼ比例して増大していた. また, 光学顕微鏡を用いて測定した, 各サンプルの光損傷閾値を Table I に記載する. Fig.6 および Table I から, 各サンプルとも, 光損傷閾値より 2桁弱い光で 10^{-3} オーダーの変形率を示し, また, より光強度なポンプ光を用いることで, さらに大きな変位を生じる可能性があることがわかる.

3-2-2. 変位局所性のポンプ光強度依存性

Fig.4 の各測定結果における, 変位局所性のポンプ光強度依存性を評価した. 評価においては, 測定範囲内で最小の Δh (y_0) をバックグラウンドとして差し引き, ピーク形状の半値全幅 FWHM およびピーク高さ A を求めた. 各サンプルにおけるこれらピークパラメータのポンプ光強度依存性を Fig.7(a)(b)に示す. これらの結果から, ポンプ光強度が増大する程, ピークはより狭く, 高くなる傾向にある, つまり, より局所性が強くなっていることがわかる. これを利用すると, 光強度による変形の形状操作が可能であると考えられる.

3-3. 変形の異方性

鎖状タリウム化合物の結晶構造を Fig.8 に示す. c 軸方向が共有結合, c 軸に垂直な方向が, ファン・デル・ワールス力に起因した弱結合となっている. このように結晶構造には異方性があることから, 変形の形状にも異方性が現れることが予測されるため, これを調査した.

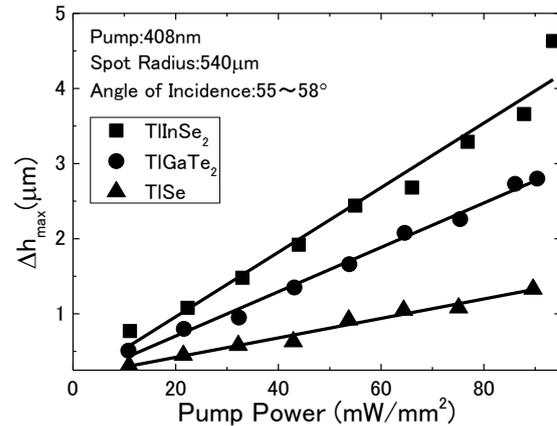


Fig.5 Pump power dependence of Δh_{\max} .

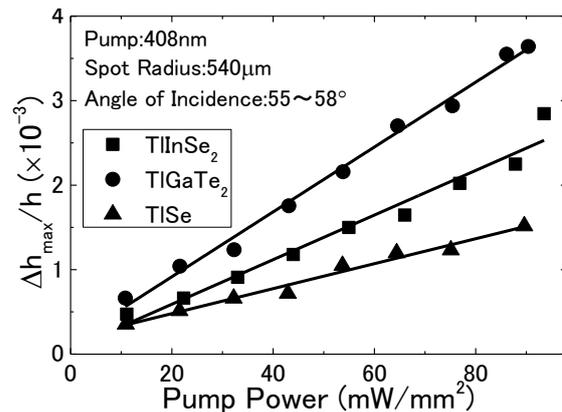


Fig.6 Pump power dependence of expansion ratio.

Table I Optical damage threshold

Sample	TlInSe ₂	TlGaTe ₂	TlSe
光損傷閾値[mW/mm ²]	2250	3756	9353

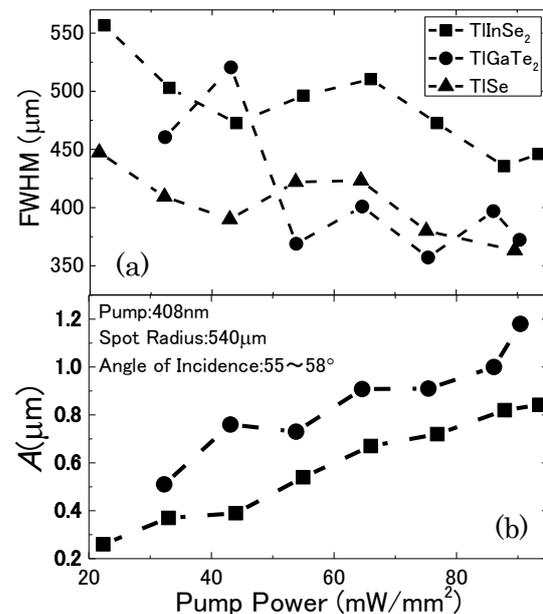


Fig.7 Pump power dependence of (a) FWHM and (b) A .

実験と解析は、次のように行った。まず、 TlInSe_2 サンプルにポンプ光を照射し、スポットの中心で、 $x \perp c$ となるように形状評価を数回行った。次に、サンプルを 90° 回転させ、強度・スポットサイズの等しいポンプ光を照射し、 $x // c$ となるように形状評価を数回行った。 $x \perp c$, $x // c$ それぞれの測定結果で Δh_{max} の値にばらつきが見られたが、比較のため Δh_{max} が一致していたものを Fig.9 に示す。また、その他の測定結果は、 Δh_{max} で規格化することで、 y_0 , A , FWHM を求め比較した。

各ピークパラメータの平均値を Table II に記載する。 $x \perp c$ 方向の形状の方が、よりピークが狭く、高くなっており、変形の形状の異方性が示された。 c 軸に垂直な方向は、弱結合方向であるため、変形の形状には結合状態が影響していると考えられる。

4. まとめ

本研究では、鎖状タリウム化合物における光照射時の表面変化の様子を観察し、その特性を評価した。

変位頂点のポンプ光強度依存性を評価した結果、光損傷閾値より2桁弱い光で 10^{-3} オーダーの変形率を生じ、また、より光強度なポンプ光を用いることで、さらに大きな変位を生じる可能性があること示された。

変位局所性のポンプ光強度依存性を評価した結果、ポンプ光強度の増加により変形の局所性が強くなることがわかった。

c 軸と垂直・平行方向で変形のそれぞれ表面形状評価を行った結果、変形の形状には異方性があり、結合状態が影響している可能性があることを示した。

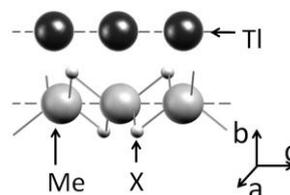


Fig.8 Crystal structure of chain thallium compound.

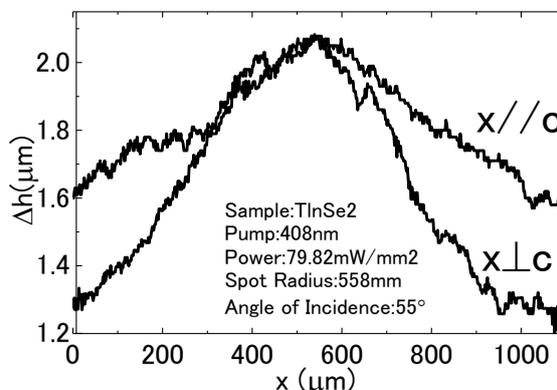


Fig.9 Anisotropy of line profile of Δh .

Table II Anisotropy of peak parameters.

測定方向	$x \perp c$	$x // c$
A(a.u.)	0.368(± 0.037)	0.245(± 0.050)
y_0 (a.u.)	0.632(± 0.037)	0.755(± 0.050)
FWHM(μm)	493.8(± 53.737)	561.3(± 135.316)

謝辞

本研究は JSPS 科研費 24560381 および大阪府立大学工学研究科 FI 推進研究奨励研究費の助成を受けたものです。

参考文献

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

層状 TlGaS₂ の誘電率スペクトルの温度特性

Temperature dependence of dielectric function spectra in layered TlGaS₂

阪府大院工¹, 千葉工大工², アゼルバイジャン科学アカデミー³

川端 利幸¹, 沈 用球¹, 脇田 和樹², Nazim Mamedov³

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

Toshiyuki Kawabata¹, YongGu Shim¹, Kazuki Wakita², Nazim Mamedov³

Abstract The incommensurate material, TlGaS₂, with layered structure has been studied by spectroscopic ellipsometry in the temperature region between 80 and 400K. The energies of the interband optical transitions have been determined from the obtained dielectric function spectra by the standard critical point analysis. From the temperature dependences of the transition energies, it was found that the Ev7 transition shows peculiar temperature behavior around T_i-temperature of normal – incommensurate phase transition.

1. 背景

3元タリウム化合物は、温度の変化に伴い、ノーマル相、インコメンシュレート(IC)相、コメンシュレート相へと構造相転移を起こす物質である¹⁾。IC相では、空間変調構造に基づく新たな電子準位が形成されることが報告されており²⁾、基礎物性面で興味深い特徴を持つ。また、TlGaS₂では光誘起メモリー効果、光誘起変形現象が報告されており^{3,4)}、新奇機能性材料としての可能性を秘めている。しかし、これらの現象の原因については明らかにされておらず、相転移温度に関しても、複数の報告があり⁵⁾、基礎物性評価が重要な課題となっている。特に、電子やフォノンのエネルギー準位の温度特性は、これらの現象を説明する上で、重要な基礎物性特性である。

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

2. 実験方法

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

室温での測定では、測定面に(001)面、(100)面を用いて誘電率スペクトルにおける E_⊥c*成分、E_∥c*成分を測定した(c*:層面に垂直な方向)。入射角φは65度で、測定エネルギー範囲は1.5~6.0eVで測定を行った。

また、低温測定時は、低温測定用チャンバー内に試料を設置し、(001)面を用いて測定した。入射角φは65度、測定エネルギー範囲は1.5~6.0eVで、測定温度範囲は80~400K間で5K Stepで行った。

バンド間光学遷移の決定には、標準臨界点モデルを用いた⁶⁾。このモデルでは、誘電率スペクトルは以下の式で示される。

$$\epsilon = C - A \exp[i\varphi](E - E_0 + i\Gamma)^n \quad (1)$$

$$\frac{d^2\epsilon}{dE^2} = n(n-1)A \exp[i\varphi](E - E_0 + i\Gamma)^{n-2} \quad (2)$$

ε は複素誘電率、 E は光子エネルギー、 φ は励起子位相角、 Γ は拡散パラメータ、 E_0 は特異点エネルギーである。

バンド構造計算には、第一原理計算法である FLAPW 法⁷⁾を採用した WIEN2k⁸⁾パッケージを用い、格子定数および各原子位置は、室温における値⁹⁾を用いて計算を行った。

3. 結果・考察

室温における誘電率スペクトルの測定結果を Fig.1 に示す。また誘電率スペクトル2階微分スペクトルによる特異点解析結果を Fig.2 に示す。両図中の矢印は標準臨界点モデル⁶⁾の特異点解析によって求めた各特異点エネルギー位置である。

結果から明らかのように、層状構造を反映して $E \perp c^*$ と $E // c^*$ で強い異方性があることが確認出来た。また、室温における TiGaS_2 の直接遷移のバンドギャップは、 2.38eV ¹⁰⁾であるが、本実験では観測されなかった。これは、試料表面の酸化物やラフネスが原因で、バンド端付近の誘電率スペクトルが正確に測定できなかつたためと考えられる。

Fig.3 に第一原理計算から得られた TiGaS_2 のバンド構造を示す。 TiGaS_2 のバンドギャップは間接遷移型であり、直接バンドギャップは Γ -Y間にあることがわかり、これまでの報告と一致していた⁵⁾。また、 Γ 点の価電子帯上端は $\text{Ti } 6s + \text{S } 3p$ で構成され、 Γ -Y間の伝導帯の下端は、 $\text{Ti } 6p + \text{S } 3p$ で構成されていることがわかった。

Fig.3 の矢印は各バンド間の光学遷移の選択則および遷移エネルギーと、実験結果から得られた特異点エネルギーとを比較し、同定を行った結果を

示したものである。今回、バンド端付近の遷移については同定が出来なかつたが、 $E // c^*$ で許容となることがわかつている。

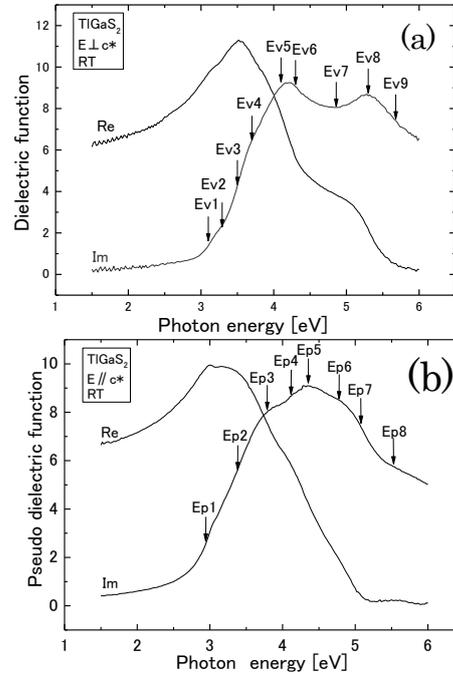


Fig.1 Dielectric function spectra in TiGaS_2 at room temperature. Vertical arrows indicate critical point energies. (a) $E \perp c^*$, (b) $E // c^*$

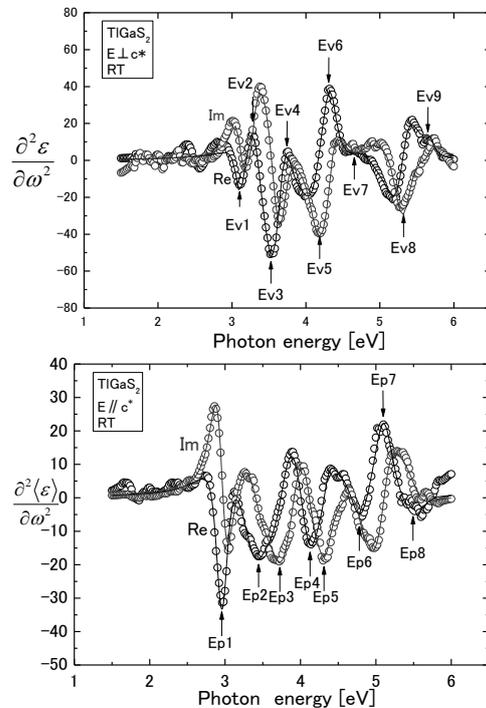


Fig.2 Second differential spectra of dielectric function spectra in TiGaS_2 at room temperature. Vertical arrows indicate critical points, (a) $E \perp c^*$ and (b) $E // c^*$.

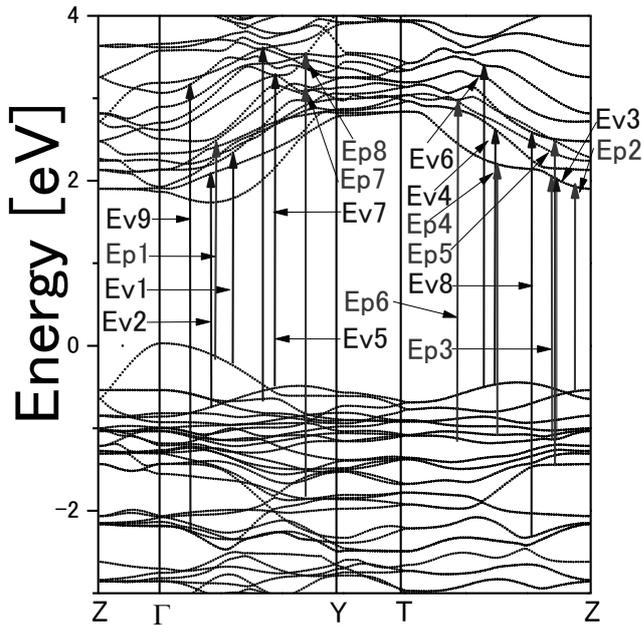


Fig.3 Band structure and optical transitions in TI GaS₂

Fig.4 に 80~400K の誘電率スペクトルの測定結果を示す。スペクトル構造を見ると温度低下に伴う各ピーク構造の先鋭化が確認できる。特に、3.2eV (実部、虚部), 3.8eV(虚部)付近では、低温では明確なピーク構造が確認できた。これらは、主に、温度低下に伴う各光学遷移のブロードニングの減少によるものである。

Fig.5 に 2.6eV、5.5eV における誘電率(実部)の温度特性を示す。2.6eV において 280K 付近、5.5eV において 190K 付近で誘電率の温度勾配が急激に変化していることが確認できた。これらエネルギー領域の誘電率は電子準位構造と密接な関係があるため、これらの温度で電子準位構造に変化が生じたと考えられる。実際、TI GaS₂ では、 $T_i=280\text{K}$ 、 $T_c=180\text{K}$ との報告があり⁵⁾、この温度付近で構造相転移による電子準位構造の変化が生じたと考えられる。

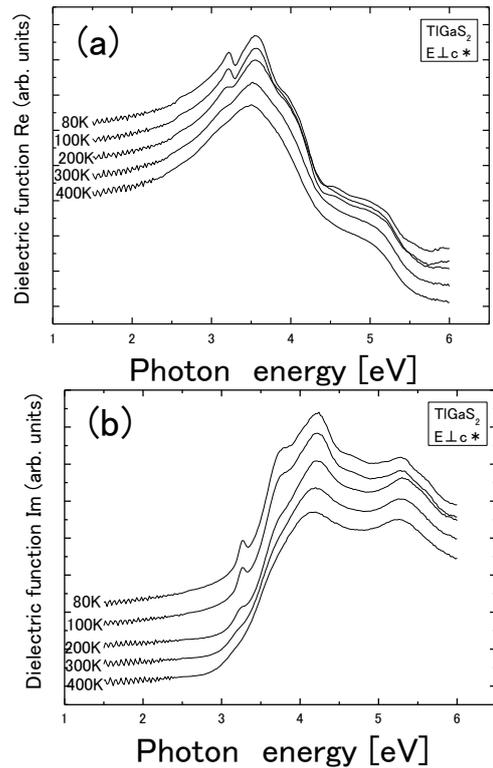


Fig.4 Temperature dependence of dielectric function spectra in TI GaS₂, (a) Real and (b) Imaginary parts.

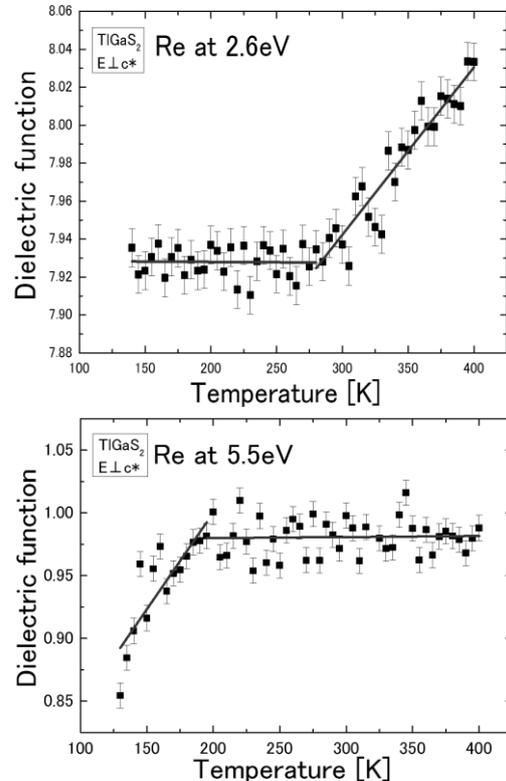


Fig.5 Temperature behaviors of dielectric function in TI GaS₂ at (a) 2.6eV and (b) 5.5eV.

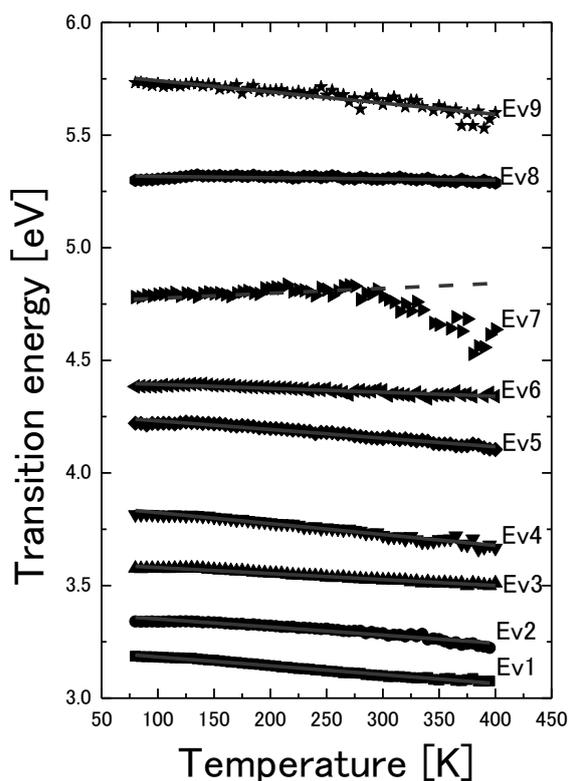


Fig.6 Temperature dependence of optical transition energies in TI GaS₂.

次に、相転移による光学遷移の変化を調べるため、各特異点の温度特性を調べた。Fig.6 に光学遷移エネルギーの温度特性を示す。ほとんどの光学遷移の温度特性は、この温度領域では直線で近似できるが、Ev7 において、280K (Ti)付近で光学遷移エネルギーの温度勾配が大きく変化していることが確認できた。したがって、このEv7 遷移の起源となる電子準位が構造相転移により変化を起していると考えられる。Ev7 の起源は価電子帯(TI 6s+S 3p)から伝導帯(TI 6p+Ga 4s+Ga 4p+S 3p)への遷移であるが、この光学遷移のエネルギーが Ti 付近で大きく変化した理由や、Fig.5 で示した誘電率の温度特性との関係については今後の検討が必要である。

4. まとめ

TI GaS₂ の基礎物性として、光学定数およびバンド構造の温度変化や相転移による影響を明らかにするため、誘電率スペクトルの温度特性を測定した。また第一原理バンド構造計算を行い、理論と実験の比較を行うことで、光学遷移の起源を同定した。また、誘電率スペクトルや光学遷移の温度特性から、構造相転移による電子準位の変化を反映したと考えられる温度勾配の変化を観測した。

今後、バンド端付近の光学遷移の温度特性や構造相転移と光学遷移の温度特性の関係について、さらに検討を行う。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 24560381 の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) N. T. Mamedov, Y. Shim and N. Yamamoto, Jpn. Appl. Phys., **41** (2002) 7254.
- 2) Th. Rasing, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 388.
- 3) A. Kato, M. Nishigakii, N. Mamedov, M. Miyazaki, S. Abdullayeva, E. Kerimova, H. Uchiki, S. Iida, J. Phys. Chem. Solids **64**(2003) 1713.
- 4) 朝日 隆志 他, 多元系機能材料研究会平成 22 年度成果報告集, p.86 (2010).
- 5) A M Panich, J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 293202. (Topical Review)
- 6) M.Cardona, *Modulation Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1969.
- 7) G. K. H. Madsen, Phys. Rev. B **64** (2001) 195134.
- 8) P. Blaha, K. Schwaz, computer code WIEN2K (Vieena University of Technology, Austria, 2001).
- 9) G.Oruzhev, Jpn. J. Appl. Phys, **47** (2008) 8182.
- 10) B. G`urbulak, S. Duman, A. Ates, Czechoslovak Journal of Physics **55** (2005) 93.

三元 TI 系化合物の光第二高調波発生法による結晶構造の評価

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

千葉工大¹, 大府大院工², アゼルバイジャン物理研³

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

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

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

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

Abstract Optical second harmonic generation (SHG) has been studied in TlMeX_2 (Me=In, Ga, X=S, Se, Te) compounds with layered and chain crystalline structures. For layered TlInS_2 and TlGaSe_2 , SHG signal has been observed in a range of temperatures below the point of phase transition into ferroelectric phase for which asymmetry is prominent. On the other hand, the chain TlInSe_2 and TlGaTe_2 have shown SHG signal at a temperature above 270 and 293K, respectively. Both the TlInSe_2 and TlGaTe_2 have symmetry centre at room temperature and second order optical non-linearity is an artifact incompatible with their bulk structure.

1. はじめに

三元 TI 系化合物 TlMeX_2 (Me:Ga, In, X:S, Se, Te) は低次元構造をもち、電気特性、熱電特性に特異な特性を示すため大きな関心を集めている^{1,2)}。加えて、この化合物の特性は温度変化によって強誘電相へ転移することを示しており^{3,4)}、半導体材用への応用が期待されている。さらに TI 系化合物の一つである TlInSe_2 において光照射による光誘起メモリ効果⁵⁾、巨大体積膨張⁶⁾および室温での強大な音響パルス生成^{6,7)}などが報告されている。しかし、これらの特性の起源は、まだ十分に明確にされていない。

光第二高調波発生(SHG)は中心対称性をもたない材料において起こるため、SHG 法は結晶構造を評価するための有効な手法の一つである。 TlInS_2 、 TlGaSe_2 などの層状 TlMeX_2 は室温において空間群 C_{2h}^6 であり結晶構造は中心対称性をもつ。しかし、結晶構造の中心対称性は強誘電相転移の温度で著しく低下しており、強誘電相である空間群 C_2^3 となったときに中心対称性は失われる。 TlInSe_2 や TlGaTe_2 のような鎖状 TlMeX_2 の場合はより複雑になる。室温での空間群は D_{4h}^{18} であり室温付近の温度領域で相転移が起こる可能性はあるが^{8,9)}、どちらも相転移

の原因については、はっきりと解明されていない。これらのことから、SHGの温度依存性測定はTiMeX₂の結晶構造の評価に有効であると考えられる。

今まで層状結晶であるTiInS₂のSHG測定についていくつかの報告^{10,11)}がなされてきたが、今回層状結晶であるTiInS₂、TiGaSe₂の他に鎖状結晶であるTiInSe₂、TiGaTe₂において共焦点レーザー顕微システムを用いて反射型SHGの温度依存性の測定を行い、温度変化による構造相転移時の結晶構造の中心対称性の変化の観点から議論を行った。

2. 実験方法

SHG測定に使用したTiMeX₂の試料はブリッジマンストックバーガー法により製作されたバルク単結晶である。各試料はクライオスタットに取り付け、励起光源としてTi:sapphireレーザーのレーザー光（パルス幅100 fs、波長850nm）を試料表面に照射し反射光をCCDによって検出した。測定温度の範囲は77-325Kである。

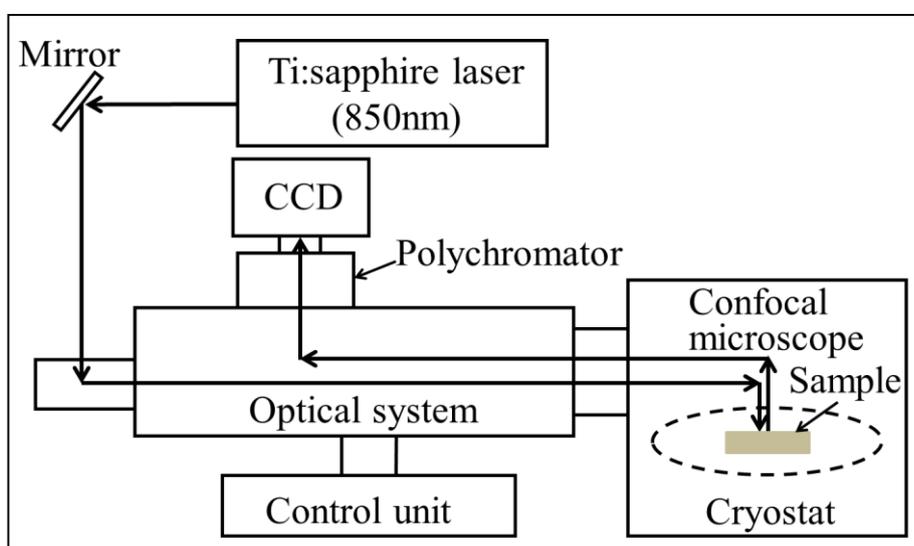


Figure 1. Experimental set up.

3. 結果及び考察

Figure 2, 3はそれぞれ層状結晶であるTiInS₂とTiGaSe₂結晶のSHGの温度依存性である。TiInS₂については77Kで強いSHG信号が観測される。信号強度は温度の上昇とともに160K付近において急激に減少し192Kで信号は消滅する。TiInS₂の低温強誘電（コメンシュレート）相と中間層のインコメンシュレート相との相転移温度はTable 1に示すように200Kであると報告されている⁴⁾。したがってSHG測定によって相転移温度は192Kとより正確な値が与えられた。今後不整合相の結晶構造が中心対称性をもつかを検証する。一方、TiGaSe₂のSHG強度は80Kで最大となり、温度上昇により120Kで信号が消滅する。TiGaSe₂の低温強誘電相と

インコメンシュレート相との相転移温度はTable 1に示すように107Kであると報告されている¹²⁾ことから、弱強度のSHG信号が98-120Kの範囲で観測されたためインコメンシュレート相は完全ではないといえる。

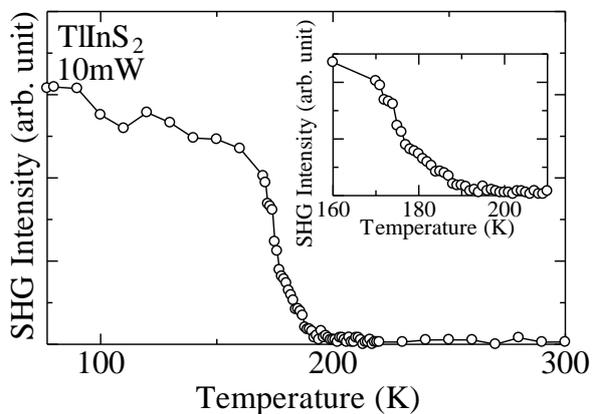


Figure 2. Temperature dependence of SHG intensity in TlInS₂.

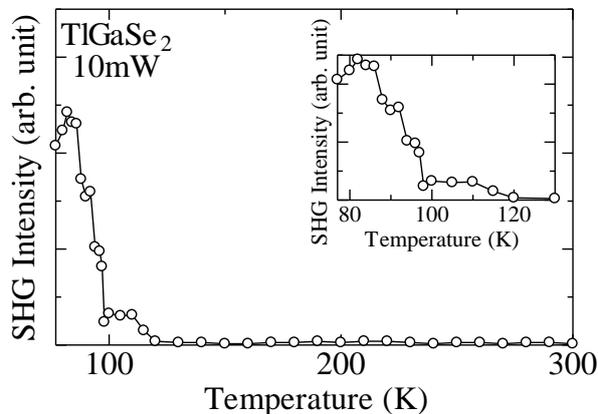


Figure 3. Temperature dependence of SHG intensity in TlGaSe₂.

Table 1. Temperature of phase transition in TlMeX₂.

	T _c	T _i
TlInS ₂ ^[4]	200K	215K
TlGaSe ₂ ^[5]	107K	120K
TlInSe ₂ ^[6]	50-280K	410K
TlGaTe ₂ ^[7]	100K	290K

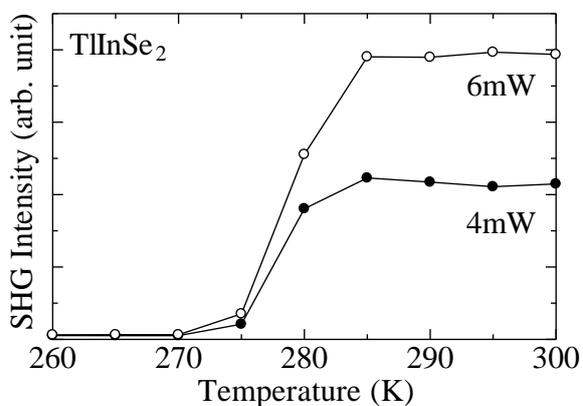


Figure 4. Temperature dependence of SHG intensity in TlGaTe₂.

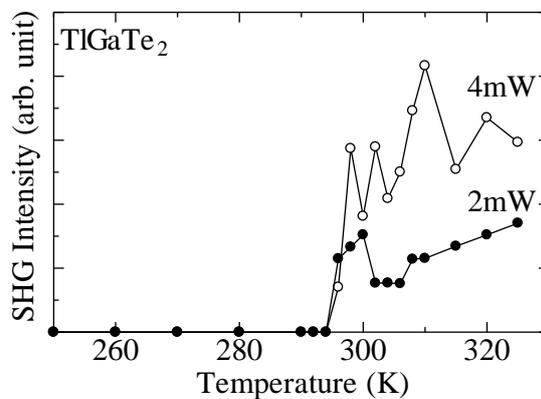


Figure 5. Temperature dependence of SHG intensity in TlInSe₂.

Figure 4, 5は鎖状結晶であるTlInSe₂とTlGaTe₂のSHG強度の温度依存性である。理論通りであれば低温領域においてSHG信号が観測され、室温では測定できないはずである。しかし、結果はどちらも室温ではSHG信号を観測し、TlInSe₂では270K以下、TlGaTe₂では294K以下においてSHG信号が消滅している。TlInSe₂、TlGaTe₂の対称性の空間群はD_{4h}¹⁸と正方晶で中心対称性をもつ。したがって、二次の光学非線形特性は結晶構造と一貫性をもたないことになる。SHG信号の発生する温度は相転移の指標となり、TlInSe₂についてはTable 1の相転移温度の報告と類似しているが⁸⁾、TlGaTe₂では説明できない⁹⁾。このことからTlGaTe₂において今まで報告されていない新たな相転移の可能性が期待される。

4. まとめ

三元TI系化合物のSHG信号の温度依存性について測定をし、結晶構造の変化について考察を行った。層状結晶であるTlInS₂、TlGaSe₂では構造相転移の温度に従っており、TlInS₂では相転移の温度が192Kと以前より正確な値を求めることができた。鎖状結晶であるTlInSe₂、TlGaTe₂では理論上の構造相転移温度と異なり、室温においてSHG信号を観測し、低温領域ではSHG信号が消滅した。SHG信号強度の急激な変化がある温度は相転移の指標となることからより詳細な測定および解析が必要である。

今後、偏光特性の測定および透過型のSHG信号の測定を行う予定である。

謝辞

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金(No.23560371)で行われた。

参考文献

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

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

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

石川 真人

Masato. Ishikawa

E-mail: masatoi4854@gmail.com

Abstract Oxygen(O) doping for II-VI semiconductors. To understand its origin and feature, the chemical trend of reduction is studied by the first-principles calculation with comparing the cases of various II-VI compounds. We found that II-VI semiconductors are categorized at least into two groups. This fact promotes the expectation that O-doping into II-VI realizes the mid-gap band-states useful for solar cells. However, there are no systematic studies for the O-doping into II-VI systems.

1.背景・目的

III-V 族化合物半導体に窒素をドーピングするとバンド構造はリダクション(縮む)を起こすことが実験的・理論的に知られているが、近年の研究によって II-VI 族化合物半導体に軽原子の酸素をドーピングしても同様な現象が見られることが報告されている[1-3]。II-VI 族半導体は III-V 族半導体に比べてイオン性が強く、バンド構造は直接遷移型でワイドギャップを示す特徴があり、光デバイスへの応用が期待される材料系である。さらに酸素ドーピングした ZnTe、ZnSe 等ではリダクションしたバンドギャップを用いて太陽電池への応用に向けた研究も行われている[4-9]。しかし酸素ドーピングを行ったリダクションのメカニズムについては不明な点が多い。特に酸素ドーピングした ZnTe の特性が窒素をドーピングした III-V 族化合物半導体の間接遷移型の材料と同じ傾向を示す理由は分かっていない。そこで我々は酸素ドーピングによる II-VI 族化合物半導体のバンド構造のリダクションのメカニズムについて数値計算を用いた解析を行い、III-V 族化合物半導体と比較検討を行った。

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II族原子を32個、VI族原子31個と酸素原子1個の計64個から構成されるジンプレンド構造を用いた(Fig.1)。酸素原子を中央に配置して3%のドーピング量とした。II族原子にはZnを使用するが、d電子系を考慮して価電子数はd電子の8を加えて、10(=2+8)にして計算を実施した。計算はZnS、ZnSe、ZnTeの3種類の材料を選定した。これら3種類の結晶構造は共にジンプレンド構造であり、VI族原子にS、Se、Teを用いることによりイオン性との相関を考慮した。計算では原子間力による緩和からドーピングによる原子位置の最適化を実施した。計算結果からバンド構造、 Γ 点における電子状態の比較を行う。

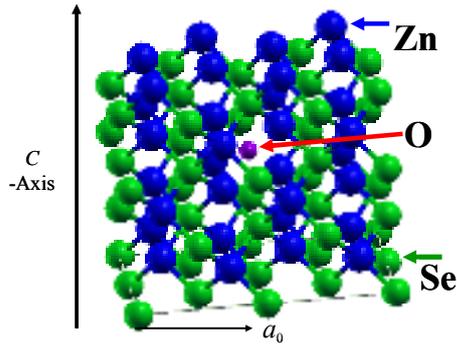


Fig. 1. Schematic illustration of cubic unit cell system adopted in the present calculation, in the case of O doped ZnSe. This unit has 32 Zn(Blue), 31 Se(Green), and 1 O atoms. The atoms on the boundary are fixed at the ZnSe bulk positions, while positions of other atoms are optimized. Doped O atom is located at the center.

3. 結果

3-1. ZnTe 酸素ドーブの結果

ZnTe バルクと酸素ドーブのバンド図を Fig.2(a, b)それぞれに示す。酸素ドーブしたバンド(b)ではバルクのバンドギャップ内にバンドが存在する(図中(b))。ただしこれ以外の伝導帯バンド(図中(c))の分散はバルクと同じであり、エネルギー順位はバルク順位に比べて0.1eV程度の上昇しており、結果は W.Waluciewicz らの主張[4]と一致することが分かった。

次に Fig.2(b)の酸素ドーブした Γ 点における波動関数を Fig.3 に示す。価電子帯上端(a)は、Te と酸素原子のp軌道であり、これらはバルクの状態と同じである。次に伝導帯下端のバンド(b)では64個のモデルの中央の酸素原子の3s軌道に局在していることが分かる。それ以降の伝導帯のバンド(c)ではZnまわりの軌道のバルクの状態であり、酸素原子の局在が見られないことから、伝導帯のエネルギー準位の上昇は局在した酸素原子の影響によるものと考えられる。これらから ZnTe のバンドギャップ内に酸素原子が局在したmidgapを形成していることが確認できた。

さらに III-V 族化合物半導体の窒素ドーブとの比較のため、Fig.2(c)に間接遷移型の GaP のバンド構造を示す。伝導帯の下端のバンドはバルクのバンドギャップ内に窒素の2s軌道に局在しており、それ以外の伝導帯のバンドはバルクと同じになった。これは ZnTe のバンド構造のリダクションが GaPと同じモードであることを説明している。

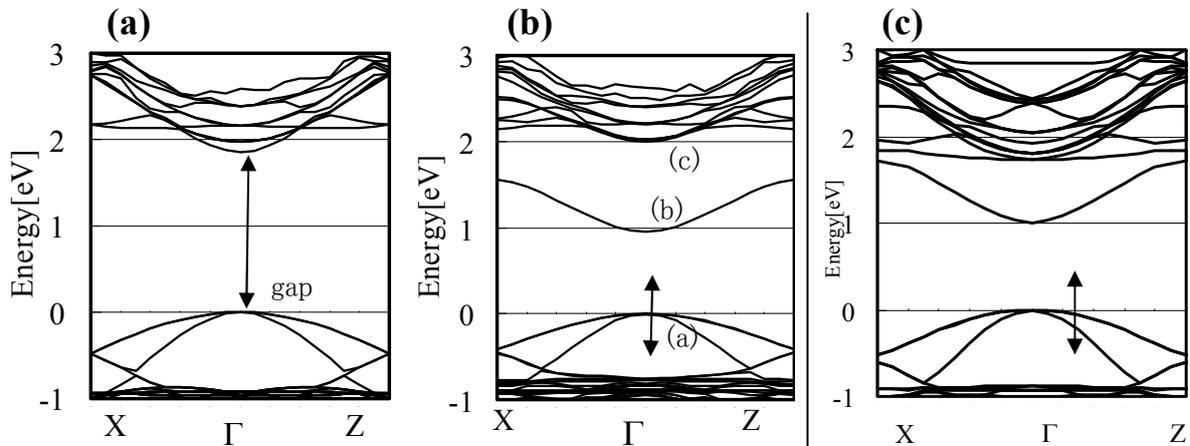


Fig.2 Calculated band structures of O-doped ZnTe The bands below 0.0 eV are valence bands. (a) shows band structures of Bulk (reference). (b) shows band structures of O-Dope. And (c) shows band structure of N-doped GaP(III-V).

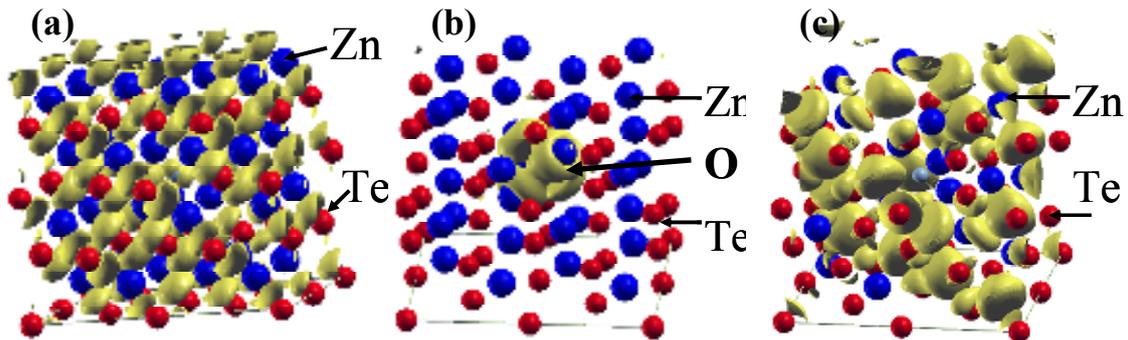


Fig.3. Calculated wavefunctions of Γ -point states of O-doped ZnTe, (a) a, (b) b, and (c) c states shown in Fig. 3(b). a is a valence-band state of ZnTe, c is a conduction-band state of ZnTe, while b is a localise O-3s orbital state.

3-2. ZnSe の酸素ドーピングの結果

ZnSe のバルクと酸素ドーピングしたバンド図を Fig.4(a, b)それぞれに示す。酸素ドーピングした伝導帯ではエネルギー順位の低下が確認できる。次に Γ 点での波動関数を Fig 5 で示す。伝導帯下端では中央の酸素原子周りから周囲の Zn 原子まで電子が存在することが確認できる。これは ZnSe のバルクの軌道と酸素原子の 3s 軌道が混在する Hybrid モードであることを示している。比較のため Fig4.(c)に III-V 族化合物半導体で直接遷移型の InP の窒素ドーピングの結果を示す。伝導帯のエネルギー順位が低下しており、波動関数は窒素原子から In 原子まで広がる Hybrid モードである。また ZnS の計算結果も ZnSe と同じであることを確認した。

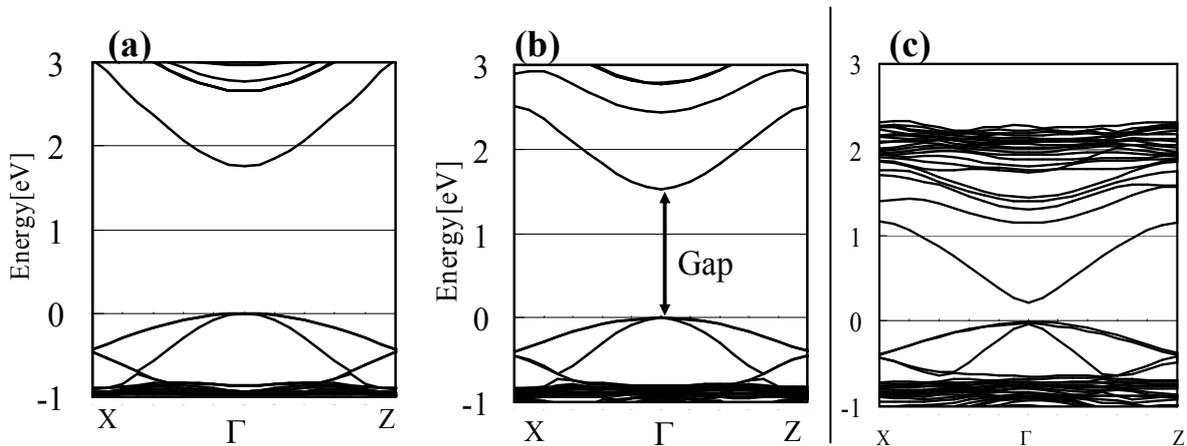


Fig.4 Calculated band structures of O-doped ZnSe The bands below 0.0 eV are valence bands. (a) shows band structures of Bulk (reference). (b) shows band structures of O-Dope. And (c) shows band structure of N-doped InP(III-V).

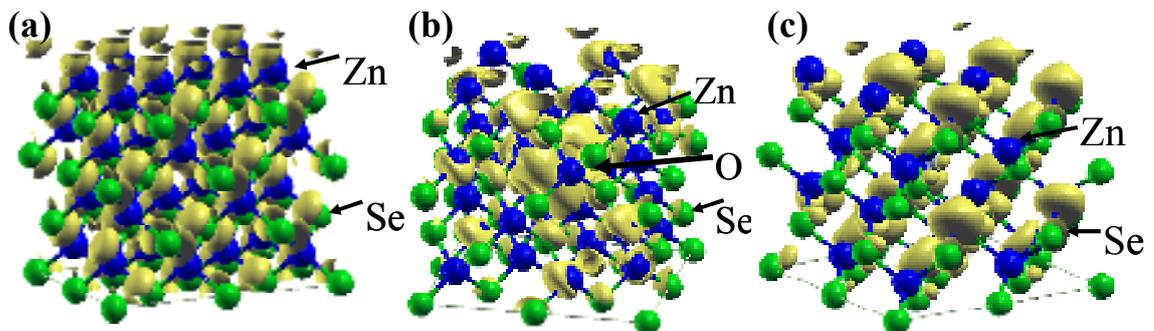


Fig.5 Calculated wavefunctions of Γ -point states of O-doped ZnSe, (a) a, (b) b, and (c) c states shown in Fig. 4(b). a is a valence-band state of ZnSe, while b and c are hybridized conduction-band states between O and Zn.

4. 考察

酸素ドーピングによるリダクションの形式の違いを解析するため ZnS、ZnSe、ZnTe のバンド構造の比較を行った[10]。Fig.7 は各々の価電子帯と伝導帯のエネルギー準位と、酸素の 3s 軌道の順位を比較した模式図である。ここで ZnS、ZnSe は酸素のエネルギー準位が伝導帯に重なるため、波動関数が混在した Hybrid モードとなり、その結果伝導帯のエネルギー準位を下げる。これに対し ZnTe では価電子帯、伝導帯共にエネルギー準位が上昇しているため、酸素準位はバンドギャップ内に局在する。その結果、酸素の 3s 軌道に局在する構造をとることが可能となると考えられる。

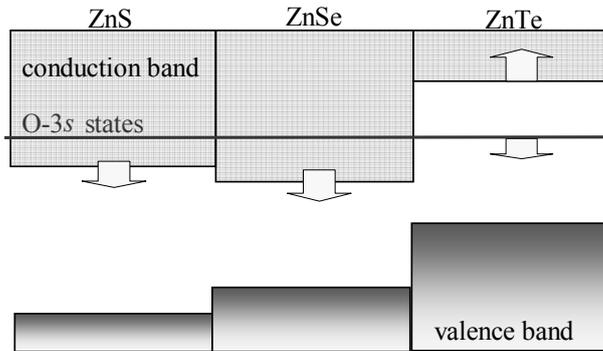


Fig.7. Schematic views of O-doped II-VI compounds.[10]

O-doping induces two types of band-gap reduction;

(1) ZnS and ZnSe : the conduction band lowers its energy reflecting the hybridization with O-3s state.

(2) ZnTe : Localized O-state appears within the band gap and the conduction band

5. まとめ

酸素をドーピングした II-VI 族化合物半導体の電子状態を第一原理計算を用いて解析を行った。その結果、バンドギャップのリダクションには2種類のタイプが存在することが分かった。ZnTe ではバンドギャップ内に酸素原子に局在した順位が現れる。この構造は間接遷移型の GaP と同じである。また、酸素原子が伝導帯の下端を上昇する効果も確認でき、これらは mid-gap-band を形成するので太陽電池の材料として期待できる。

次に ZnS や ZnSe では伝導帯が下降する Hybrid 構造を示すことが確認でき、直接遷移型の InP や GaAs と同様の構造である。これは伝導帯に酸素の 3s 軌道の順位が重なるためである。これらのバンド構造が分類できる理由はそれぞれの価電子帯のエネルギー準位の違いによって説明できることが分かった。この分類方法は II-VI 族化合物半導体特有のものである。

今後は酸素ドーピングによる光学特性の解析やペアドーピングによる酸素原子間の相関がバンド構造の及ぼす影響についての解析を進めていきたい。

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

References

- [1] P.R.C.Kent, A.Zunger, Phys.Rev.B 64, 115208 (2001).
- [2] S. V. Dudiy, Alex Zunger, Phys.Rev.B 70, 161304 (2004).
- [3] M.Ishikawa et al, Phys.St.Solidi C8, 352 (2011).
- [4] K.M.Yu et al., Phys.Rev.Lett. 91 246403 (2003).
- [5] T. Tanaka et al. Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 082304
- [6] Sang Woo Pak et al. Jpn. J. Appl. Phys. 51(2012) 01AD04
- [7] Z.T. Kang et al. Journal of Luminescence 117 (2006) 156
- [8] Yun Ho CHO et al, Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, Supplement 5, 534 (June 2008)
- [9] V. V. Blinov et al, Inorganic Materials, Vol. 37, No.12, (2001)1228
- [10] T.Nakayama .Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L 211

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

Chemical composition and electrical properties of

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

高知工科大環境理工 °前田 敏彦, 田代 大陸, 春田 正和, 堀井 滋

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

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

【はじめに】

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

【実験方法】

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

【結果と考察】

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

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

(参考文献)

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

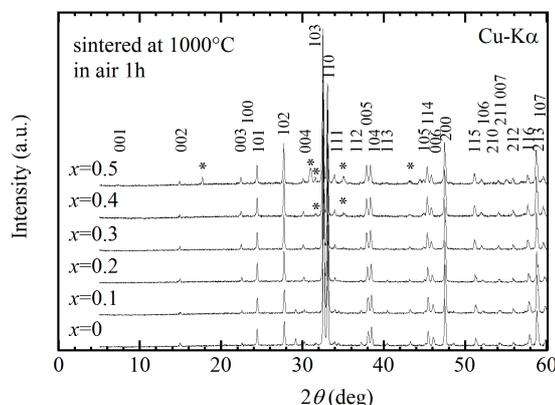


Fig. 1. Powder XRD patterns for samples of $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Ni}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($x=0\sim 0.5$).

歪環境下における Ni シリサイドの相図

Phase diagram of Nickel silicide in strain field

飯塚将太, 中山隆史

千葉大学 理学研究科

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

E-mail: iizuka@chiba-u.jp

1、背景・目的

ナノ構造のデバイスではヘテロ界面から巨大な歪場が発生し、通常の成長では存在できない結晶相が現れることがある。最近、東工大の岩井・角嶋グループでは、Si ナノワイヤーに Ni シリサイド電極を形成した場合、同条件で平坦な Si 基板上にシリサイドを形成する時には現れない組成のシリサイドが成長することを見出した [1]。その原因として、ワイヤーを囲む SiO₂ 酸化膜から大きな歪場を受けていることや、ワイヤー断面積の小ささに起因して成長過程に変化が起こることなどが考えられる。しかし、未だその起源は明らかでない。そこで本研究では、熱平衡時の自由エネルギーの観点から、歪場が Ni シリサイドの組成相図に与える効果とその原因を数値計算により検討した。

2、計算方法

数値計算には密度汎関数法に基づく第一原理計算を用いた。本研究では、Ni シリサイド Ni_xSi_yのうち、fig.1 に示す、組成比が x:y=3:1、2:1、1:1、1:2 の 4 つの相を考慮した [2]。歪場としては、

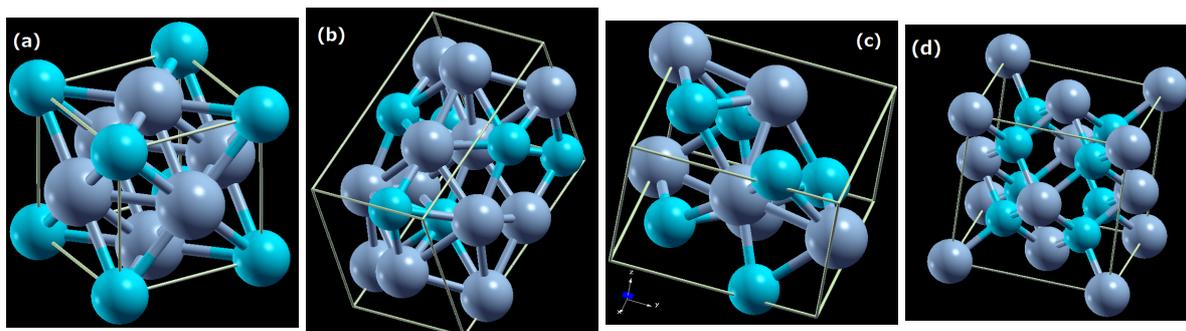


fig.1 Crystal structure of Ni silicides. (a)Ni₃Si (cubic AuCu₃-type), (b)Ni₂Si (orth. Co₂Si-type), (c)NiSi (orth. MnP-type), and (d)NiSi₂ (cubic CaF₂-type) structures.

シリサイドは歪んだ Si と格子整合して界面を形成していると仮定し、2 軸性の伸長及び圧縮歪の両方を考える。 $x : y = 3 : 1$ 、 $1 : 1$ は (001) 面、 $x : y = 2 : 1$ は (010) または (111) 面、 $x : y = 1 : 2$ は (111) 面で Si に接しているとする。Si 基板の格子定数が-5%、-3%、+3%、+5% 歪んだ環境の下でさまざまな組成のシリサイドの最安定構造を決定し、その時の全エネルギーを使って、相図を、Si と Ni の供給量、すなわち化学ポテンシャルの関数として求める。

3、Free standing な場合の相図

まず、歪のないとき (free standing な場合) の相図を fig.2 に示す。図中央、青い破線で囲まれた

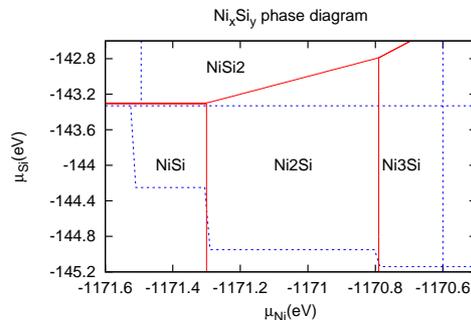


fig.2 歪がないときの Ni_xSi_y の相図.

部分が、各相が Si と Ni に相分離せずに安定に存在できる領域であり、赤い実線は各組成相の相境界を表す。1:2 の相は、存在が可能な領域の境界に位置しているが、第一原理計算による様々な誤差は 0.1eV 程度は存在すること、実験では 2:1 の相は現実に存在することを考えると、 μ_{Si} の上限線は実際はもう少し上にあると考えられる。この図から、その他の相に関しては、Si と Ni の供給量に応じて安定に存在できることがわかる。また、電荷分布とバンド構造解析から、各相は金属結合、共有結合を併せ持ち、結晶を作っていることがわかる。

4、歪環境下での結果

次に、Free standing な Ni シリサイドに圧縮、または伸長歪を与え、1 原子あたりの全エネルギーを計算したものが fig.3 である。横軸は歪の割合、縦軸は Free standing なシリサイドからのエネルギー変化である。相境界は、2 相の全エネルギーのどちらが安定かによって決まる。例えば 1:1 と 1:2 の全エネルギーは、圧縮、伸長歪のいずれの環境下でも 1:2 の方が高いので、Free standing の場合の相境界線は歪環境下では上方に移動することがわかる。つまり、歪が大きくなると 1:2 の相は存在しにくくなる。この原因は、1:2 の相は対称性の高い構造を持つために、1:1 と比べると歪に対して固いためだと考えられる。

また、全エネルギーを成分に分けて検討したものが fig.4、5、6、7、8 である。全ての相に共通して、圧縮歪では主に電子の運動エネルギーと、引力である電子-イオン間相互作用エネルギーが損をし、伸長歪では主に、斥力であるイオン間相互作用エネルギーが損をすることがわかった。各相の体積は、圧縮歪では増加、伸長歪では減少しているため、この原因は歪による体積変化によるものと考えられる。

歪環境下での全エネルギーをもとに作成した相図を、free standing な場合の相図と共に fig.9、10、11 に示す。その結果、伸長歪では 1:1 及び 3:1 が存在しやすくなり、圧縮歪では 2:1 が存在しやすくなることがわかる。

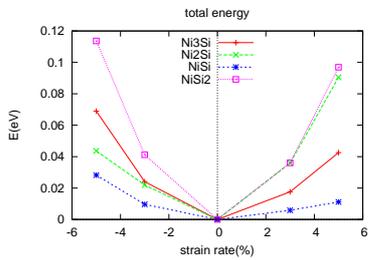


fig.3 歪環境下における Ni_xSi_y の全エネルギー

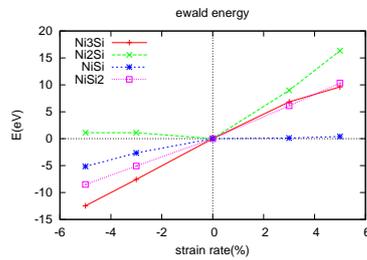


fig.4 歪環境下における Ni_xSi_y のエwaldエネルギー

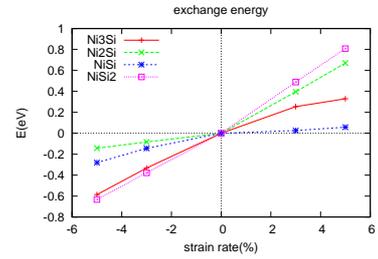


fig.5 歪環境下における Ni_xSi_y の交換・相関エネルギー

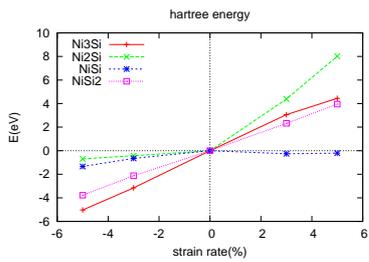


fig.6 歪環境下における Ni_xSi_y のハートリーエネルギー

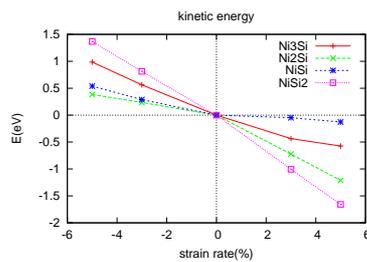


fig.7 歪環境下における Ni_xSi_y の運動エネルギー

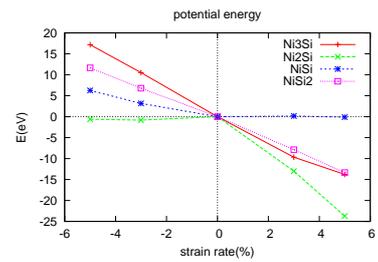


fig.8 歪環境下における Ni_xSi_y のポテンシャルエネルギー

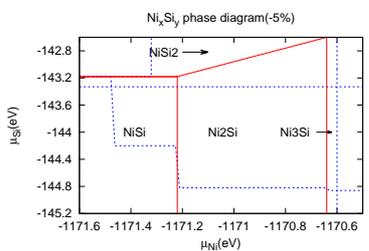


fig.9 圧縮環境下における Ni_xSi_y の相図

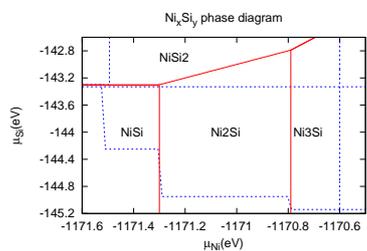


fig.10 歪がないときの Ni_xSi_y の相図.

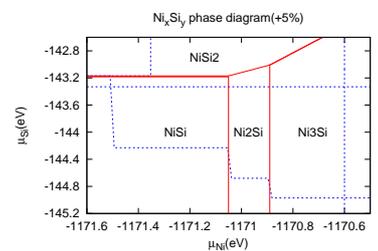


fig.11 伸長環境下における Ni_xSi_y の相図

5、まとめ

2次元の歪環境下で Ni シリサイドの最安定構造を決定した。エネルギーを分析したところ、特に 1:2 の相は歪によるエネルギー損失は他の相に比べて大きく、歪環境下では安定に存在できないことがわかった。また、相図を作成した結果、伸長歪では 3:1 及び 1:1 の相が存在しやすくなること、逆に圧縮歪では 2:1 の相が存在しやすくなることが分かった。

参考文献

[1]H.Arai, Master Thesis, Tokyo Institute of Technology,(2010).

[2]LANDOLT-BORNSTEIN New Series Group IV Physical Chemistry Vol.5-I